

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 3

1898



Cpm 9

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

EINUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.
(1898)

BAND III



Protokoll der Sitzung vom 24. October	Seite 2545.
» » » » 14. November	» 2759.
» » » » 28. »	» 2947.
» » » » 12. December	» 3107.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1899.

ANNULÉ



Sitzung vom 10. October 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass das auswärtige Mitglied der Gesellschaft,

HENRY TRIMBLE,

Professor der analytischen Chemie am Philadelphia College of Pharmacy, am 24. August d. J. zu Philadelphia verstorben sei.

Ferner seien seit der letzten Gesellschaftssitzung mehrere, unserer Gesellschaft nicht angehörende, hervorragende Fachgenossen verschieden.

Am 29. Juli d. J. starb:

JOHN ALEXANDER REINA NEWLANDS,

dessen »Gesetz der Octaven« ein Vorläufer des periodischen Gesetzes von Mendelejeff und Lothar Meyer ist. Freilich fand das Erstere wegen seiner noch zu geringen Vertiefung und wohl auch seiner mystischen Einkleidung zur Zeit seiner Aufstellung keinerlei Beachtung und wurde erst, nachdem Mendelejeff sein System ganz unabhängig in der bekannten bahnbrechenden Weise entwickelt hatte, wieder an das Tageslicht gezogen.

Am 31. Juli ist zu s'Gravenhage der holländische Chemiker

JOHAN ELIZA DE VRY

hochbetagt gestorben. Er ist durch seine Verdienste um die Kenntniss der Chinaalkaloide, und namentlich um die Cultur des Chinabaums in Java bekannt.

Am 25. September verschied der frühere Director der Bergakademie zu Freiberg,

HIERONYMUS THEODOR RICHTER,

welcher 1863 gemeinsam mit Reich das Indium entdeckte.

Die Versammlung erhebt sich, um die Verstorbenen zu ehren.

Der Vorsitzende erwähnt ferner die Gedächtnisfeier, welche zum 50-jährigen Todestag Johann Jacob Berzelius' von gelehrten Körperschaften Schweden's vor wenigen Tagen veranstaltet worden ist, und zu der einen Vertreter abzuordnen auch unsere Gesellschaft eingeladen worden war. Unser Ehrenmitglied, Hr. van't Hoff, habe diese Vertretung übernommen; in einem Telegramm sei ferner der Bewunderung, welche die Deutsche chemische Gesellschaft den unsterblichen Verdiensten des grossen schwedischen Forschers zollt, Ausdruck verliehen worden.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende, auswärtige Mitglied, Hrn. Geheimerath Prof. Dr. A. Ladenburg, und heisst Hrn. Prof. Dr. E. Buchner, welcher zum ersten Mal als einheimisches Mitglied zugegen ist, willkommen.

Der General-Secretär verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 9. October.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Burrows, H., Heidelberg;	
Uhlenhuth, Dr. R.,	
Kugel, Dr. M.,	} Halle a. S.;
May, Alfred,	
v. Schilling, Freiherr R.,	
Mentzel, Kurt,	
Schmidt, Otto, Köln;	
Tschirner, Fred, Zürich;	
Meihuizen, S. H., Veendam;	
Marcuse, A., Zürich;	
Hoheneuser, W., Charlottenburg;	
Ohligmacher, C.,	} Göttingen;
Meyer, Heinn.,	
Frölich, Julius,	
Jänecke, Ernst, Berlin;	
Meslans, Dr. M., Nancy;	
Şumuleanu, C., Charlottenburg;	
Crofts, J. M., Cambridge;	
Grassi-Cristaldi, Prof. Dr. G., Catania.	

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHra.:

Sturm, Fr., Bahnhofstr. 6, Breslau (durch F. Ahrens und J. Rawitzer),

Andreocci, Prof. Dr. A., Universität, Catania (durch C. Graebe und A. Pietet);

Jenny, August, } Chemie-Schule, Mülhausen i. E. (durch
Leontjeff, Jacob, } E. Noelting und H. Rupe),

Stoll, Prof. Dr., Director des pomolog. Instituts, Proskau
(durch H. Landolt und W. Marckwald);

Wiegand, Otto, Hunnen-
str. 23,

Lach, Theodor, Lange-
führstr. 55 I,

Hellbom, Fil. Lic. Otto, Assistent an
d. Techn. Hochschule Örebro, Schweden

Jessel, Henry, Klopstockstr. 11, Ber-
lin NW.

Flebbe, Dr. Julius, Leon (Mex.,
U. S. A.)

Goldsmith, J. N., The British Xylo-
nite Co., Manninghee (Essex)

Adamiantz, S., Oranienburgerstr. 40/41,
II, Berlin

Noenen, Dr. F. van, Münster i. W. (durch J. Benack und
F. Klingemann);

Milanescu, Dr., Lom (Bulgarien) (durch C. Willgerodt
und P. Jacobson);

Abel, Dr. Julius, Gartenstr. 24, Ludwigshafen a. Rh.
(durch W. Behaghel und C. Schwalbe);

Fahrenhorst, Joh., Langeführstr. 16, Greifswald (durch
Th. Posner und P. Jacobson);

Friedmann, Ernst, Haydn-
str. 3 II,

Mühle, Paul, Thalstr. 21 II,

Gentsch, Dr. Curt, Rheinstr., Biebrich (durch. Eug.
Fischer und W. F. Kalle);

Shoemaker, Harry J., 4205 Mason Ave., Jacoma (Wash-
ington, U. S. A.) (durch G. M. Richardson und J. M.
Stillman).

Der Vorsitzende:

C. Liebermann.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
 vom 9. October 1898.

Anwesend die Herren Vorstandsmitglieder: C. Liebermann, Th. Diehl, E. Fischer, S. Gabriel, J. F. Holtz, E. Jacobsen, G. Kraemer, C. Scheibler, C. Schotten, F. Tiemann, H. Wichelhaus, O. N. Witt, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

Auszug aus No. 38. Der Vorstand nimmt Kenntniss davon, dass das Hofmannhaus-Curatorium Hrn. Baurath O. March als Architekten für die Errichtung des Hofmannhauses gewonnen hat, und erklärt sich im Allgemeinen mit dem von Hrn. March eingereichten Bauplan einverstanden.

Auszug aus No. 39. Der Vorstand nimmt Kenntniss davon, dass Hr. J. H. van't Hoff, der Bitte des Präsidiums folgend, als Vertreter der Deutschen chemischen Gesellschaft an der am 7. October in Stockholm veranstalteten Berzelius-Gedächtnissfeier theilgenommen hat.

41. Von dem »geschäftsführenden Ausschuss zur Errichtung eines Erzstandbildes für August Kekulé« liegt eine Einladung an den Vorstand vor, einen Vertrauensmann abzuordnen, welcher an den künftigen Berathungen und Beschlüssen des Ausschusses theilnimmt. Der Vorstand wählt als Vertreter Hrn. H. Wichelhaus.

43. Der Vorstand beschliesst, einer an ihn ergangenen Aufforderung entsprechend, für die Gründung einer Kaiser Wilhelm-Bibliothek in Posen ein Exemplar der Jahrgänge 21—30 der »Berichte« und der General-Register I, II und III angebunden zur Verfügung zu stellen.

45. Der Vorstand beschliesst, dass der bisherige Preis des Abonnements auf das »Centralblatt« auch für das Jahr 1899 beibehalten werden soll.

Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:
 F. Tiemann.

Mittheilungen.

396. L. Geret und M. Hahn: Weitere Mittheilungen über das im Hefepresssaft enthaltene proteolytische Enzym.

(Eingegangen am 15. August.)

Das proteolytische Enzym des Hefepresssaftes¹⁾ hat sich in weiteren Versuchen als ein sehr wirksames Ferment erwiesen. Nicht nur, dass es, wie früher dargelegt wurde, in 6—8 Tagen das coagulirbare Eiweiss des Hefepresssaftes selbst zersetzt, auch weitere Mengen zugesetzter verschiedener Eiweisskörper werden zerlegt. So wurde in einem Versuche zu 10 ccm frischem Hefepresssaft noch coagulirtes Eiweiss aus dem gleichen Presssaft gegeben und auch dieses in 12 Tagen fast vollständig zerlegt²⁾.

Tabelle I.

	Coagulat vor der Verdauung	Coagulat nach 12-tägiger Verdauung
10 ccm Presssaft + Coagulat aus 20 ccm Presssaft	18 pCt.	1.45 pCt.
10 ccm Presssaft + 1 g trockenem Coagulat	16 »	1.40 »

Zugesetzte Fibrinflocken werden von dem Presssaft fast völlig gelöst und ebenso Eieralbuminlösung zerlegt. Zu 20 ccm Presssaft mit 5.2 pCt. Coagulat wurden 20 ccm Eieralbuminlösung, die 3.5 pCt. coagulirbares Eiweiss enthielt, gegeben, sodass die Menge des Coagulates in der Mischung im Ganzen 4.35 pCt. betrug. Nach 3 Tagen wurden nur noch 2.2 pCt. Coagulat, nach 6 Tagen nur noch 1.38 pCt. gefunden. Da die Menge des coagulirbaren Hefeeiweisses nur 2.6 pCt. betrug, aber im Ganzen 2.97 pCt. verdaut waren, muss 0.37 pCt. Eiereiweiss zerlegt worden sein, oder 21 pCt. der zugesetzten Eiweissmenge. Schon in der ersten Mittheilung war darauf hingewiesen worden, dass Albumosen während des ganzen Spaltungsprocesses nur vorübergehend auftreten und echtes Pepton gar nicht nachzuweisen ist. Wenn man nach einstündiger Digestion den Presssaft coagulirt, so sind im Filtrate bereits Leucin und Tyrosin mikro-

¹⁾ Diese Berichte 31, 200 ff.

²⁾ Selbstverständlich wurden auch sämtliche in dieser Arbeit angeführten Versuche unter aseptischen bezw. antiseptischen Cautelen ausgeführt.

skopisch nachweisbar, dagegen kein echtes Pepton und nur Spuren von Albumosen. In Uebereinstimmung mit dieser schnellen und tiefgreifenden Spaltung steht das Auftreten der Tryptophanreaction (mit Chlor- bzw. Brom-Wasser), die im frischen Presssaft negativ ausfällt, dagegen im digerirten Hefeplasmin schon nach 14 Stunden sehr deutlich erhalten werden kann, ebenso in 6 und 9 Wochen alten Proben. Setzte man dem Hefeplasmin Pepton (puriss. Grübler) oder Albumose (aus Fibrin dargestellt) zu, im Verhältniss von 2 pCt., so verschwand die anfangs stark vorhandene Biuretreaction nach 3 Tagen völlig.

Um von der Vertheilung des Stickstoffs auf die verschiedenen Producte der Verdauung eine Vorstellung zu gewinnen, wurde die Fällung mit Phosphorwolframsäure angewandt: Durch die Phosphorwolframsäure werden bekanntlich die stickstoffhaltigen Basen gefällt, die Amidosäuren dagegen nicht. 50 ccm Presssaft wurden, mit Wasser verdünnt, coagulirt und die Mischung zu 250 ccm aufgefüllt. Vom Filtrate wurden 50 ccm zur directen Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl verwandt, 50 ccm dagegen mit einem Ueberschuss von Phosphorwolframsäure, die mit Schwefelsäure versetzt war, gefällt. Nach 20 Stunden wurde abfiltrirt, der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und sodann zur Stickstoffbestimmung gleichfalls nach Kjeldahl verbrannt. Der Niederschlag enthielt die stickstoffhaltigen Basen, die Differenz zwischen dem Stickstoffgehalt des Gesamtfiltrates und demjenigen des Niederschlages ist auf die Amidosäuren zu beziehen.

Tabelle II.

Gesamnit-N = 1.308 pCt. des Presssaftes.

Datum	Filtrat-N		P Wo-Fällung = Basen-N		Differenz = Säuren-N	
	pCt. des Saftes	pCt. des Gesamt-N	pCt. des Saftes	pCt. des Filtrat-N	pCt. des Saftes	pCt. des Filtrat-N
7./3.	0.434	33.3	0.141	32.4	0.293	67.6
8./3.	1.117	85.8	0.447	40.0	0.670	60.0
9./3.	1.202	99.2	0.473	36.3	0.819	63.7
10./3.	1.304	100	0.451	34.6	0.853	65.4
21./3.	1.302	100	0.433	33.2	0.869	66.5
22./4.	1.300	100	0.341	26.2	0.959	73.8

Bemerkenswerth ist in dieser Tabelle, dass anfänglich die Menge der stickstoffhaltigen Basen ansteigt, später aber wieder sinkt und schliesslich nach zwei Wochen das Verhältniss des Amidosäuren-Stickstoffs zum Basenstickstoff das gleiche ist, wie zu Beginn des Versuches. Für diese Erscheinung kann das Verhalten der Xanthinkörper nicht zur Erklärung herangezogen werden: denn ihre Menge ist zu gering, um den Gesamtwertb des in den Basen enthaltenen

Stickstoffs wesentlich zu beeinflussen, und der Xanthinwerth bleibt auch, wie die weiter unten folgenden Versuche zeigen, nach längerer Digestion constant.

Vor Kurzem hat H. Will¹⁾ auf Grund eingehender Versuche die Behauptung aufgestellt, dass die Proteolyse der lebenden Hefezellen neben dem Mangel an gelöster Nahrung überhaupt, speciell auch an stickstoffhaltiger, durch den Sauerstoffmangel begünstigt werde. Es erschien unter diesen Umständen nothwendig, auch den Einfluss der Luft auf die Proteolyse festzustellen, um zu erfahren, ob ein reichlicher Luftzutritt die Thätigkeit des Fermentes hindernd beeinflusst. Es wurden im Allgemeinen drei Proben angesetzt: die eine wurde ohne Gasdurchleitung bei 37° digerirt (Controlle); durch die zweite wurde während der Digestion bei gleicher Temperatur Luft geleitet, durch die dritte Wasserstoff. Die Menge der durchgeleiteten Gase war annähernd gleich: Bei Versuch I betrug sie 12 Liter auf 12 Stunden vertheilt, bei Versuch III wurden 20 Liter in der ersten Stunde und 20 Liter auf die folgenden 23 Stunden vertheilt, durchgeleitet.

Tabelle III.

Versuch I (Coagulat in Procenten des Presssaftes).

Probe	frisch	nach 12-stündiger Digestion
1. Controlle	5.2	2.77
2. bei Luftdurchleitung	5.2	2.03
3. bei Wasserstoffdurchleitung	5.2	2.44

Versuch II.

1. mit Luftdurchleitung nach 21 Stunden 0.55 pCt. Coagulat.
2. » Wasserstoffdurchleitung » 21 » 0.87 » »

Versuch III (Coagulat in Procenten des Presssaftes).

Probe	frisch	nach 24-stündiger Digestion
1. Controlle	7.05	1.175
2. mit Luftdurchleitung	7.05	1.915
3. mit Wasserstoffdurchleitung	7.05	2.435

Wie ersichtlich, hat der Sauerstoffzutritt eher fördernd auf den Ablauf der Proteolyse eingewirkt: Das Coagulat ist nach 12—24 Stunden in den mit Luft behandelten Proben immer geringer, als in den mit Wasserstoff behandelten, in einem Falle, wo allerdings die Temperatur um einige Grade höher gestiegen war, auch geringer, als

¹⁾ Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 21 (1898).

in der Controllprobe. Demnach ist also jedenfalls für das einmal vorhandene Ferment die Einwirkung des Sauerstoffs belanglos. Die Will'sche Hypothese bezieht sich aber auf die Hefezelle selbst, und es ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass die Hefe bei reichlichem Luftzutritt weniger oder gar kein verdauendes Ferment bildet. Einen Hinweis darauf gab das Resultat eines Versuches, der mit Presssaft aus Hefereincultur angestellt wurde: hier war nach 48-stündiger Digestion die Menge des Coagulats von 2.81 pCt. nur auf 1.93 pCt. gesunken, also die Proteolyse nicht so ausgesprochen, wie bei dem Presssaft aus gewöhnlicher untergähriger Hefe. Man könnte aber auch annehmen, dass bei Sauerstoffmangel einzelne, wenn auch durchaus nicht alle, Hefezellen zu Grunde gehen, welche bei ihrem Absterben das proteolytische Ferment aussondern und so die umgebende Gelatine verflüssigen. Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der Xanthinkörper im frischen und verdauten Presssaft. Schon Salkowski hatte die Beobachtung gemacht, dass sich die Xanthinkörper in den Filtraten solcher Hefe, die vor der Digestion sterilisirt war und nachher mit Chloroformwasser längere Zeit digerirt wurde, nicht direct mit ammoniakalischer Silberlösung fällen liessen, während in denjenigen Hefeproben, die zuerst mit Chloroformwasser längere Zeit digerirt und dann erst gekocht wurden, die Xanthinkörper manifest, d. h. direct durch Silberlösung fällbar waren. In den sofort sterilisirten Proben konnten aber die Xanthinkörper der Silberfällung zugänglich gemacht werden, wenn die Lösung mit 1 pCt. Schwefelsäure 1 Stunde lang gekocht wurde. Sie waren also, wie Salkowski sagt, in latenter Form vorhanden. Ein ähnliches Verhalten zeigten die Xanthinkörper im verdauten Presssaft. Zum Nachweise und zur Bestimmung wurden 40 ccm Presssaft coagulirt und auf 100 ccm aufgefüllt. Davon wurden 50 ccm mit Ammoniak versetzt, der Niederschlag nach 24 Stunden abfiltrirt und das Filtrat mit 3 proc. ammoniakalischer Silberlösung im Ueberschusse versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak gewaschen, getrocknet, verascht und in Salpetersäure gelöst. Der Silbergehalt dieser Lösung wurde durch Titration mit Rhodanammoniumlösung ermittelt und auf Hypoxanthin berechnet. Verfährt man mit dem frischen Presssaft in dieser Weise, so erhält man gar keinen Silberniederschlag und auch nach dem Kochen mit Schwefelsäure treten nur Spuren eines Silberniederschlages auf. Aber auch der längere Zeit mit Chloroform digerirte, also verdaute Presssaft giebt, direct mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, keinen wägbaren Niederschlag, sondern erst nach dem Kochen mit Schwefelsäure. Der Niederschlag variirt in seiner Quantität und entspricht 30—60 mg Hypoxanthin pro 100 ccm. So wurden in einem 11 Tage lang digerirten Presssaft 56 mg pro 100 ccm Presssaft ermittelt, in einem

3 Wochen alten 63 mg, in einem 6 Wochen alten 40 g. Sehr auffallend war es daher, als in einer Probe des Presssaftes schon nach 1-tägiger Digestion 41 mg Hypoxanthin pro 100 ccm direct, ohne Kochen mit Schwefelsäure, fällbar waren.

Tabelle IV.

Zeit der Digestion	mg Hypoxanthin pro 100 ccm
1 Tag	0.0414
3 Tage	0.0728
7 Tage	0.0675
5 Wochen	0.1092

Es hatte dieser Presssaft eine starke Selbstgärung gezeigt. Von der Annahme ausgehend, dass hier weniger der chemische Einfluss der Gärung oder der entstandenen Kohlensäure, als vielmehr die mechanische Wirkung der aufsteigenden Gasblasen in Betracht kommen könne, haben wir Luft und Wasserstoff 24 Stunden durch 2 Proben geleitet und sie dann, als die Xanthinreaction noch negativ ausfiel, 14 Tage lang bei 37° digerirt, während eine dritte Probe zunächst 14 Tage lang bei 37° digerirt und dann erst mit Luft bezw. Wasserstoff behandelt wurde; jede der Proben, auch die Controlle, wurde ausserdem zur Hälfte vor der Fällung mit 1 proc. Schwefelsäure gekocht.

Der Versuch ergab pro 100 ccm Presssaft folgende Mengen in mg Hypoxanthin, wobei die Resultate unter A durch directe Fällung, die unter B nach vorausgehendem Kochen mit Schwefelsäure erhalten waren:

Tabelle V.

	frisch		nach 24 Stunden		nach 14 Tagen	
	A	B	A	B	A	B
1. mit Luftdurchleitung	—	—	Spuren	Spuren	99	100
2. mit Wasserstoffdurchleitung	—	—	Spuren	Spuren	93	89
3. Controlle	—	—	—	—	30	96
4. Controlle mit nachträglicher Luftdurchleitung	—	—	—	—	30	96
5. Controlle mit nachträglicher Wasserstoffdurchleitung	—	—	—	—	26	96

Es ergibt sich also, dass die bei Digestion vorangehende Luft- und Wasserstoff-Durchleitung nicht vollkommen wie die Gärung gewirkt hat, da nach 24 Stunden noch keine wägbaren Hypoxanthinmengen vorhanden waren, dass sie aber den Process der Hypoxanthinabspaltung doch begünstigt haben muss, da nach 14 Tagen direct grosse Mengen von Hypoxanthinsilber fällbar waren. Die in der Controllprobe der Digestion erst folgende Luft- bzw. Wasserstoff-Durchleitung vermehrt die Menge der Xanthinkörper nicht mehr, erst nach dem Kochen mit Schwefelsäure gelingt es auch in diesen Proben, grössere Mengen der Xanthinkörper zu fällen. Eine ähnliche Wirkung, wie die Gasdurchleitung scheint auch starkes Schütteln bezüglich der Abspaltung der Xanthinkörper zu haben. Je 40 ccm Hefepresssaft wurden in 2 Röhren gefüllt, die Röhren evacuirt, um den Einfluss der Luft beim Schütteln auszuschliessen und zugeschmolzen. Die eine Röhre wurde bei ca. 15° 12 Stunden geschüttelt, die andere ohne Schütteln als Controlle bei gleicher Temperatur aufbewahrt. Darauf wurden beide 7 Tage bei 37° digerirt.

Tabelle VI.

mg Hypoxanthin in 100 ccm.

	A	B
Geschüttelte Probe	40	99
Controllprobe	—	95

Es lässt sich wohl annehmen, dass bei längerer Dauer des Schüttelns die ganze Menge der Xanthinkörper in den manifesten Zustand (A) übergegangen wäre.

Eine Erklärung dieser Erscheinungen zu geben, ist schwierig. Mit Salkowski könnte man annehmen, dass die Latenz der Xanthinkörper auf der Gegenwart störender Substanzen beruht, die vielleicht unter dem mechanischen Einfluss der Gasdurchleitung den Angriffen des Fermentes eher zugänglich gemacht werden. Auch die andere Annahme von Salkowski, dass zunächst ein Zwischenproduct des Hypoxanthins auftritt, aus welchem erst durch die Säuren das Hypoxanthin abgespalten wird, ist zulässig, wenn sie auch nicht mit allen hier zu Tage tretenden Erscheinungen vereinbar ist.

Schon in der ersten Mittheilung wurde darauf hingewiesen, dass der grösste Theil des organisch gebundenen Phosphors bei der Digestion des Hefepresssaftes schon nach wenigen Stunden in Form von Phosphorsäure abgespalten wird. Bei den folgenden Versuchen wurde die Phosphorsäure nach einem Verfahren bestimmt, das sich

bezüglich der Enteiweissung an die Zuckerbestimmungsmethode angeschlossen, welche F. Schenck für das Blut angegeben hat:

Das einfache Kochen des Presssaftes oder die Fällung mit Alkohol gaben ungenaue Resultate für die Phosphorsäure. Das Schenck'sche Verfahren hat den Vorzug, dass die Entfernung des Eiweisses auf kaltem Wege, d. h. durch Fällung mit Quecksilberchlorid und Salzsäure geschieht und somit eine beim Erhitzen leicht mögliche Abspaltung von Phosphor aus Hefenuclein vermieden wird. 30 ccm Presssaft wurden auf 50 ccm mit Wasser verdünnt, dazu 50 ccm 2-procentige Salzsäure und 50 ccm 5-procentige Quecksilberchloridlösung gegeben. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber, durch Luftinleiten vom Schwefelwasserstoff befreit. 100 ccm des Filtrates wurden mit Ammoniak übersättigt, mit Magnesiainischung die Phosphorsäure gefällt, der Niederschlag in Essigsäure gelöst und mit Uranlösung titirt.

Tabelle VII.

P₂O₅ in Procenten des Presssaftes.

Dauer	P ₂ O ₅ in Procenten des Presssaftes	Dauer	Gesamt-P als P ₂ O ₅ 0.600 ²⁾
frisch	0.040	frisch	0.020
nach 12 Stunden	0.380	nach 1 Std. 10 Min.	0.384
nach 4 Tagen	0.392	bei 39°	
nach 9 Tagen	0.400	nach 9 Tagen	0.506

Dauer	Gesamt-P als P ₂ O ₅ 0.528 ²⁾
frisch	0.024
nach 6 Stunden	0.360
nach 20 Stunden	0.416
nach 2 Tagen	0.412

Schon nach einer Stunde ist also $\frac{2}{3}$ der gesammten Phosphormenge in der Lösung als Phosphorsäure vorhanden. Vollständig wird der organisch gebundene Phosphor, wie es scheint, überhaupt nicht in Phosphorsäure umgewandelt, sondern $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$ bleibt in organischer Bindung.

Mit demselben Verfahren der Enteiweissung wurde auch die Schwefelsäure bestimmt.

¹⁾ Pflüger's Archiv, Bd. 56 und 57.

²⁾ Gesamt-Phosphor durch Veraschen mit Na₂CO₃ und KNO₃ bestimmt.

Tabelle VIII.

SO₂ in Procenten des Presssaftes.

Versuch I.		Versuch II:	
Digestion bei 37°	SO ₂ in Procenten des Presssaftes	Digestion bei 37°	Gesamt-S (0.077 SO ₂) ¹⁾
frisch	0.033	frisch	0.0225
nach 12 Stunden	0.050	nach 24 Stunden	0.0237
nach 2 Tagen	0.056	nach 3 Tagen	0.0267
nach 4 Tagen	0.060	nach 6 Wochen	0.0266
nach 9 Tagen	0.059		

Hiernach steigt die Menge der Schwefelsäure nur unwesentlich an und der organisch gebundene Schwefel geht jedenfalls nur zum kleinen Theil in Schwefelsäure über.

Als diagnostisches Hilfsmittel zur Erkennung von Fermenten war von Schür²⁾ in Bestätigung früherer Versuche Schönbein's angegeben worden, dass Blausäure in Mengen von 1—2‰ eine hemmende Wirkung auf das katalytische Vermögen einiger Fermente ausübt. Dass die proteolytische Wirksamkeit der Fermente einer so starken Beeinflussung durch Blausäure nicht unterliegt, geht schon u. A. aus den Mittheilungen von Vines³⁾ über das proteolytische Enzym von Nepenthes, einer insectenfressenden Pflanze, hervor, das noch in Gegenwart von 1 pCt. Blausäure verdaut. Auch das proteolytische Enzym des Hefepresssaftes wird durch 1 pCt. Blausäure in seiner Wirksamkeit nur geschwächt, aber nicht völlig gehemmt, und selbst diese Schwächung kann auf die Wirkung der Säure zurückgeführt werden. Während in einer Controllprobe ohne Blausäure nach 24-stündiger Digestion von 6.4 pCt. Coagulat nur noch 1.3 pCt. vorhanden waren, sank in einer zweiten Probe mit 1 pCt. Blausäure die Menge des Coagulates immerhin noch auf 2.44 pCt. und in einer dritten Probe, aus welcher die Blausäure durch Erwärmen und Luftdurchleiten völlig entfernt war, auf 1.23 pCt.

Das proteolytische Enzym des Hefepresssaftes kann durch die 8-fache Menge absoluten Alkohols mit dem Eiweiss zusammen ausgefällt werden. Der Alkoholniederschlag löst sich nur zum kleineren Theile wieder in Wasser. Ueberlässt man diese Lösung, die das proteolytische Enzym vollständig enthält, der Selbstverdauung für kürzere Zeit, so liegt die Möglichkeit vor, aus dieser verdauten Lösung noch kleinere Mengen des Fermentes in relativ reinem Zustande

¹⁾ Gesamt-Schwefel durch Veraschen mit Na₂CO₃ und KNO₃ bestimmt.

²⁾ s. u. A. Festschrift, Zürich, Alb. Müller 1891.

³⁾ Annales of botany 1897.

zu isoliren, da sich auch in digerirten Lösungen das Ferment noch 1—2 Wochen erhält.

Die schon in einer früheren Publication von dem Eiken von ups¹⁾ angeführte Thatsache, dass auch die Plasmin anderer Mikroorganismen ein proteolytisches Enzym enthalten, konnte durch quantitative Versuche bestätigt werden. Es wurden drei Bacterienarten gewählt, von denen durch ihr Verhalten in der Cultur die Gegenwart eines proteolytischen Enzyms bisher nicht nachgewiesen werden konnte, und aus Massenculturen derselben ein Presssaft nach der für die Hefe benutzten Methode dargestellt.

Coagulat in Procenten des Presssaftes.

1. Plasmin aus Tuberkelbacillen.

frisch	Digestion bei 37°		
	nach 2 Wochen	nach 4 Wochen	nach 7 Wochen
I. 0.86 pCt.	0.39 pCt.	—	—
II. 0.54 »	—	0.43 pCt.	—
III. 0.95 »	—	—	0.75 pCt.

Bei Versuch III wurde auch der Stickstoff des Filtrates nach dem Coaguliren bestimmt, und vor der Digestion 0.297 pCt. Stickstoff, nach derselben 0.455 pCt. Stickstoff gefunden. Die grössere Abnahme des Coagulats im Versuch I erklärt sich wohl dadurch, dass hier der Presssaft nur durch Papier, nicht durch Kieselguhrkerze filtrirt wurde, während in Versuch II und III die Kieselguhrfiltration die Menge des Enzyms oder derjenigen Stoffe, welche der Enzymwirkung zugänglich sind, verminderte.

2. Plasmin aus Typhusbacillen.

Vor der Digestion bei 37° 0.26 pCt. Coagulat
nach 8 Wochen 0.145 » »

3. Plasmin aus *Sarcina rosea*.

Vor der Digestion bei 37° 1.41 pCt. Coagulat
nach 6 Tagen 1.28 » »
16 » 1.25 » »

Auch in aus Lupinenkeimlingen hergestellten Presssäften konnte ein eiweisslösendes Enzym nachgewiesen werden und ebenso, in Uebereinstimmung mit früheren Versuchen Salkowski's, in einem Presssaft aus Leberzellen. Es scheint also in der That die Verbreitung der proteolytischen Enzyme in thierischen und pflanzlichen

¹⁾ M. Hahn, das proteolytische Enzym des Hefepresssaftes (diese Berichte 31, 200).

Zellen eine bedeutend weitere zu sein, als man bisher angenommen hat, und es bleibt vor allem noch die Frage offen, wie es zu erklären ist, dass von einzelnen Zellen die Enzyme abgesondert werden, während sie von anderen im Innern zurückgehalten und erst nach Zerkümmerung der Zelle dem Nachweise zugänglich werden.

Hygienisches Institut der Universität München.

397. Ossian Aschan: Zur Darstellung der Säureamide¹⁾.

(Eingegangen am 7. October 1898).

Amide organischer Säuren werden bekanntlich 1. entweder durch Destillation der Ammoniumsalze nach Dumas, 2. durch Behandlung der Ester mit Ammoniak (Methode von Liebig), oder 3. durch Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat auf die Säurechloride (Methode von Liebig und Wöhler) dargestellt. Diese Methoden sind indess entweder zeitraubend, oder man erhält nach ihnen schlechte Ausbeuten, wie schon vor geraumer Zeit von kompetenter Seite²⁾ hervorgehoben worden ist. Erfahrungen dieser Art führten Hofmann zur Ausarbeitung seines bekannten Verfahrens zur Darstellung von Fettsäureamiden, welches auf dem Erhitzen der Ammoniumsalze der betreffenden Säuren in zugeschmolzenen Röhren auf 230° beruht. Es giebt allerdings gute Ausbeuten, ist aber für Beschaffung grösserer Mengen recht unbequem.

Vor einiger Zeit mit Versuchen beschäftigt, zu welchen Säureamide als Ausgangsmaterial benutzt wurden, war ich bemüht, ein Verfahren zu ihrer Darstellung von allgemeiner Anwendbarkeit auszuarbeiten, welches bessere Ausbeuten liefert und auch für die Bearbeitung grösserer Mengen geeignet sein würde. Da die Amide öfters gut krystallisirte Verbindungen sind, welche mit Vortheil zur Charakterisirung von flüssigen Säuren angewandt werden können, und ausserdem ein werthvolles Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Körperklassen, wie primärer Amine und Nitrile, liefern, hat eine ergiebige Darstellungsmethode allgemeineres Interesse. Ich erlaube mir deshalb, meine diesbezüglichen Erfahrungen mitzutheilen.

Das Verfahren ist eine Modification der Methode von Liebig und Wöhler, die oben mit 3. bezeichnet wurde. Von derselben sagt Hofmann in der citirten Arbeit: »Handelt es sich darum, eine Säure

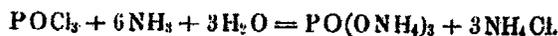
¹⁾ Mitgetheilt auf der 15. nordischen Naturforscherversammlung in Stockholm den 11. Juli 1898.

²⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 15, 1978.

schnell in ihr Amid zu verwandeln, so wird es sich kaum empfehlen, diesen Weg einzuschlagen, da man sie in erster Linie in das entsprechende Chlorid verwandeln muss, eine Operation, die einen Verlust an Zeit und Material bedingt. Indessen wurde dieses Princip schon in demselben Jahre 1882 von Krafft und Stauffer¹⁾ für die Darstellung der Amide einiger höherer Fettsäuren mit Vortheil benutzt, nämlich für Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure. Sie arbeiteten in der Weise, dass die durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf die Säuren erhaltene Mischung von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid in gut gekühlte Ammoniakflüssigkeit eingetröpelt wurde, wobei sich das Amid in fester Form abschied.

Vor einigen Jahren habe ich dasselbe Verfahren zur Bereitung der Amide von Tetra- und Hexa-Hydrobenzoesäure, sowie von einigen Naphtensäuren benutzt²⁾ und gelegentlich, besonders wenn grössere Mengen in Arbeit kamen, in der Weise modificirt, dass die Mischung von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid zur Zerstörung des letzteren zuerst mit Eiswasser umgeschüttelt, das Chlorid in Aether aufgenommen und in die mit Eis und Kochsalz stark gekühlte Ammoniakflüssigkeit eingetröpelt wurde. Dies ist natürlich nur dann möglich, wenn das Chlorid, wie bei den Naphtensäuren, verhältnissmässig schwierig von kaltem Wasser angegriffen wird.

Die ursprüngliche Methode von Krafft und Stauffer hat ihrerseits einen wesentlichen Nachtheil, welcher ihre Anwendung beschränkt. Das Phosphoroxychlorid verwandelt nämlich immer einen Theil des Amides im Entstehungsmomente in das entsprechende Nitril, welches ersterem hartnäckig anhängt und sich nicht ohne beträchtliche Verluste entfernen lässt. Andererseits sind zur Zersetzung der Mischung grosse Mengen von Ammoniakflüssigkeit nöthig. Während 2 Mol. Ammoniak zur Umsetzung des Säurechlorids selbst verbraucht werden, erfordert das gebildete Phosphoroxychlorid nicht weniger als 6 Moleküle desselben:



Wenn das gebildete Amid in kaltem Wasser merklich löslich ist, wie es bei den niedrigeren Homologen der Fettsäurereihe, bei der Tetrahydrobenzoesäure und gewissen Naphtensäuren, der Lauronol-säure etc. der Fall ist, so löst sich ein beträchtlicher Theil des Productes in der nöthigen grossen Wassermenge auf.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1728.

²⁾ Vergl. z. B. Ann. d. Chem. 271, 241, 264, 274. Bei dieser Gelegenheit wurde die Arbeit von Krafft und Stauffer leider nicht citirt, da sie mir völlig unbekannt war.

Diese Nachteile sind bei Befolgung des folgenden Verfahrens veseitigt, welches nicht nur für Fettsäuren, sondern auch für ungesättigte einbasische und für zweibasische Säuren anwendbar ist.

Die Säure wird, statt mit Phosphorpentachlorid, mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid versetzt. Bei einbasischen Säuren tritt die Reaction öfters schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Man erwärmt, um die Einwirkung zu beschleunigen, im Wasserbade oder schwach über freier Flamme. Nach einer Viertelstunde ist die Reaction gewöhnlich zu Ende, was daraus hervorgeht, dass die Menge der als wasserhelle Schicht am Boden des Gefässes abgeschiedenen phosphorigen Säure nicht mehr zunimmt. Das Gefäss wird nun mit Eiswasser einige Minuten abgekühlt, um die phosphorige Säure zähflüssiger zu machen. Das leicht bewegliche Chlorid lässt sich dann leicht durch Decantiren von derselben abcheiden.

Da letzteres nur kleine Mengen von Phosphortrichlorid und möglicherweise Spuren von der Säure enthält, welche beide bei der nachherigen Behandlung mit Ammoniak leicht aufgelöst werden, so hat es keinen Zweck, das rohe Chlorid einer Material und Zeit raubenden Destillation zu unterziehen. Es wird sofort in einen Tropftrichter eingeführt und tropfenweise zu dem mit Eis und Kochsalz gekühlten Ammoniak gegeben, welches als gewöhnliche concentrirte (25–28 procentige) Ammoniakflüssigkeit des Handels zur Verwendung kommt; nur ausnahmsweise wandte ich stärkere Ammoniaklösung versuchsweise an, ohne dass dadurch eine Erhöhung der Ausbeute constatirt werden konnte. Bei in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Amidien empfiehlt es sich, nicht zu wenig von denselben zu nehmen; in jedem Falle muss die Flüssigkeit nach beendigter Einwirkung stark nach Ammoniak riechen. Während des Eintropfens muss die Flüssigkeit gut umgeschüttelt werden. Der Zufluss des Chlorids wird am besten so geregelt, dass keine Salmiaknebel aus dem Gefässe austreten. Mit den unten erwähnten Ausnahmen scheidet sich der ganze oder der grösste Theil des Amides als weisse, krystallinische Fällung aus, die man, besonders wenn zweibasische Amide bereitet werden, noch einige Zeit oder über Nacht in der Kältemischung, der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt, stehen lässt. Gewöhnlich nimmt die ganze Operation bei nicht zu grossen Mengen, inclusive der Umkrystallisation, $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde in Anspruch.

Bei den im Wasser leicht löslichen Amidien, wie bei denen der Essigsäure, Propionsäure und der Buttersäuren, tritt keine feste Abscheidung ein. Die Lösung muss dann verdampft werden, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, da die zugehörigen Amide mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind. Aus dem Rückstande wird das Amid mit absolutem Alkohol von Salmiak getrennt und das Amid

nach Abdestilliren des Lösungsmittels durch Destillation gereinigt. Für die genannten vier Säuren ist das Verfahren zeitraubend, und da auch die Ausbeute wegen unvermeidlicher Verluste in einigen Fällen bis auf 50–60 pCt. sinkt, ist es kaum zu empfehlen; die Methode von Hofmann ist in beiden Fällen vorzuziehen. Bei den höheren Fettsäuren von Isovaleriansäure an und bei allen übrigen untersuchten Säuren wurde das Amid dagegen sogleich als feste Abscheidung erhalten; die Ausbeute steigt bei genauem Arbeiten bis auf 80 pCt. und darüber.

Für Säuren, deren Ammoniumsalze durch Wasser dissociirt werden, empfiehlt es sich, das Rohamid mit 2-procentiger Natronlauge kalt zu verreiben oder beim Umkrystallisiren desselben etwas Alkali hinzu zu setzen, um etwa vorhandene freie Fettsäure aufzulösen.

Bei den ungesättigten Säuren lässt man dagegen die Einwirkung des Phosphorchlorids ohne Erwärmung stattfinden, um einer Addition vorzubeugen.

Auf die zweibasischen Säuren, von denen hier natürlich nur diejenigen in Frage kommen, welche keine inneren Anhydride zu bilden im Stande sind, wirkt das Phosphortrichlorid viel träger ein, als auf die einbasischen. In diesem Falle muss man letzteres in Ueberschuss anwenden, z. B. anderthalbmal bis zweimal so viel, wie berechnet, und die Einwirkung unter Rückfluss auf dem Wasserbade vornehmen, bis nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde keine festen Partikel der Säure mehr vorhanden sind und die phosphorige Säure sich wieder völlig abgeschieden hat. Dann verfährt man wie oben angegeben.

Von den unten beschriebenen Versuchen sind die mit (E. B.) bezeichneten in Gemeinschaft mit Fräulein Stud. Elna Björkman ausgeführt worden.

Experimenteller Theil.

Acetamid. Zu dem Versuche wurde fertiges Acetylchlorid angewandt. 50 g desselben wurden zu 200 g 28-procentiger stark gekühlter Ammoniakflüssigkeit hinzugegeben, diese bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und der Rückstand zweimal mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Nach Abdestilliren des Alkohols stieg das Thermometer rasch über 200°. Das über 205° übergehende feste Destillat wog 24 g. Beim Umdestilliren gingen 20.5 g oberhalb 210° über. Ausbeute ca. 70 pCt.

Propionamid (E. B.). Angewandt 20 g Propionsäure, 14 g (ber. 12.3 g) Phosphorchlorid, 75 g Ammoniaklösung (35 proc.). Die Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, der feste, fast trockne Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und die filtrirte Lösung im Wasserbade eingeeengt. Bei der Destillation gingen 9 g

bei 210—214° über, wovon die grösste Menge bei 213°. Nach dem Trocknen der Krystalle auf Thon blieben 4.5 g des reinen Amids zurück, das bei 79—81° schmolz. Schulze giebt den Sdp. 213° und Schmp. 79° an¹⁾. Ausbeute an destillirtem Product 46 pCt., an ganz reinem 22.8 pCt.

Butyramid. Angewandt 30 g Buttersäure, 17 g Phosphor-trichlorid (ber. Menge 15.8 g), 200 g Ammoniakflüssigkeit (28 proc.). Die Flüssigkeit wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, mit Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung verdampft. Der Rückstand gab beim Destilliren 13.8 g Amid vom Sdp. 212—216°. Ausbeute 47 pCt.

Isobutyramid. Angewandt 15 g Isobuttersäure, 7 g Phosphor-trichlorid (ber. Menge 7.8 g). Behandlung wie bei Buttersäureamid. Ausbeute 6.5 g Amid bei 215—220°, oder 44 pCt. der theoretischen.

Isovaleramid. Angewandt 30 g Isovaleriansäure, 18 g Phosphor-trichlorid, 220 g Ammoniak (von 28 pCt.). Die sogleich abge-schiedenen Krystalle wogen, im Vacuum getrocknet, 15 g und schmolzen bei 126—128°. Sie waren demnach rein, da Hofmann denselben Schmelzpunkt für reines Isovaleramid angiebt²⁾. Die Analyse dieser Fraction ergab:

$C_8H_{11}NO$. Ber. N 13.86. Gef. N 13.43.

Aus der Mutterlauge krystallisirten noch bei gewöhnlicher Tem-peratur 3 g des Amids in grossen, glänzenden Blättern aus, die bei 127—129° schmolzen. Gesamtausbeute 18 g oder 60 pCt.

Isocapronamid. Angewandt 20 g Isocapronsäure (Sdp. 198°), 12 g Phosphorchlorid (ber. 10.2 g), 140 g Ammoniakflüssigkeit (28 proc.). Das Amid fiel als schwach gelbe, krystallinische Fällung aus, die ge-trocknet 12.5 g wog. Ausbeute 62 pCt.

Oenanthamid (E. B.). Angewandt 10 g Oenanthylsäure (aus Oenanthol), 5 g Phosphorchlorid (ber. 3.5 g), 50 g Ammoniakflüssig-keit von 33 pCt. Direct erhalten 3.5 g, nach Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol 8 g. Schmp. 93—94° (nach Mehli³⁾ 94—95°. Ausbeute 80 pCt.

$C_7H_{13}NO$. Ber. C 65.12, H 11.63.
Gef. » 65.51, » 11.77.

Caprylsäureamid (E. B.). Angewandt 12 g Caprylsäure (Kahl-baum), die nicht ganz rein war, 5 g Phosphorchlorid (ber. 3.2 g) und 75 g Ammoniakflüssigkeit (35 proc.). Ausbeute 12 g oder 100 pCt. an roher Substanz, deren Schmp. bei 94° lag. Nach Auskochen mit 2-procentiger Natronlauge und Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 97—98°.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 517.

²⁾ Diese Berichte 15, 983.

³⁾ Ann. d. Chem. 185, 368.

Stearinsäureamid (E. R.). Angewandt 15 g Stearinsäure, 3.5 g Phosphorchlorid (ber. 2.4 g) und 70 g Ammoniak (25 proc.). Ausbeute, nach Auskochen mit 2-procentiger Natronlauge und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, unter Zusatz von Wasser, 13 g, oder 87 pCt. der theoretischen.¹

Undecylensäureamid (E. B.). Angewandt 5 g Undecylensäure, aus Ricinusöl durch Destilliren im Vacuum dargestellt (Schmp. 24—24.5°) und 2 g Phosphorchlorid; die Reaction liessen wir bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Beim Eintröpfeln des erhaltenen Rohchlorids in 50 g Ammoniakflüssigkeit schied sich das Amid krystallnisch ab. Es wog, nach Behandeln mit 2-procentiger Natronlauge und Trocknen, 4.1 g. Nach zweimaligem Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 84.5—85.5°, bei welcher Temperatur die reine Verbindung schmilzt. Die Substanzmenge betrug dann 3.2 g, was einer Ausbeute von 64 pCt. entspricht.

Das Undecylensäureamid, $C_{11}H_{19}O.NH_2$, ist bisher nicht dargestellt worden. Es besitzt einen unbehaglichen, eigenthümlichen Geruch, der beim Umkrystallisiren nicht verschwindet.

$C_{11}H_{21}NO$. Ber. C 72.13, H 11.48, N 7.65.

(Gef. » 72.12, » 11.65, » 7.70.²)

Oelsäureamid. Das Amid der Oelsäure ist früher nur durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Mandelöl¹) oder Haselnussöl²) in der Kälte erhalten worden. Es entsteht sehr leicht und in guter Ausbeute nach der vorliegenden Methode. 20 g reine Oelsäure wurden mit 4 g Phosphorchlorid (berechnet 3.2 g) stehen gelassen und schliesslich ganz gelinde erwärmt. Nach Eintröpfeln in concentrirte Ammoniakflüssigkeit schied sich ein fester Körper in grosser Menge aus, der, mit 2-procentiger Natronlauge angerieben und zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schwach glänzende Schuppen bildete, die bei 75—76° schmelzen. Ausbeute 15.5 g oder 82 pCt. der theoretischen an reiner Substanz.

Von anderen ungesättigten Säuren haben qualitative Versuche mit Elaidinsäure und Δ^9 -Tetrahydrobenzoesäure ergeben, dass die entsprechenden Amide in ähnlicher Weise und in guter Ausbeute entstehen. Dagegen misslang die Darstellung des Amides der Lauronolsäure, indem als Hauptproduct das Umwandlungsproduct derselben, das Campholacton, entstand. Dies könnte vielleicht entweder darauf beruhen, dass die angewandte Lauronolsäure längere Zeit gestanden hatte und dadurch zum Theil zu Campholacton isomerisirt worden war, oder darauf, dass beim Zuzusetzen des Phosphorchlorids Erwärmung eintrat, welche die Umwandlung herbeiführte.

¹) Jahresber. 1856, 532.

²) Ibid. 1859, 363.

Korksäureamid (E. B.). Diesen, wie es scheint bisher nicht dargestellten Körper erhielten wir leicht durch Kochen von 5 g Korksäure mit 5.5 g Phosphorchlorid (ber. 2.6 g) unter Rückfluss, bis sich keine festen Partikel der Säure mehr zeigten. Das rohe Chlorid wurde in gewöhnlicher Weise in 75 g concentrirtes Ammoniak eingetröpfelt und das weisse Product mit der Flüssigkeit stehen gelassen. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, worin der Körper schwer löslich ist, wurden 2.8 g reines Amid erhalten, was einer Ausbeute von 56 pCt. entspricht. Ich glaube jedoch, dass man bei genauem Arbeiten und bei Anwendung grösserer Mengen eine viel bessere Ausbeute erzielen wird.

Das Amid braucht nur einmal aus Wasser umkrystallisirt zu werden, um rein zu sein. Es bildet körnige, undeutliche Prismen, die bei 215° sintern und bei 216–217° schmelzen.

$C_8H_{10}N_2O_2$. Ber. C 55.81, H 9.30, N 16.28.
Gef. » 55.89, » 9.41, » 16.36.

Sebacinsäureamid (E. B.). Angewandt 10 g Sebacinsäure, 7.5 g Phosphortrichlorid (ber. 4.5 g) und 125 g concentrirtes Ammoniak, Darstellung wie bei Korksäureamid. Zur Reinigung wurde das rohe Amid in nicht zu viel kochendem Eisessig aufgelöst und die heisse Lösung mit etwa dem doppelten Volumen kochenden Wassers versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Sebacinamid (6.8 g) in kleinen zusammengewachsenen Prismen resp. Blättern aus, die nach vorherigem Sintern bei 208° schmelzen. Die Substanz ist in kochendem Wasser schwer, leichter in Alkohol und sehr leicht in Eisessig, zumal beim Kochen, löslich. Concentrirte Salzsäure löst das Amid leicht in der Kälte; bei Wasserzusatz fällt es wieder vollständig aus. Ausbeute 63 pCt.

Der erhaltene Körper ist mit dem von Rowney¹⁾ und von Krafft und Phookan²⁾ früher beschriebenen Diamid der Sebacinsäure identisch (Schmp. 208°). Zum Ueberfluss wurde folgende Stickstoffbestimmung gemacht:

$C_{10}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 14.00. Gef. N 13.77.

Bei Gelegenheit soll die Anwendbarkeit der Methode noch für andere mehrbasische Säuren geprüft werden.

Helsingfors, im Juli 1898.

¹⁾ Ann. d. Chem. 82, 123.

²⁾ Diese Berichte 25, 2252.

398. Richard Möhlau: Ueber eine neue Reaction der *p*-Chinone und der *p*-chinoiden Verbindungen.

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

(Eingegangen am 7. October 1898.)

Wir verdanken eine Reihe zum Theil auch technisch wichtiger Synthesen der Wasserabspaltung aus Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen.

Es sei beispielsweise erinnert an die Hemilian'sche Synthese des Triphenylmethans aus Diphenylcarbinol und Benzol, an die Liebmann'sche Synthese von *p*-Isobutylphenol aus Isobutylalkohol und Phenol, an die Kern-Caro'sche Synthese der Leukobase des Krystallviolets, des Hexamethyltriamidotriphenylmethans, aus Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol und Dimethylanilin.

Es hat sich gezeigt, dass Benzhydrole auch mit *p*-Chinonen und mit *p*-chinoiden Verbindungen unter Wasseraustritt sich zu vereinigen vermögen. Die Reaction vollzieht sich in alkoholischer oder essigsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur.

Die resultirenden, meist gelbfarbigen, gut krystallisirenden Verbindungen besitzen insofern noch chinonartigen Charakter, als sie zu Hydrochinonen reducirbar sind, zugleich aber auch den Charakter von Triphenylmethankörpern.

Der Eintritt des Benzhydrolestes erfolgt orthoständig zum Chinonsauerstoff. Im Benzochinon lassen sich zwei Wasserstoffatome durch den Rest des Diphenylcarbinols ersetzen, man erhält das in gelben Prismen krystallisirende Benzochinonbidiphenylmethan,

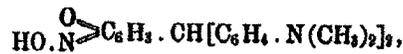


vom Schmp. 238°. Ist eines der zum Chinonsauerstoff benachbarten Wasserstoffatome schon substituirt, so tritt der Hydrolest nur einmal in das Chinonmolekül ein. So reagirt α -Naphtochinon mit Diphenylcarbinol unter Bildung des in gelben Prismen vom Schmp. 185° krystallisirenden α -Naphtochinondiphenylmethans, $C_{10}H_8O_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$.

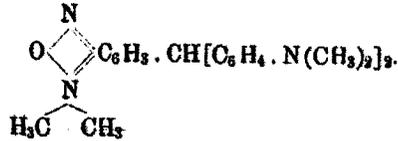
Dem Benzhydrole analog reagiren seine Substitutionsproducte, z. B. das Michler'sche Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol. Mit α -Naphtochinon erzeugt letzteres das in dunkelrothen Blättchen vom Schmp. 167° krystallisirende basische α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan, $C_{10}H_8O_2 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$.

Den *p*-Chinonen schliessen sich in der Reactionsweise mit Benzhydrolen die *p*-Nitrosoderivate von Phenolen und von aromatischen Basen an.

So führt die Einwirkung von Michler'schem Hydrol auf *p*-Nitrosophenol zu dem dunkelgelbe Prismen vom Schmp. 217° bildenden basischen *p*-Nitrosophenoltetramethyldiamidodiphenylmethan,

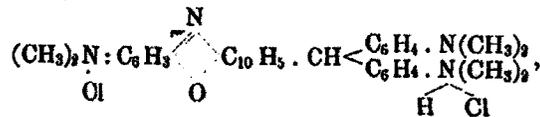


auf *p*-Nitrosodimethylanilin zu dem in gelben Prismen vom Schmp. 212° krystallisirenden *p*-Nitrosodimethylanilintetramethyldiamidodiphenylmethan,



Aber auch den *p*-Chinonen nahestehende Farbstoffe, z. B. Chinonimidfarbstoffe, vermögen sich mit Benzhydrolen zu condensiren.

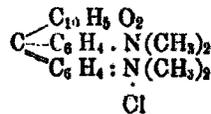
Erwähnt sei das Product aus Meldolablauf und Michler'schem Hydrol, ein blauer Farbstoff, welcher als Chlorhydrat die Zusammensetzung



besitzt und dessen Darstellung sich in dem D. R.-P. No. 68381 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. beschrieben findet.

Die Derivate der alkylirten Amidobenzhydrole können als Triphenylmethanleukobasen aufgefasst werden. Durch Oxydation verwandeln sie sich in neue, zwei verschiedene Chromophore enthaltende Farbkörper.

Aus α -Naphthochinontetramethyldiamidodiphenylmethan z. B. geht in saurer Lösung durch Bleisuperoxyd der sowohl der Chinon- wie der Triphenylmethan-Reihe zugehörige blaue Farbstoff von der Constitution



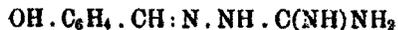
hervor. Ueber die vorstehend skizzirten Reactionen wird in einiger Zeit ausführlicher berichtet werden.

399. Edgar Wedekind: Ueber *o*-Oxyguanazybenzol.

(Notiz aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.)

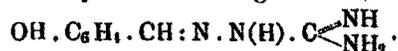
(Eingegangen am 3. October.)

Gelegentlich der Versuche, die zum Abbau¹⁾ des Diphenyltetrazols zum Bladin'schen Phenyltetrazol führten, wurde mitgetheilt, dass das *o*-Oxybenzalamidoguanidin sich als ein ungeeignetes Ausgangsmaterial erwies, da es sich durch Kuppelung mit Benzoldiazoniumchlorid nicht in ein reines *o*-Oxyguanazybenzol überführen liess:



Durch weitere Verfolgung der Eigenschaften des zuerst genannten Körpers hat sich nun ergeben, dass sich die freie Base, *o*-Oxybenzalamidoguanidin, direct aus dem Reactionsgemisch von Amidoguanidinnitrat und Salicylaldehyd isoliren lässt, und dass diese unter Anwendung von gewissen Vorsichtsmaassregeln die Fähigkeit besitzt, sich mit Diazoniumchlorid zu einem *o*-Oxyguanazybenzol zu verbinden.

Letzteres zeigt zugleich die Eigenschaften einer Guanazyilverbindung und eines Phenols, löst sich leicht in Alkalien, um beim Ansäuern wieder herauszufallen, ist aber in krystallisirtem Zustande nur mit schlechten Ausbeuten zu erhalten. Zum Unterschied von dem früher beschriebenen²⁾ Product entsteht bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure kein explosibler Körper, sondern eine braune, äusserst schwerlösliche Substanz, welche wahrscheinlich ein nitrirtes *o*-I-Oxydiphenyltetrazol ist.

o-Oxybenzalamidoguanidin,

11 g Amidoguanidinnitrat werden in so wenig warmem Wasser gelöst, dass gerade in der Kälte nichts ausfällt, und mit 9.5 g Salicylaldehyd unter Zugabe von concentrirter Kalilauge so lange geschüttelt, bis der Geruch des Salicylaldehyds verschwunden ist. Darauf wird bis zur vollständigen Fällung Kohlensäure eingeleitet und der gebildete Niederschlag nach gründlichem Waschen viermal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Rohausbeute 14.7 g.

Zur Analyse wird im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

$$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O} \quad \text{Ber. C } 53.9, \text{ H } 5.6, \text{ N } 31.5.$$

$$\text{Gef. } \triangleright 53.2, \triangleright 5.8, \triangleright 31.5, 31.7.$$

¹⁾ E. Wedekind, diese Berichte 31, 942 ff.

²⁾ loc. cit. 945.

Farblose Nadeln, die häufig zu kugeligen Aggregaten angeordnet sind, vom Schmp. 100—102°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Aether und Ligroin. Leicht löslich in Alkalien, ohne von Säuren wieder ausgefällt zu werden. Mit Essigsäure entsteht das früher eingehend beschriebene Acetat. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich die Base mit intensiv gelber Farbe, die auf Zugabe von Wasser verschwindet; gegen mässig concentrirte Salpetersäure ist sie ziemlich beständig. Eine wässrige Lösung der Base giebt mit viel Bromwasser einen charakteristischen, anfangs bräunlich, später gelb gefärbten Niederschlag.

o-Oxyguanazylobenzol,



7 g *o*-Oxybenzalamidoguanidin werden in einer Mischung von 50 ccm Alkohol und 35 ccm Wasser gelöst und gut gekühlt; dazu giebt man eine mit Soda genau neutralisirte Diazolösung aus 3.5 g Anilin, 10.5 g concentrirter Salzsäure, 7 g Natriumnitritlösung (1 : 2) und 70 g Wasser, anfangs tropfenweise, später schneller. Der sofort entstehende gelbe Niederschlag bleibt kurze Zeit stehen, wird dann gründlich gewaschen und getrocknet. Die etwas umständliche Reinigung erfolgt zunächst durch Umlösen aus verdünntem Alkohol, darauffolgendes Auflösen in verdünnter Natronlauge und genaues Ausfällen mit Schwefelsäure; schliesslich erhält man durch Krystallisation aus sehr wenig siedendem Alkohol schöne, hellgelbe Blättchen vom Schmp. 191—192°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}$. Ber. N 29.82. Gef. N 29.74.

Das Oxyguanazylobenzol löst sich in verdünnten, warmen Alkalien mit intensiv rothgelber Farbe auf, um beim Ausäuern als hellgelbes Pulver wieder anzufallen. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkelbraunroth gefärbt; auf Zusatz von Wasser gelbbrauner Niederschlag. Der Körper besitzt noch schwach basische Eigenschaften.

Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure erhält man eine tiefrothe Lösung, die auf Zusatz von Wasser einen orange-gelben Körper fallen lässt. Letzterer ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Nitrobenzol schwer löslich und wird durch Fällung mit Aether-Ligroin als braunes, nicht krystallisirbares Pulver gewonnen.

Die Studien über Guanazyverbindungen werden fortgesetzt behufs Gewinnung der Derivate des Methans und der Ameisensäure.

400. W. Koenigs und Max Höppner: Ueber einige Derivate
der China-Alkaloide.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der k. Academie der Wissenschaften
zu München.]

(Eingegangen am 1. October 1898.)

Im Folgenden erlauben wir uns kurz zu berichten über Methy-
lirungsproducte von Desoxycinchonidin¹⁾ und Desoxycinchonin²⁾, ferner
über das Verhalten der Jodwasserstoff-Additionsproducte von Cin-
choninchlorid und Cinchonin und über Sulfoderivate des Cinchens.

Methylierungsproducte von Desoxycinchonidin und
Desoxycinchonin.

1 g Desoxycinchonidin in 2.4 cem Methylalkohol, mit 0.5 g Jod-
methyl im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen,
scheidet innerhalb 24 Stunden schön krystallisirtes, farbloses Jod-
methylat aus, welches durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol ge-
reinigt wurde. Dasselbe enthielt 30.26 pCt. (berechnet für $C_{19}H_{22}N_2$
· CH_3J 30.24 pCt. Jod).

Das Jodmethylat schmilzt unter Bräunung bei 167—168°. Es
löst sich schwer in kaltem Wasser und in Chloroform, ziemlich schwer
in Methylalkohol.

Dasselbe lagert sich unter dem Einfluss von Alkalien in ähn-
licher Weise um, wie Claus³⁾ dies bei verschiedenen Halogenalkylaten
von Chinabasen beobachtet hat.

Man braucht zu diesem Zweck nur die stark verdünnte Lösung
des Jod- (oder Chlor-)Methylats in verdünnter Schwefelsäure mit über-
schüssiger Natronlauge zu versetzen und dieselbe dann bei gewöhn-
licher Temperatur einen Tag lang sich selbst zu überlassen. Die
anfängs klare, alkalische Lösung trübt sich bald und scheidet all-
mählich eine weisse, weiche, manchmal auch krystallinische Masse
aus, welche, durch nochmaliges Lösen in stark verdünnter Säure und
Fällen mit Natronlauge gereinigt, sich in Aether löst und beim Ver-
dunsten desselben in schönen, farblosen, federfahnartig gruppirten
Nadeln krystallisirt. Diese Base stellt das Methyl-desoxycinchonidin dar.

$C_{20}H_{24}N_2$. Ber. C 82.19, H 8.22, N 9.59.

Gef. » 82.06, » 8.47, » 9.73.

Das Methyl-desoxycinchonidin ist krystallwasserfrei und schmilzt
bei 64—65° (aus Ligoïn krystallisirt). Es löst sich sehr leicht in
Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligoïn. Eine zehnprocen-

¹⁾ Koenigs, diese Berichte 29, 373.

²⁾ Koenigs, ib. 28, 3145.

³⁾ Claus, diese Berichte 13, 2184; Claus und Müller, ib. 13,
2290 u. s. w.

tige alkoholische Lösung zeigte schwache Rechtsdrehung. Die verdünnt schwefelsaure Lösung fluorescirt blau. Sublimat fällt aus der salzsauren Lösung ein zunächst öliges oder harziges, beim Reiben aber fest werdendes Doppelsalz, welches aus 50-procentigem Alkohol in feinen Nadelchen krystallisirt. Die salzsaure Cadmium- und Zink-Doppelverbindung krystallisiren ebenfalls und scheinen leichter löslich zu sein, als die entsprechenden Salze des Desoxycinchonidins. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus der heissen, verdünnten, salzsauren Lösung der Base in schönen, rothgelben Kryställchen ab. Dasselbe wird über 200° schwarz, ohne zu schmelzen. Das im Vacuum-Exsiccator getrocknete Salz enthielt kein Krystallwasser und hinterliess beim Glühen 27.70 Platin (berechnet 27.67 pCt. Pt für $C_{20}H_{24}N_2 \cdot H_2PtCl_6$).

Das Methyl-desoxycinchonidin spaltet beim Erhitzen mit 20-procentiger wässriger Phosphorsäurelösung im Rohr Lepidin ab. Nach anhaltendem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure konnte die Bildung einer dem Apocinchen ähnlichen Base nicht beobachtet werden.

Bei Oxydation des Methyl-desoxycinchonidins in eiskalt gehaltener, verdünnt schwefelsaurer Lösung mit 4-procentigem Permanganat bildete sich Cinchoninsäure und *N*-Methyl-Cincholoïponsäure. Die erstere wurde durch das charakteristische Kupfersalz und durch ihren Schmelzpunkt identificirt, die letztere durch Esterificirung und Ueberführung des Aethylesters in das Jodmethylat, dessen Schmelzpunkt bei 174° gefunden wurde. Skraup¹⁾ giebt 176° als Schmelzpunkt des Jodmethylats vom *N*-Methylcincholoïponsäurediäthylester an. Unser Präparat enthielt 31.45 pCt. Jod (berechnet für $C_8H_{11}N(CH_3)O_1(C_2H_5)_2 \cdot CH_2J$ 31.86 pCt. Jod).

Aus dem analogen Verhalten des Methyl-desoxycinchonidins und des Cinchens gegen Phosphorsäure bei höherer Temperatur darf man vielleicht schliessen, dass die durch Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Jodmethylat der Desoxybase entstandene Kohlenstoff-Doppelbindung sich an derselben Stelle befindet wie im Cinchen, also in der Mitte des Moleküls zwischen dem Methyl-Kohlenstoffatom des Lepidins und dem benachbarten Kohlenstoff des »zweiten Restes«. Die Erwartung, bei Oxydation des Methyl-desoxycinchonidins Cinchoninsäure (resp. *γ*-Homocinchoninsäure) einerseits und *N*-Methyl-Loïponsäure andererseits entstehen zu sehen, hat sich also nicht erfüllt.

Zu weiterer Methylirung des Methyl-desoxycinchonidins wurden 2 Theile dieser Base in 4 Theilen Methylalkohol gelöst und mit 1 Theil Jodmethyl versetzt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich bei gewöhnlicher Temperatur büschelförmig angeordnete Prismen des Jodmethyl-

¹⁾ Skraup, Wiener Monatshefte 17, 390.

lats aus, welche einen starken Stich in's Blaugrüne zeigten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol oder Wasser wird dasselbe rein weiss erhalten. Das Jodmethylat enthält kein Krystallwasser. Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt es sich gegen 251° unter starkem Aufblähen, nachdem es sich schon vorher dunkel gefärbt hat.

$C_{70}H_{74}N_2 \cdot CH_3J$. Ber. C 58.06, H 6.22, J 29.26.
Gef. » 57.42, » 6.40, » 29.32.

Die wässrige Lösung des Jodmethylats von Methyldeoxycinchonidin blieb selbst beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Natronlauge klar. Ob nicht durch energisches Erhitzen mit concentrirtem Alkali ebenso eine Dimethylbase entsteht, wie Freund und Rosenstein¹⁾ dies unter ähnlichen Bedingungen beim Jodmethylat des Methylcinchonins beobachteten, haben wir nicht weiter untersucht. Den genannten Forschern ist ja bekanntlich die Abspaltung des Stickstoffs aus der zweiten Hälfte des Cinchonin-Moleküls durch erschöpfende Methylierung gelungen. Indessen geht diese Reaction in wenig glatter Weise vor sich, während die Elimination des betreffenden Stickstoffatoms in Form von Ammoniak sehr viel leichter erfolgt aus dem Cinchen und Chinen beim Uebergang in Apocinchen resp. Apochinen durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Das Jodmethylat des Desoxycinchonins scheidet sich in viereckigen, dicken Tafeln aus, wenn man eine Lösung von Desoxycinchonin in der doppelten Menge Methylalkohol mit der halben Gewichtsmenge Jodmethyl versetzt und das Gemisch im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Aus Wasser umkrystallisirt, schmilzt diese farblose Verbindung bei 176° zu einer gelben Flüssigkeit. Das Jodmethylat war wasserfrei und enthielt 29.99 pCt. Jod (berechnet für $C_{19}H_{22}N_2 \cdot CH_3J$ 30.24 pCt. Jod).

Die stark verdünnte, wässrige Lösung des Jodmethylats, mit Natronlauge versetzt und unter Luftabschluss einige Tage sich selbst überlassen, schied prismatische, in Aether leicht lösliche Krystalle aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin schmolz die Methylbase fast gleichzeitig mit Methyldeoxycinchonidin bei 64°. Ebenso wie diese letztere Verbindung zeigt auch das Methyldeoxycinchinon blaue Fluorescenz in verdünnt schwefelsaurer Lösung. Ferner stimmt auch das in büschelförmig gruppirten Prismen krystallisirte Jodmethylat des Methyldeoxycinchonins in seinen Eigenschaften und seinem Zersetzungspunkt 251° überein mit dem entsprechenden Cinchoninderivat.

Man darf daher das Methyldeoxycinchonin und Methyldeoxycinchonidin als identisch betrachten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 280.

Anhangsweise sei hier noch eine kurze Bemerkung eingeschaltet über die physiologische Wirkung der Desoxybasen der China-Alkaloide, welche Hr. Prof. Dr. H. Tappeiner im hiesigen pharmakologischen Institut geprüft hat. Gegen Frösche, Mäuse, Meerschweinchen erwiesen sich die Desoxybasen des Chinins, Conchinins, Cinchonidins und Cinchonins etwa zehnmal so stark giftig als wie die zugehörigen Muttersubstanzen. Auch Infusorien (z. B. *Paramecium caudatum*) gegenüber verhalten sich die Desoxyverbindungen bedeutend giftiger.

Ferner mögen hier Oxydationsversuche kurze Erwähnung finden, welche wir mit dem Cinchonin angestellt haben. Dieses Alkaloid wird bekanntlich durch Erwärmen mit verdünnter schwefelsaurer Chromsäurelösung gespalten in Cinchoninsäure und in Merochinen resp. dessen weiteres Oxydationsproduct, die Cincholoiponsäure. Wir haben uns nun vergebens bemüht, durch Einwirkung von weniger Chromsäure, — der nur einem Molekül Sauerstoff entsprechenden Menge — in der Kälte sowohl in verdünnter schwefelsaurer als auch in essigsaurer Lösung ein etwa als Zwischenproduct auftretendes Keton zu fassen, welches zwei Wasserstoffatome weniger enthalten sollte, als das Cinchonin, und welches zu dieser Base in ähnlicher Beziehung stände wie das Tropinon von Willstätter, Ciamician und Silber zum Tropin. Wir konnten hierbei immer nur die Bildung von Cinchoninsäure constatiren, während eine entsprechende Menge Cinchonin unverändert wieder gewonnen werden konnte. Dieses Resultat spricht ausser anderen Argumenten ebenfalls dafür, dass das Cinchonin eine tertiäre und nicht etwa eine secundäre Alkoholgruppe enthält.

Jodwasserstoff-Additionsproducte des Cinchoninchlorids und des Cinchonins.

In den Chloriden der China-Alkaloide wird das Chlor sehr leicht gegen Wasserstoff ausgetauscht bei Einwirkung von Eisenfeile und verdünnter Säure in der Kälte, und man erhält so die Desoxybasen. Wenn sich das Jod in den Jodwasserstoff-Additionsproducten der China-Alkaloide in ähnlich glatter Weise — ohne gleichzeitige Reduction des Chinolinkerns — durch Wasserstoff vertreten liess, so dürfte man hoffen, dass man zu den Dihydrobasen gelangen würde, welche jene Pflanzenbasen in den Chinarinden gewöhnlich begleiten. Wir haben die verschiedensten Reductionsmittel angewandt, indessen blieben diese Versuche bisher ohne den gewünschten Erfolg.

Bei dieser Gelegenheit beobachteten wir, dass das Jodwasserstoff-Additionsproduct des Cinchoninchlorids, welches durch mehrtägiges Stehen dieses Chlorids mit 18–20 Gemischtheilen rauchender Jodwasserstoffsäure und nachheriges Fällen der verdünnten Lösung mit Ammoniak als weisse, amorphe Masse gewonnen wurde, beim Aufbewahren in einem verschlossenen Patverglase sich unter Erweichen

und Entwicklung intensiven Formaldehyd-Geruchs in ein braunes Harz verwandelt hatte. Als Hydrojodcinchoninchlorid mit dem gleichen Gewicht krystallisirter Phosphorsäure und dem 3-fachen Volum Wasser unter Ersatz des übergehenden Wassers destillirt wurde, schieden sich in dem farblosen Destillat, welches mit dem dreifachen Volum concentrirter Salzsäure versetzt und unter Einleiten von Schwefelwasserstoff erwärmt wurde, feine weisse Krystallnadeln aus, welche, aus heissem Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt des Trithioformaldehyds (216—217°) zeigten. Es wird also beim Kochen des Hydrojodcinchoninchlorids mit wässriger Phosphorsäurelösung Formaldehyd abgespalten; das Destillat reducirt in der That ammoniakalische Silberlösung.

Eine ähnliche Beobachtung hat bereits Skraup¹⁾ beim Jodwasserstoff-Additionsproduct des Chinins gemacht. Dasselbe spaltet beim Kochen mit Wasser und Silbersulfat Jodwasserstoff ab und bildet eine geringe Menge einer mit Wasserdampf flüchtigen, neutralen Verbindung, welche Silberlösung reducirt und in welcher Skraup Formaldehyd vermuthet. In der That konnte Skraup unter den jodfreien Basen, welche sich bei dieser Reaction bilden, ausser regenerirtem Chinin und einem Isomeren desselben, dem »Pseudochinin«, eine Base $C_{19}H_{24}N_2O_2$ auffinden, das sogenannte Nichin, welches merkwürdiger Weise 1 Atom Kohlenstoff weniger enthält, als das Chinin, und welches aus dem Hydrojodchinin durch Abspaltung von Jodwasserstoff und Formaldehyd entstanden zu sein scheint.

Die Bildung von Formaldehyd beim Kochen der phosphorsauren Lösung von Hydrojodcinchoninchlorid deutet darauf hin, dass auch in diesem Falle wahrscheinlich eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Base entstanden ist. Indessen gelang es uns nicht, dieselbe zu isoliren. Als wir dem Destillationsrückstand nach Zusatz von überschüssigem Alkali die organischen, noch halogenhaltigen Basen durch Aether entzogen und den Aether-Rückstand mit alkoholischem Kali kochten, konnten wir nur eine geringe Menge Cinchen nachweisen, welches wahrscheinlich aus regenerirtem Cinchonidinchlorid entstanden war.

Einem vorläufigen Versuch zu Folge, addirt Cinchonidinchlorid ebenfalls leicht Jodwasserstoff unter Bildung eines schön krystallisirten Jodhydrats. Das freie Hydrojodcinchonidinchlorid zersetzt sich beim Aufbewahren ebenfalls unter Entwicklung von Formaldehyd-Geruch.

Denselben Geruch nahmen wir auch wahr beim Kochen des salzsauren Hydrojodcinchonins mit Wasser. Wir lösten Hydrojodcinchonin, welches durch Umkrystallisiren des schwer löslichen, salzsauren Salzes gereinigt und dann in Freiheit gesetzt war, in dem

¹⁾ Skraup, Wiener Monatshefte 14, 428.

gleichen Gewicht krystallisirter Phosphorsäure und drei Theilen Wasser und unterwarf diese Lösung einer langsamen dreistündigen Destillation unter Ersatz des übergelassenen Wassers. Im Destillat fanden sich nur Spuren von Formaldehyd. Es hatte Abspaltung von Jodwasserstoff stattgefunden unter Bildung beträchtlicher Mengen einer halogenfreien Base, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Allocinchonin von Lippmann und Fleissner einerseits und mit dem Apoisinchonin von O. Hesse andererseits hatte. Daneben liess sich eine geringe Menge — etwa ein Procent — β -Isocinchonin (Schmp. 124—125°) nachweisen, dessen krystallisirtes Chlorzinkdoppelsalz bei 260—262° schmolz.

Das Hauptproduct wurde in der Weise gereinigt, dass die mit Wasser verdünnte, phosphorsaure Lösung kalt mit Soda übersättigt und die meist schon krystallinisch ausgeschiedenen und ausgewaschenen Basen in absolutem Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und in die neutralen Sulfate übergeführt wurden. Dabei schied sich in grosser Menge ein schwer lösliches Salz aus, welches aus heissem Wasser in langen, feinen, weissen Nadeln krystallisirte. Nach nochmaligem Umkrystallisiren dieses Sulfats aus Wasser wurde die Base mit Soda gefällt und zuerst aus Alkohol und dann aus Xylol umkrystallisirt. Sie schmolz dann bei 213—214°; eine Probe späterer Darstellung schmolz nicht ganz scharf bei 216°. Die Substanz enthielt kein Krystallwasser; zur Analyse wurde dieselbe im Toluolbade getrocknet.

$C_{19}H_{22}N_2O$. Ber. C 77.55, H 7.48.

Gef. » 77.44, » 7.71.

Die Base ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich.

Frisch gefällt, löst sie sich in nicht unbeträchtlicher Menge in Aether, von welchem sie in krystallisirtem Zustande nur sehr schwer aufgenommen wird. In Benzol und Ligroin ist sie ebenfalls sehr schwer löslich, leichter in heissem Alkohol. Eine zwei- bis drei-procentige alkoholische Lösung der Base zeigte starke Rechtsdrehung. Das einfach jodwasserstoffsäure Salz wurde in schwachgelben kugelförmigen Krystall-Aggregaten erhalten. Durch überschüssige verdünnte Jodwasserstoffsäure fallen aus der wässrigen Lösung dieses Salzes gelbe Krystalle aus.

Das gelbe, krystallinische Platindoppelsalz enthielt lufttrocken 5.23 pCt. Wasser, welche im Toluolbad entwichen.

$C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. Pt 26.29, H_2O 4.87.

Gef. » 25.96, » 5.23.

Lippmann und Fleissner¹⁾ erhitzten Hydrojodcinchonindijodhydrat, $C_{19}H_{23}JN_2O \cdot 2HJ$, mit Wasser im Einschmelzrohr auf 150—160° und erhielten so unter Abspaltung von Jodwasserstoff Cinchonin,

¹⁾ Wiener Monatshefte 14, 371; vergl. dagegen Pann. *ibid.* 14, 446.

Isocinchonin und ein bei 214—216° schmelzendes Isomeres des Cinchonins, welches zuerst Pseudocinchonin, später¹⁾ aber Allocinchonin genannt wurde. Die letztere Verbindung stimmt nur im Schmelzpunkt, in der Schwerlöslichkeit des neutralen Sulfats und des Bijodhydrats mit unserer Base überein. Einige kleine Differenzen machen allerdings noch einen genauen Vergleich wünschenswerth. Das Platindoppelsalz des Allocinchonins soll wasserfrei krystallisiren, während das unsrige 2 Moleküle Krystallwasser enthielt und in dieser Beziehung mit dem Apocinchonin von Hesse²⁾ (Schrup. 216°) übereinstimmt. Das neutrale Nitrat unserer Base wollte nicht krystallisiren, während das des Apocinchonins gut krystallisiren soll. Uebrigens sind der Beschreibung nach Allocinchonin und Apocinchonin einander so ähnlich, dass die Identität dieser beiden Basen nicht unwahrscheinlich ist.

Sulfoderivate des Cinchens.

Bei mehrstündigem Erwärmen von Cinchen, $C_{19}H_{20}N_2$, mit 8—9 Theilen concentrirter Schwefelsäure bilden sich vorwiegend Sulfosäuren, daneben aber, in einer Ausbeute von 15—20 pCt., eine in Alkalien unlösliche krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $C_{19}H_{20}N_2SO_3$, welche wir als »Sulfocinchin« bezeichnen wollen. Dieser Base ist dann meistens noch Dihydrocinchen³⁾ beigemengt, welches sich schon in dem der Sulfurirung unterworfenen Cinchen als Beimengung findet, wenn dasselbe aus käuflichem, mit Dihydrocinchonin (Cinchotin) verunreinigtem Cinchonin dargestellt wurde.

Man erwärmt 5 g krystallisirtes Cinchen mit 25 ccm reiner Schwefelsäure 4—5 Stunden im Wasserbad, wobei etwas schwellige Säure auftritt, giesst dann die erkaltete Lösung in Eiswasser, stumpft unter Köhlen mit Natronlauge ab und übersättigt schliesslich mit Soda. Dann wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Dihydrocinchen und nur eine geringe Menge Sulfocinchin aufnimmt, während die Hauptmenge der letzteren Verbindung ungelöst zurückbleibt. Man saugt das Sulfocinchin auf dem Filter ab, wäscht gut mit Wasser aus und trocknet dasselbe auf porösem Thonteller. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe mit kaltem Essigester verrieben, welcher Sulfocinchin kaum, wohl aber etwa noch beigemengtes Dihydrocinchen und sonstige Verunreinigungen aufnimmt; dann wird scharf abgesaugt, in wenig Chloroform gelöst und das Sulfoderivat durch reinen Aether vorsichtig ausgefällt. Man erhält so das Sulfocinchin in schönen, farb-

¹⁾ Lippmann und Fleissner, diese Berichte 26, 2005.

²⁾ Ann. d. Chem. 276, 99.

³⁾ Königs und Hoerlin, diese Berichte 27, 2290.

losen, concentrisch angeordneten Nadeln. Aus heissem Alkohol oder Holzgeist scheidet es sich beim Erkalten in farblosen Prismen aus. Man darf das Sulfocinchen aber nicht lange mit Alkohol kochen, weil es dadurch eine Umwandlung erfährt.

Zur Analyse wurde die Base, die übrigens wasserfrei ist, bei 100° getrocknet. Die Verbrennungen wurden mittelst Bleichromat, die Schwefelbestimmungen durch Schmelzen mit Soda und Salpeter ausgeführt; nur die Bestimmung No. 4 geschah nach Carius.

$C_{19}H_{20}N_2SO_3$.	Ber.	C 64.05,	H 5.62,	S 8.99,	N 7.86.
	Gef.	C I. 64.30,	II. 64.56,	III. 64.36,	IV. 64.07.
		H » 6.13,	» 5.77,	» 5.87,	» 5.86.
		S » 8.92,	» 9.36,	» —	» 8.52.
		N » —	» —	» —	» 7.98.

Die zu Analyse I und II angewandten Substanzen waren durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, die Präparate III und IV durch Fällen der Chloroform-Lösung mittels Aether gereinigt worden. Es wurden dazu Präparate verschiedener Darstellungen angewandt; die drei ersten Analysen sind von Hrn. Karl Bernhart, die letzte ist von Hrn. Hoepfner ausgeführt worden.

Die anfangs farblosen Krystalle von Sulfocinchen färben sich am Licht bald gelb. Erhitzt man die farblose krystallisirte Base im Schmelzpunktsröhrchen, so färbt sich dieselbe gegen 150° gelb und bei ca. 200° intensiv zinnoberroth; bei stärkerem Erhitzen tritt dann Dunkelfärbung, Verkohlung und bei ca. 280° vollständige Zersetzung ein. Dieser Farbenwechsel und namentlich die intensive Rothfärbung vor dem Verkohlen tritt auch beim Erhitzen auf dem Platinblech ein und ist für das Sulfocinchen charakteristisch. Dasselbe ist in Wasser und in Alkalien unlöslich, in verdünnten Säuren dagegen leicht löslich. Chloroform, heisses Benzol und heisser Alkohol nehmen die Base leicht auf, während sie in kaltem Essigester und in Aether sehr schwer löslich ist.

Erwärmt man das Sulfocinchen einige Stunden mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbad, so ist dasselbe vollständig löslich geworden in Alkalien. Das Baryumsalz der hierbei gebildeten Sulfosäure ist in Wasser sowohl wie auch in Alkohol leicht löslich und zeigt, auf dem Platinblech erhitzt, die für das Sulfocinchen charakteristische Rothfärbung vor dem Verkohlen. Aus dem Baryumsalz dieser noch nicht genauer untersuchten Sulfosäure lässt sich durch Ausfällen des Baryums durch verdünnte Schwefelsäure und Zusatz von Cadmiumchlorid und Salzsäure ein gut krystallisirtes, weisses Cadmiumdoppelsalz gewinnen, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Dieselbe Sulfosäure scheint auch in der alkalischen Lösung enthalten zu sein, welche bei der Darstellung des Sulfocinchens von dieser Base abfiltrirt wurde. Ferner entsteht dieselbe auch bei mehrstündigem Kochen von

Sulfocinchin mit 20 Theilen Alkohol und scheidet sich beim Einengen der alkalischen Lösung als gelbes Krystallmehl aus, welches sich in Alkalien und in Wasser leicht löst. Auffallender Weise ist diese Sulfosäure, welche als Cinchensulfosäure bezeichnet werden soll, isomer mit Sulfocinchin, während man hätte erwarten sollen, dass dieselbe durch Aufspaltung unter Aufnahme von einem Molekül Wasser aus dieser Base entständen sei und die Zusammensetzung $C_{19}H_{29}N_2SO_4$ besitze. Zur Analyse wurde die Sulfosäure im Toluolbad getrocknet.

$C_{19}H_{29}N_2SO_3$. Ber. C 64.05, H 5.62.

Gef. » 64.09, » 6.05.

Die Cinchensulfosäure löst sich in Wasser mit gelber Farbe und schwach saurer Reaction. Diese Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge, Ammoniak und Mineralsäuren farblos, von verdünnter Essigsäure wird sie dagegen nicht entfärbt. Auf dem Platinblech erhitzt, färbt sie sich roth und verkohlt dann. In nicht zu verdünnter salzsaurer Lösung ruft Cadmiumchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag hervor. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

Durch Chromsäure in verdünnt schwefelsaurer Lösung wird das Sulfocinchin oxydirt zu Cinchoninsäure und einer Sulfosäure, deren Baryumsalz in Wasser und in Alkohol löslich ist. Durch achtstündiges Erhitzen mit 25-procentiger Phosphorsäure im Rohr auf 170–180° wird das Sulfocinchin gespalten in Lepidin und in eine Sulfosäure, die noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Bildung von Apocinchin konnte nach achtstündigem Kochen von Sulfocinchin mit concentrirter Bromwasserstoffsäure nicht constatirt werden. Der Sulforest SO_3 muss ausserhalb des Chinolinrestes an Kohlenstoff der sogenannten zweiten Hälfte des Cinchen-Moleküls gebunden sein, wie die Bildung von Cinchoninsäure und von Lepidin, sowie die Beständigkeit gegen Mineralsäuren beim Erhitzen beweisen.

Das Dihydrocinchin, welches dem angewandten Cinchen beigemischt war und bei der Behandlung mit Schwefelsäure unangegriffen blieb, liess sich durch Ausschütteln der alkalischen Fällung mit Aether und Ueberführung in das schwer lösliche saure Tartrat leicht vom Sulfocinchin trennen. Die freie Base wurde dann noch durch Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol gereinigt. Dieselbe erwies sich als schwefelfrei und besass die Zusammensetzung, den Schmelzpunkt (143°) und die sonstigen Eigenschaften des Dihydrocinchens.

$C_{19}H_{29}N_2$. Ber. C 82.01, H 7.91.

Gef. » 81.74, » 8.06.

Der Schmelzpunkt des krystallisirten Pikrats stimmte ebenfalls nahezu überein mit dem des Dihydrocinchens.

Das Dihydrocinchin, dessen Menge bis zu etwa 10 pCt. des angewandten Cinchens betrug, scheint also von concentrirter Schwefel-

säure schwieriger angegriffen zu werden, als das Cinchen. Hieraus und aus dem ganzen Verhalten des Sulfocinchens darf man vielleicht schliessen, dass der Sulforest SO_2 sich an die Vinylgruppe der zweiten Hälfte des Cinchens anlagert, an deren Stelle sich im Dihydrocinchen Aethyl befindet.

Bekanntlich vermag sich schweflige Säure an ungesättigte Basen zu addiren. So erhielt Gabriel¹⁾ z. B. aus dem Vinylamin das Taurin. Wir haben nun einige vorläufige Versuche angestellt über die Anlagerung von schwefliger Säure an Chinin, Cinchonin, Cinchen und Merochinen, welche man ja alle ebenfalls als ungesättigte Basen auffassen muss. Bei 20-stündigem Erhitzen dieser Basen mit bei 0° gesättigter, wässriger, schwefliger Säure im Einschmelzrohr im Wasserbad, hatten sich beträchtliche Mengen in Soda löslicher organischer Verbindungen, also offenbar Sulfosäuren, gebildet. Beim Chinin haben wir die Bildung einer solchen auch nach dreiwöchentlichem Stehen mit der 15–20-fachen Menge bei 0° gesättigter, wässriger, schwefliger Säure constatirt. Von den lockeren Additionsproducten der Chinolinbasen mit Bisulfiten, welche Brunck und Graebe²⁾ beim Chinolin und Alizarinblau dargestellt haben, unterscheiden sich diese Sulfosäuren der China-Alkaloide und ihrer Derivate durch ihre bedeutend grössere Beständigkeit, indem dieselben weder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, noch mit überschüssiger Sodalösung in ihre Componenten gespalten werden konnten. Wir beabsichtigen, diese Additionsproducte von schwefliger Säure an China-Alkaloide weiter zu untersuchen.

401. Wilhelm Koenigs: Ueber Derivate des Lepidins.

[Mith. aus d. chem. Laborat. d. kgl. Academie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. October.)

Ausgehend vom Lepidin und von der γ -Homocinotinsäure habe ich versucht, zur γ -Chinolylessigsäure und zur γ -Homocinchomeronsäure zu gelaugen, welche letztere höchst wahrscheinlich der Cinchoilponsäure von Skraup zu Grunde liegt. Wenn dieses Ziel auch noch nicht erreicht ist, so möchte ich mir doch erlauben, einige Beobachtungen mitzutheilen, welche ich gelegentlich dieser Versuche gemacht habe, und welche vielleicht einiges Interesse verdienen.

Der α -Chinolyaldehyd und die α -Chinolylessigsäure sind von v. Miller und Spady³⁾, resp. von Einhorn und Sherman⁴⁾ dar-

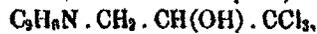
¹⁾ Diese Berichte 21, 2667.

²⁾ Diese Berichte 15, 1783.

³⁾ Diese Berichte 18, 3404.

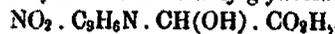
⁴⁾ Ann. d. Chem. 287, 39.

gestellt worden aus dem Condensationsproduct des Chinaldins mit Chloral. Das Lepidin condensirt sich nach v. Miller und Spady¹⁾ ebenso leicht mit Chloral wie das Chinaldin. Auch aus dem Nitrolepidin²⁾ vom Schmp. 126° erhielt ich durch 10-stündiges Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Chloral im Wasserbad ein Condensationsproduct, welches, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bei 162—163° schmolz. Versuche, das Chloral-Lepidin,



mittels verdünnter Alkalien, kohlensaurer Alkalien, Borax, Barytwasser etc. zu verseifen, verliefen sehr wenig befriedigend. Es bildeten sich beträchtliche Mengen rother, harziger Schmierer, und es wurde viel Lepidin abgespalten.

Ich versuchte darauf, Lepidin sowie Nitrolepidin in der Seitenkette zu bromiren. Versetzt man in eisessigsaurer Lösung diese beiden Basen mit Brom, so scheiden sich Perbromide aus, welche sich beim Erwärmen zwar lösen, welche aber nur sehr langsam in Bromsubstitutionsproducte übergehen. Sehr viel rascher erfolgt dieser Uebergang, wenn man zu der Lösung der Basen in Eisessig geschmolzenes Natriumacetat und dann Brom in Eisessig hinzufügt und im Wasserbad oder bis zum Kochen erwärmt. Beim Lepidin scheint das Brom z. Th. auch in den Chinolinrest einzutreten; beim Nitrolepidin aber lassen sich nach diesem Verfahren, welches vielleicht auch zur Bromirung anderer Basen geeignet ist, mit Leichtigkeit zwei oder drei Wasserstoff-Atome der Methylgruppe durch Brom ersetzen. Durch Verseifung des so gewonnenen Dibrom- und Tribrom-Nitrolepidins lassen sich Nitrochinolinaldehyd und Nitrocinchoninsäure erhalten. Die Ueberführung des Nitrochinolylaldehyds in Nitrochinolylglykolsäure,



wollte bisher nicht gelingen und scheiterte an der Verseifung des Cyanhydrins. Indessen sollen diese Versuche ebenso wie solche, das dem Benzylbromid entsprechende Monobromderivat des Lepidins und Nitrolepidins zu erhalten, noch fortgesetzt werden.

Die Homonicotinsäure, nach obigem Verfahren bromirt, lieferte ausschliesslich Cinchomeronsäure, sogar dann, wenn nur ein Mol. Brom zur Anwendung kam; es blieb dann einfach ein grosser Theil der Homonicotinsäure unverändert.

Mit Paraldehyd condensiren sich Homonicotinsäure sowie Lepidin nur schwer. Selbst nach 5-stündigem Erhitzen auf 220—230° war noch der grösste Theil des Lepidins unverändert und konnte durch Destillation mit Wasserdampf wieder gewonnen werden. Dieser Base war dann allerdings eine gegen alkalische Permanganatlösung wenig

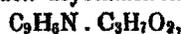
¹⁾ Diese Berichte 19, 134.

²⁾ Busch und Koenigs, *ibid.* 23, 2687.

beständige Base (γ -Allylchinolin?) beigemischt. Im Destillationsrückstand blieb eine harzige, mit Wasserdampf nicht flüchtige Base, welche vermuthlich das noch nicht genauer untersuchte, aldolartige Condensationsproduct $C_9H_8N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ darstellt.

Sehr viel leichter als Paraldehyd wirkt nun aber Formaldehyd auf Homonicotinsäure und auf Lepidin ein. Bisher ist nur die Condensation mit der letzteren Base etwas genauer studirt worden.

Erhitzt man Lepidin mit etwa der gleichen Menge 40-procentiger wässriger Formaldehydlösung 30 Stunden lang im Einschmelzrohr im Wasserbad, so vereinigen sich zwei Mol. Formaldehyd mit einem Mol. Lepidin zu einem schön krystallisirenden Product,



welches ich γ -Chinolyl-Propandiol nennen will. Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt etwa 80 pCt. vom angewandten Lepidin. Daneben findet sich noch etwas unverändertes Lepidin und eine geringe Menge eines zweiten Condensationsproductes,



entstanden durch Zusammentritt von einem Mol. Formaldehyd mit einem Mol. Lepidin. Dasselbe würde als γ -Chinolyl-Aethanol oder als Lepidylalkin zu bezeichnen sein nach Ladenburg's Vorgang, der die von ihm entdeckten aldolartigen Condensationsproducte von fetten Aldehyden mit α -Methyl-Pyridinen und Chinolinen Alkine genannt hat. Die Ausbeute an γ -Chinolyl-Aethanol wird gesteigert, wenn man Lepidin nur mit der Hälfte 40-procentiger Formaldehydlösung erwärmt, welcher man noch ein gleiches Volum Wasser hinzugesetzt hat. Dabei bleibt allerdings noch sehr viel Lepidin unverändert.

Bisher ist meines Wissens noch nie beobachtet worden, dass die in der α - oder γ -Stellung befindliche Methylgruppe von Homologen des Pyridins oder Chinolins mit mehr als einem Molekül eines Aldehyds zu reagiren vermag. Durch Condensation von Formaldehyd mit α -Picolin erhielt Ladenburg¹⁾ nur das Picolinalkin, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus Chinaldin und Formaldehyd erhielt Methner²⁾ unter ganz ähnlichen Bedingungen, wie ich sie bei der Darstellung des γ -Chinolyl-Propandiols einhielt, das Chinaldinalkin, $C_9H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (α -Chinolyl-äthanol) in einer Ausbeute von 70–80 pCt. vom angewandten Chinaldin.

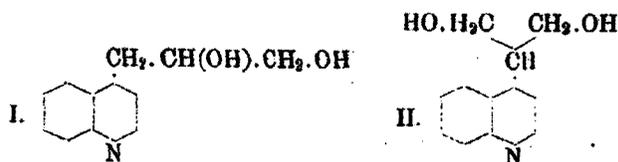
Ich glaubte anfangs, das von mir erhaltene Condensationsproduct $C_9H_8N \cdot C_3H_7O_2$ enthalte vielleicht ein Molekül Formaldehyd in krystallwasserähnlicher Bindung, wie dies z. B. auch Manasse³⁾ bei der Synthese mancher Phenolalkohole aus Phenolen und Formaldehyd

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte 22, 2584 und Ann. d. Chem. 301, 117.

²⁾ Methner, diese Berichte 27, 2689.

³⁾ Manasse, diese Berichte 27, 2411.

beobachtet hat. In dieser Vermuthung wurde ich noch bestärkt durch die Beobachtung, dass beim Erhitzen des in Rede stehenden reinen Condensationsproductes der stechende Geruch des Formaldehyds auftrat. Indessen weisen die Analysen der aus Essigester umkrystallisirten, bei 100–110° getrockneten Base, sowie die ihres salzsauren Salzes und der Platindoppelverbindung unzweideutig auf die empirische Formel $C_{12}H_{13}NO_2$ hin. Ferner gelang es durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor, ein Hydroxyl nach dem andern durch Jod zu ersetzen unter Bildung eines Mono- und Di-Jodhydrins, $C_{12}H_{12}JNO$ und $C_{12}H_{11}J_2N$. Wurde die Base $C_{12}H_{13}NO_2$ mit den genannten Reagentien im Einschmelzrohr auf 150–160° erhitzt, so bildete sich in reichlicher Menge Propylchinolin. Ebenso leicht wie die Jodhydrine lässt sich auch ein Monobromhydrin, $C_{12}H_{12}BrNO$, gewinnen. Durch die verschiedensten Oxydationsmittel erhielt ich aus der reinen Base $C_{12}H_{13}NO_2$ Cinchoninsäure in guter Ausbeute — ein Beweis dafür, dass nur eine Seitenkette in dem Condensationsproduct enthalten, und dass nicht etwa ein Formaldehydmolekül in den Chinolinrest eingetreten ist. Zwischenproducte der Oxydation habe ich bisher noch nicht fassen können. Wichtig für die Frage nach der Constitution ist vor Allem die Entscheidung darüber, ob sich das Chinolypropandiol vom γ -Normal- oder vom γ -Iso-Propylchinolin ableitet. Im ersteren Fall würde ihm die Formel I, im andern Fall die Formel II zukommen:



Ich habe das Chlorallepidin (Chinolintrichlorpropylol), $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$, welches ja ein Derivat des γ -Normalpropylchinolins sein muss, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor auf 150–160° in Propylchinolin übergeführt. Leider war die Ausbeute in diesem Fall eine wenig ergiebige und die Menge der so gewonnenen Base bisher noch nicht ausreichend zu einem eingehenden Vergleich mit der durch Reduction des Chinolypropandiols gewonnenen Verbindung. Die Frage nach der Verschiedenheit oder der Identität der beiden Basen muss ich also vorläufig noch offen lassen. Zwischen den beiden obigen Constitutionsformeln für das Chinolypropandiol lässt sich also einstweilen noch keine Entscheidung treffen. Am nächsten läge es ja vielleicht anzunehmen, dass das Lepidin zunächst je zwei Moleküle Formaldehyd zu einem Molekül Glykolaldehyd condensirt hat, der dann seinerseits mit einem Molekül Lepidin zusammentritt unter Bildung von Chinolinpropandiol. Eine

derartige Condensation von Formaldehyd zu Glykolaldehyd hat ja erst vor Kurzem von Pechmann¹⁾ beobachtet bei der Einwirkung verdünnter essigsaurer Phenylhydrazinlösung. Erwähnt sei noch, dass ich den Formaldehyd, der zur Condensation mit Lepidin diente, und der schon lange gestanden hatte, auf einen Gehalt an Glykolaldehyd prüfte, indem ich mit Wasser verdünnte Proben sowohl mit verdünnter Salpetersäure wie auch mit alkalischer Chamäleonlösung zu Oxalsäure zu oxydiren versuchte. Da ich dabei aber keine Oxalsäure erhielt, so darf ich wohl annehmen, dass der angewandte Formaldehyd keinen Glykolaldehyd enthielt.

Nach den von mir beim Lepidin gemachten Erfahrungen sollte man meinen, dass es auch beim Chinaldin und beim α -Picolin möglich sein müsse, ausser den von Methner und von Ladenburg gewonnenen Alkinen auch noch Condensationsproducte mit zwei Molekülen Formaldehyd darzustellen, welche dem γ -Chinolypropandiol analog constituirte sind. Ferner möchte ich prüfen, ob sich das γ -Picolin in derselben Weise mit Formaldehyd condensiren lässt wie das Lepidin.

Dibrom- und Tribrom-Nitrolepidin.

1 g Nitrolepidin (Schmp. 125–127°) und 2 g geschmolzenes Natriumacetat werden in 10 ccm Eisessig gelöst und in die kochend heisse Lösung 1.8 g Brom (etwas mehr als 2 Mol.) in 10 ccm Eisessig allmählich eingegossen. In etwa 10 Minuten ist die Bromirung beendigt und die Lösung nahezu farblos. Die erkaltete Lösung wird in Wasser gegossen, unter Kühlung mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen. Nach Abdestilliren der Hauptmenge des Aethers krystallisirt das Bromderivat aus. Dasselbe wird aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Die nahezu farblosen, glänzenden Kryställchen schmelzen bei 114–115° und enthalten, bei 100° getrocknet, 46.00 pCt. Brom (ber. für $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$ 46.24 pCt. Brom), besitzen also die Zusammensetzung eines Dibromnitrolepidins. Dasselbe zeigt nur mehr schwach basische Eigenschaften. Es löst sich leicht in Aether und in Benzol, schwer in Alkohol und noch weniger leicht in Ligroin. In Wasser ist es kaum löslich. Aus heisser, concentrirter Bromwasserstoffsäure krystallisirt beim Erkalten das bromwasserstoffsäure Salz aus, welches mit Wasser dissociirt und aus Weingeist krystallisirt. Die Ausbeute an zweifach gebromtem Derivat betrug 1.3 g aus 1 g Nitrolepidin.

Durch Erhitzen mit Bleiacetat und starker Essigsäure im Einschmelzrohr auf 150° oder besser durch mehrstündiges Erwärmen

¹⁾ von Pechmann, diese Berichte 36, 2459.

mit der gleichen Menge Silberacetat in 60-procentiger Essigsäure im Wasserbad wird das Dibromnitrolepidin in eine bromfreie Base übergeführt, welche mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung sofort einen flockigen, gelben Niederschlag giebt. Man gewinnt diese Verbindung — den Nitro- γ -chinolinaldehyd, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CHO}$ — am besten mittels Silberacetat in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. der Theorie, indem man das noch gelöste Silber mit Salzsäure ausfällt, das Filtrat mit fester Soda übersättigt und die ausgeschiedenen bräunlichen Flocken mit Wasser auswäscht, auf porösen Thonscherben trocknet und in heissem Benzol aufnimmt. Nach dem Erkalten, vollständiger auf Zusatz von Ligroin, fällt der Nitrochinolinaldehyd als gelblich gefärbtes Krystallpulver vom Schmp. 175° aus. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Ligroin. Zur Analyse wurde dasselbe zwei Mal aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 59.40, H 2.97.

Gef. » 59.94, » 3.89.

Nach einigen vorläufigen Versuchen scheint der Nitrochinolinaldehyd zwar nascirende Blausäure zu addiren; indessen verschmierte das Product bei Verseifungsversuchen in der Wärme wie auch in der Kälte sehr leicht unter theilweiser Rückbildung des Aldehyds.

Lässt man einen Ueberschuss von Brom auf Nitrolepidin einwirken, so erhält man ein Tribromderivat. 0.5 g Nitrolepidin und 3 g geschmolzenes Natriumacetat, in 10 ccm Eisessig gelöst, wurden kochend allmählich mit 2 g Brom in 10 ccm Eisessig versetzt. Dabei schieden sich röthlich gefärbte Flocken aus, die, durch Kochen mit Alkohol und Thierkohle gereinigt, sich beim Erkalten in schönen, glänzenden, nahezu farblosen Krystallen abschieden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz dieses Bromderivat bei 162° und besass annähernd den für ein Tribromnitrolepidin verlangten Bromgehalt 55.99 pCt. Br (ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}_2$ 56.47 pCt. Brom). Längeres Kochen mit Alkohol scheint diese Substanz theilweise zu verändern. Durch dreistündiges Erhitzen mit überschüssigem Bleiacetat in Eisessig auf 150 – 160° im Einschmelzrohr wird das Tribromnitrolepidin in eine bromfreie Säure umgewandelt, welche aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in langen, gelben Nadelchen krystallisirt. Wahrscheinlich liegt hier die dem Nitrolepidin entsprechende Nitrocinchoninsäure vor, welche ebenso wie der oben erwähnte Nitrochinolinaldehyd noch weiter untersucht werden soll.

Claus und Momberger¹⁾ fanden die Cinchoninsäure der Nitrirung unzugänglich, den Ester dieser Säure aber nach Versuchen von Lenthäuser nitrirbar. Ich beobachtete, dass die getrocknete Cin-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 56, 374 und 375.

choninsäure sich durch ein Gemisch von reiner Schwefelsäure und von starker rauchender Salpetersäure schon in der Kälte leicht nitriren lässt unter Bildung eines in sehr verdünnten Mineralsäuren kaum mehr löslichen, aus heisser Essigsäure krystallisirenden Products. Ob dasselbe identisch ist mit der aus dem Tribromnitrolepidin gewonnenen Säure oder nicht, muss die weitere Untersuchung lehren.

Die Umsetzungen, welche das Dibrom- und Tribrom-Nitrolepidin bei Behandlung mit essigsaurem Silber resp. Blei erfahren, sprechen unzweideutig dafür, dass dieselben das gesammte Brom in der Seitenkette enthalten. Man darf diese Verbindungen also folgendermassen formuliren: $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CHBr}_2$ und $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CBr}_3$. Die Gewinnung des Monobromderivats, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, wollte bisher nicht gelingen. Als 1 g Nitrolepidin unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig mit der für 1 Mol. berechneten Menge Brom erwärmt wurde, bildete sich eine erhebliche Menge (0.3 g) des schon beschriebenen Dibromderivats, während 0.3 g Nitrolepidin unverändert wieder gewonnen werden konnten. Ob nicht daneben doch vielleicht eine geringe Menge des gesuchten Monobromproducts entstanden ist, liess sich bei diesem, in kleinem Maassstab angestellten Versuch nicht entscheiden.

γ -Chinolyläthanol (Lepidinalkin), $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Zur Darstellung desselben verfuhr ich ähnlich wie Methner (l. c.) bei der Synthese des Chinaldinalkins. 2 g Lepidin, 1 g 40-procentiger Formaldehydlösung und 1 ccm Wasser oder 1 ccm 50-procentiger Alkohol wurden im Einschmelzrohr 16–17 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Der wenig gefärbte Rohrinhalt wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure drei Mal mit Aether ausgeschüttelt. Darauf wurde alkalisch gemacht und die ölig ausgeschiedenen Basen durch wiederholtes Anschütteln mit einem Gemisch von Aether und Chloroform aufgenommen. Nach Verjagung der Lösungsmittel wurde das in grosser Menge vorhandene unveränderte Lepidin durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben. Der fast farblose Destillationsrückstand wurde heiss filtrirt, nach dem Erkalten mit Natronlauge versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung von γ -Chinolypropandiol (0.9 g aus 10 g Lepidin) abfiltrirt und mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Beim Verdampfen des Aethers blieb die Base ölig zurück. Dieselbe wurde in kochender, einprocentiger, wässriger Pikrinsäure-Lösung aufgenommen und heiss von etwas Harz abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirte das Pikrat in schönen, gelben Nadelchen, welche bei 155–157° schmolzen. Der Schmelzpunkt änderte sich auch durch nochmaliges Umkrystallisiren des Pikrats aus heissem Wasser nicht mehr. Die Ausbeute an diesem reinen Salz betrug 5.8 g aus 10 g Lepidin.

Das reine Pikrat wurde durch verdünnte Salzsäure zersetzt, die Pikrinsäure durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entfernt, die fast farblose salzsaure Lösung zur Trockne verdampft und der krystallinische Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen, filtrirt und mit Aether versetzt, worauf das salzsaure Salz in farblosen Kryställchen ausfiel. Das zuerst im Exsiccator und dann bei 100–110° getrocknete Salz enthielt 16.74 pCt. Chlor (ber. 16.94 pCt. Chlor für $C_{11}H_{11}NO.HCl$). Ein Präparat zweiter Darstellung, welches nochmals aus wenig Alkohol umkrystallisirt und bei 100–110° getrocknet war, wurde verbrannt.

$C_{11}H_{11}NO.HCl$. Ber. C 63.00, H 5.72.
Gef. » 63.04, » 6.05.

Das salzsaure Salz ist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich, es schmilzt unscharf bei 146°. Die nicht zu verdünnte Lösung des salzsauren Salzes scheidet auf Zusatz von Sublimatlösung eine schön krystallisirte Doppelverbindung aus. Das aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirte Platindoppelsalz stellte gelbrothe Kryställchen dar und schmolz bei 202° unter Zersetzung. Dasselbe war krystallwasserfrei und hinterliess, bei 130–140° getrocknet, beim Glühen 25.87 pCt. Platin [ber. für $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$ 25.73 pCt. Pt].

Die freie Base habe ich bisher noch nicht krystallisirt erhalten.

γ -Chinolypropandiol, $C_9H_9N.C_3H_5(OH)_2$.

10 g Lepidin, 9 g 40-procentige Formaldehydlösung und 3 cem Wasser werden im Einschmelzrohr 32 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Der Rohrinhalt wird nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure zunächst wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, dann mit Soda übersättigt und wiederum 3–4-mal mit Aether ausgeschüttelt, welcher etwas unverändertes Lepidin und γ -Chinolyäthanol aufnimmt, während das γ -Chinolypropandiol in Aether nur wenig löslich ist. Die letztgenannte Base wird jetzt fest krystallinisch und kann auf dem Filter abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute an rohem lufttrocknem γ -Chinolypropandiol beträgt etwa 80 pCt. vom angewandten Lepidin. Man kann dieses Condensationsproduct durch Umkrystallisiren aus Essigester reinigen. Am besten führt man dasselbe aber zunächst in das salzsaure Salz über, krystallisirt dieses aus absolutem Alkohol um, fällt dann die Base durch Soda und krystallisirt dieselbe aus Essigester um. Man erhält so das γ -Chinolypropandiol in schönen, farblosen Täfelchen, welche nach dem Trocknen bei 110° den Schmp. 127–129° zeigen. Die Base krystallisirt auch aus heissem Wasser, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, in feinen Nadeln. Von Alkohol, Methylal, Chloroform, Benzol und Essigester wird dieselbe namentlich in der Wärme leicht

aufgenommen, von Aether und besonders von Ligrolin wird sie dagegen nur wenig gelöst. Die Base scheint Krystallwasser zu enthalten, wenigstens schmilzt dieselbe lufttrocken bedeutend niedriger, als nach dem Erhitzen auf 110° . Zur Analyse wurde die aus Essigester umkrystallisirte Base bei 110° getrocknet.

$C_{12}H_{13}NO_2$.	Ber. C 70.93,	H 6.40.
$C_{11}H_{11}NO$.	» » 76.30,	» 6.36.
	Gef. » 71.00, 71.27,	» 6.71, 6.72.

Die Analyse II bezieht sich auf ein Präparat, welches nicht durch Ueberführung in das salzsaure Salz gereinigt, sondern direct aus Essigester umkrystallisirt worden war, und welches offenbar noch eine geringe Menge Chinolylathanol enthielt.

Das aus Alkohol umkrystallisirte salzsaure Salz des Chinolypropandiols schmolz unter vorherigem starkem Sintern bei ca. 172° und enthielt 14.73 pCt. Chlor (ber. für $C_{12}H_{13}NO_2, HCl$ 14.82 pCt. Cl).

Die Platindoppelverbindung scheidet sich beim Verdunsten der verdünnt salzsauren Lösung in gelbrothen Krystallwarzen aus. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure schmolz dieselbe unter Zersetzung bei $200-202^{\circ}$. Von zwei lufttrocknen Präparaten verschiedener Darstellung enthielt das eine zwei Moleküle Krystallwasser (Gewichtsverlust bei 130° 4.11 pCt., ber. für 2 Moleküle H_2O 4.23 pCt.), das andere etwas weniger als 0.5 pCt. Zur Platinbestimmung wurden beide Präparate bei 130° getrocknet.

$(C_{12}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.85. Gef. Pt 24.17, 23.96.

Vermischt man concentrirte, wässrige Lösungen von Sublimat und von salzsaurem γ -Chinolypropandiol, so scheidet sich eine schön krystallisirende Verbindung aus, welche sich auf Zusatz von Salzsäure leicht löst. Das Pikrat krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmp. $170-172^{\circ}$.

Bei gelindem Erwärmen von Chinolypropandiol mit Salpetersäure oder mit einer Lösung von Brom in überschüssiger Natronlauge bildet sich reichlich Cinchoninsäure. Dieselbe Säure bildet sich auch bei der Einwirkung kalter, verdünnter, schwefelsaurer Chromsäurelösung; in sehr geringer Menge entsteht daneben eine lepidinähnlich riechende Base, die, aus der alkalisch gemachten Lösung mit Aether ausgeschüttelt, auf essigsaures Phenylhydrazin einwirkte. Ebenso oxydirte auch kaltes Permanganat zu Cinchoninsäure, gleichzeitig schien auch wieder eine geringe Menge einer mit Phenylhydrazin reagirenden basischen Verbindung zu entstehen.

Wie schon oben erwähnt, macht sich beim Erhitzen des Chinolypropandiols im Reagensglase intensiver Formaldehyd-Geruch bemerkbar. Ich erhitzte nun 0.6 g der reinen Base im Metallbad im Fractionirkölbchen mit Vorlage im luftverdünnten Raum. Gegen 190° begann eine lebhafte Gasentwicklung und in der Vorlage verdichtete sich ein

weisser Beschlag von Trioxymethylen. Selbst bis 300° ging nur sehr wenig einer öligen Substanz über, welche nach Lepidin roch, und welche durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, kalte Chamäleonlösung sofort entfärbte. Dieselbe enthält also wohl ausser etwas Lepidin eine ungesättigte Base. Die Hauptmenge des Chinolypropandiols war bis 300° (im luftverdünnten Raum) nicht übergegangen und war in eine unerquickliche, harzige Masse umgewandelt. Chinolyäthanol hatte sich also beim Erhitzen im Vacuum nicht gebildet.

Monobromhydrin des γ -Chinolypropandiols.



2 g γ -Chinolypropandiol werden mit 14 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man verjagt darauf die Hauptmenge der Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad, übersättigt die kalte, verdünnte Lösung mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Beim Verdunsten der mit Wasser gewaschenen ätherischen Lösung scheiden sich schön farblose Tafelchen aus. Der Aether-Rückstand (1.8 g) wird in nicht zu viel kaltem Methylalkohol aufgenommen und die bromhaltige Base durch Wasser ausgespritzt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Benzol erhält man das Bromhydrin in farblosen Tafelchen vom Schmelzpunkt 126—127°. Die im Vacuum-Exsiccator getrocknete Substanz enthielt 29.73 pCt. Brom (ber. für $C_{12}H_{12}BrNO$ 30.07 pCt. Brom).

Das Monobromhydrin ist sehr leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Chloroform, Essigester, Aceton und Methylal, schwerer löslich in kaltem Benzol und Acetal, sehr schwer in Ligroin.

Auffallend ist das Verhalten dieser Base beim Erhitzen. Im Capillarröhrchen schmilzt dieselbe bei 126—127°, entwickelt dann gegen 180° Gas und wird dann plötzlich fest und gelb. Eine abgewogene Menge des im Vacuum-Exsiccator getrockneten Bromhydrins hatte nach ein- bis zwei-stündigem Erhitzen auf 100—110° kaum an Gewicht verloren, war nun aber fast vollständig wasserlöslich geworden, indem dasselbe in das bromwasserstoffsäure Salz einer bromfreien, ätherlöslichen Base übergegangen war. Auch schon bei längerem Kochen der Lösung des Bromhydrins in Alkohol oder in Benzol scheint dieselbe Veränderung vor sich zu gehen. Die Umwandlungen des Bromhydrins durch Hitze sollen weiter verfolgt werden, sobald mir wieder Material zur Verfügung steht.

Aus der Benzol-Mutterlauge vom Monobromhydrin liess sich durch Zusatz von Ligroin noch eine krystallisirte, unscharf bei 110—112° schmelzende Verbindung gewinnen, welche vielleicht das Dibromhydrin ist. Auf die Beimengung eines solchen wies eine frühere Analyse des noch nicht durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigten Bromhydrins hin, welche 6 pCt. Brom zu viel ergeben hatte.

Während sich durch längeres Kochen mit concentrirter Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoff-Säure leicht ein oder auch beide Hydroxyle des Chinolypropandiols gegen Halogen austauschen lassen, hatte sich selbst bei 7-stündigem Kochen dieser Base mit concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) kaum eine Spur einer chlorhaltigen Base gebildet.

Mono- und Di-Jodhydrin des γ -Chinolypropandiols.

Diese beiden Basen entstehen neben einander, wenn man 2 g Chinolypropandiol 2—3 Stunden mit 20 ccm constant siedender Jodwasserstoffsäure und 1 g amorphem Phosphor unter Rückfluss kocht. Beim Erkalten krystallisirt das schwer lösliche Jodhydrat des Dijodhydrins aus, welches abgesaugt, in heissem Sprit gelöst und vom Phosphor durch Filtration getrennt wird. Es krystallisirt beim Abkühlen in schön goldgelben Nadeln, die bei 188° unter Zersetzung schmelzen. Beim Eingiessen der alkalischen Lösung dieses Salzes in überschüssige, stark verdünnte Sodalösung scheidet sich das freie Dijodhydrin sofort fest und farblos aus. Zur Reinigung wird dasselbe zuerst aus Alkohol und dann aus Essigester umkrystallisirt. Längeres Kochen mit Sprit scheint die Base allmählich zu verharzen, in Aether ist sie sehr schwer löslich. Sie schmilzt unscharf unter Zersetzung gegen 140°. Die Jodbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz nach Carius ergab 59.33 pCt. Jod (ber. für $C_{12}H_{11}J_2N$ 60.04 pCt. Jod).

Zur Gewinnung des Monojodhydrins wird das Filtrat vom jodwasserstoffsäuren Dijodhydrin und vom Phosphor mit Wasser verdünnt, ein Theil der Jodwasserstoffsäure abgestumpft, von etwas Harz abfiltrirt und das Filtrat unter Kühlung mit verdünnter Natronlauge übersättigt. Die hierbei ausfallenden, wenig gefärbten Flocken werden in Aether aufgenommen. Nach dem Einengen der mit Wasser gewaschenen ätherischen Lösung schied sich das Monojodhydrin in fast farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 117—119° aus. Dasselbe enthielt nach dem Trocknen im Vacuum-Exsiccator 41.16 pCt. Jod (ber. für $C_{12}H_{12}JNO$ 40.57 pCt. Jod). Die Base ist in Sprit und in Aether bedeutend leichter löslich als das Dijodhydrin. Dieselbe löst sich auch in Essigester. Erhitzt man sie längere Zeit auf 100°, so färbt sie sich gelb. Der um 0.6 pCt. zu hohe Jodgehalt des Monojodhydrins und der um etwa 0.7 pCt. zu niedrige des Dijodderivats deuten darauf hin, dass jede der beiden Basen noch eine kleine Beimengung der andern enthielt. Die Ausbeute an jodwasserstoffsäurem Dijodhydrin betrug 0.7 g aus 2 g Chinolypropandiol und ausserdem wurde noch 1 g Monojodhydrin erhalten. Letzteres geht durch 3—4-stündiges Kochen mit 20 Theilen constant siedender Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor in das Dijodhydrin über,

welches unter denselben Bedingungen nur schwer angegriffen wird. Die Reduction zu γ -Propylchinolin erfolgt erst bei 150—160°.

γ -Propylchinolin aus γ -Chinolypropandiol.

Je 1 g salzsaures Chinolypropandiol, 0.5 g amorpher Phosphor und 12 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) wurden im Einschmelzrohr 6—7 Stunden auf 150—160° erhitzt. Die erkalteten Röhren öffneten sich beim Aufblasen unter starkem Druck; sie enthielten eine hellgelbe Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich etwas jodwasserstoffsäures Dijodhydrin (0.2 g) aus. Das Filtrat von diesem Salz wurde mit Natronlauge übersättigt. Darauf wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether-Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Es ging in reichlicher Menge eine ölige, fast völlig jodfreie Base über, welche dem Chinaldin ähnlich roch, und welche gegen kalte alkalische Permanganatlösung mehrere Minuten beständig war. Dem mit starker Natronlauge versetzten Destillat wurde die Base durch Aether entzogen.

Ihr Platindoppelsalz scheidet sich aus verdünnter Salzsäure in Nadeln, aus concentrirter Lösung in derberen Krystallen aus und schmilzt unter Zersetzung gegen 204°. Das wiederholt aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Platinchlorid umkrystallisirte lufttrockne Salz verlor durch das Trocknen bei 130—140° 3.15 pCt. an Gewicht (ber. für $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser 3.59 pCt.) und hinterliess dann beim Glühen 25.98 pCt. Platin [auf das getrocknete Salz bezogen] (ber. für $(C_{12}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$ 25.87 pCt. Pt).

Ein Präparat früherer Darstellung (allerdings nur 0.0923 g) enthielt lufttrocken 4.65 pCt. Wasser (ber. für 2 Mol. 4.57 pCt.) und bei 130—140° getrocknet 25.79 pCt. Platin.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 172—173°. Das salzsaure und schwefelsaure Salz des γ -Propylchinolins krystallisirten nicht. Das Golddoppelsalz fällt zuerst harzig aus, verwandelt sich aber nach mehrtägigem Stehen in Nadelchen. Sublimat, Cadmiumchlorid und Zinnchlorid rufen in mässig concentrirten, salzsauren Lösungen der Base zunächst ölige Fällungen hervor, die sich in der Hitze lösen und beim langsamen Erkalten sehr schön krystallisiren. Das Jodmethylat, gelbe Krystalle, ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt unter Dunkelfärbung gegen 173°.

Die Reduction des Condensationsproducts des Chlorals mit Lepidin zu γ -Normalpropylchinolin erfolgt bei Weitem nicht so glatt wie die des γ -Chinolypropandiols. Zur Darstellung von

γ -Normalpropylchinolin

wurden je 0.5 g Chlorallepidin, $C_7H_9N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$, mit 0.8 g amorphem Phosphor und 8 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) eingeschmolzen und 10—11 Stunden auf 150—160° erhitzt. Die erkalteten Röhren zeigten beim Oeffnen starken Druck. Die hellgefärbte Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda übersättigt, welche eine ziemliche Menge einer noch nicht genauer untersuchten, organischen Verbindung aufnahm, und darauf wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether-Rückstand wurde mit Wasserdampf destillirt. Es ging eine fast halogenfreie, ölige Base über, welche gegen kalte Permanganat-Lösung ziemlich beständig war. Diese Base wurde in Aether aufgenommen, dem Aether durch verdünnte Salzsäure entzogen und in das Platindoppelsalz übergeführt, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure (unter Zusatz von etwas Platinchlorid) gereinigt wurde. Dasselbe war krystallwasserfrei und enthielt nach dem Trocknen bei 130—140° 25.86 pCt Platin (ber. für $(C_{13}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$ 25.88 pCt. Pt). Dasselbe schmolz unter Zersetzung etwa 8° niedriger, als die bei 110° getrocknete Probe des entsprechenden Salzes des Reductionsproductes vom Chinolypropandiol. Das Pikrat ist sehr schwer löslich in Alkohol und krystallisirt aus demselben in gelben Nadelchen, die unter vorherigem Siutern bei ca. 198°, also etwa 25° höher schmelzen, als die correspondirende Verbindung der andern Provenienz. Das salzsaure Salz des γ -Normalpropylchinolins lässt sich durch Zusatz von Aether zu der alkalischen Lösung leicht krystallisirt erhalten, was mir bei der andern Base nicht gelingen wollte. Es schmilzt bei 156—157°. Mit Zink-, Cadmium- und Quecksilber-Chlorid bildet dasselbe gut krystallisirende Doppelsalze. Das Hydrochloraurat fällt zunächst ölig aus, wird aber bald krystallinisch.

Ob die beobachteten Unterschiede zwischen den Salzen der beiden γ -Propylchinoline zu Recht bestehen, oder ob dieselben lediglich auf Verunreinigungen zurückzuführen sind, lässt sich erst nach der Darstellung und sorgfältigen Reinigung grösserer Mengen der beiden Basen entscheiden.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen hat mich Hr. Karl Bernhart mit gewohnter Ausdauer, Energie und Geschicklichkeit unterstützt, wofür ich demselben zu wärmstem Dank verpflichtet bin.

402. P. Jannasch: Ueber quantitative Metalltrennungen in ammoniakalischer und saurer Lösung durch Hydroxylamin und durch Hydrasin.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. October.)

I. P. Jannasch und G. Devin: Die Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe.

1. Trennung von Quecksilber und Kupfer.

Zur Ausführung dieser Trennungen nahmen wir Quecksilberchlorid und Kupfersulfat. 0.2—0.4 g von jedem Salz wurden in 50 ccm Wasser gelöst unter nachträglicher Zugabe von 1 g Weinsäure. Nachdem letztere gelöst ist, fügt man 25 ccm concentrirtes Ammoniak und 20 ccm einer 10-procentigen Hydroxylaminchlorhydratlösung hinzu. Die Flüssigkeit ändert zunächst ihre Farbe, indem die ursprünglich grüne Lösung farblos wird. Dann stellt man die Mischung bedeckt auf einen Asbestteller und erwärmt unter häufigem Umrühren 15 Minuten lang über freier Flamme. Hierbei wird das Quecksilber metallisch abgeschieden. Man lässt jetzt die Flüssigkeit erkalten und einige Stunden absetzen, damit die fein vertheilten Quecksilberkügelchen sich zusammenlagern können und sich nachher leichter abfiltriren lassen. Nunmehr sammelt man den Niederschlag von metallischem Quecksilber auf einem quantitativen Filter¹⁾, wäscht es mit warmem Wasser aus und giebt das Filter nebst Niederschlag in eine kleine Porzellanschale. Man übergiesst alsdann mit stärkster rauchender Salpetersäure und dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Das Eindampfen mit der Salpetersäure wird zum Zweck möglicher Zerstörung der organischen Substanz zwei- bis drei-mal wiederholt und schliesslich der Rückstand mit einigen ccm concentrirter Salzsäure aufgenommen. Löst er sich nicht völlig klar, so giebt man etwas chlorsaures Kalium hinzu, welches ein klares Auflösen sehr beschleunigt. Diese Lösung wird in ein geräumiges Becherglas filtrirt, mit Wasser auf 250—300 ccm verdünnt und bei 70—80° mit Schwefelwasserstoffgas bis zum schnellen Absetzen des Niederschlags behandelt, um schliesslich das erhaltene Sulfid in bekannter Art zu bestimmen (cfr. Prakt. Leitf. d. Gewichts-Analyse von P. Jannasch, Leipzig bei Veit & Co. S. 116).

Die alles Kupfer enthaltende Lösung erwärmt man auf dem Wasserbade, um das überschüssige Ammoniak zu verjagen, setzt

¹⁾ Bei vorschriftsmässiger Fällung und gutem Filter läuft der Quecksilberniederschlag niemals trübe durch. Bei mangelhafter Qualität des Fliesspapiere bediene man sich eines kleinen Doppelfilters resp. eines einfachen Filters mit unterlegter Spitze.

darauf etwas Bromwasser hinzu und säuert mit Salzsäure an. Alsdann fällt man das Kupfer am besten durch Rhodankalium und wägt zum Schluss als Kupferoxyd, in welches sich gerade Kupferrhodanür sehr leicht und vollständig überführen lässt (cfr. a. a. O. S. 33).

Analysa. 0.2920 g HgCl_2 und 0.2472 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 0.5392 g angew. Substanz gaben: 0.2497 g HgS = 0.2152 g Hg = 39.91 pCt. (Theorie = 39.98 pCt.) und 0.0790 g CuO = 14.65 pCt. (Theorie = 14.58 pCt.)¹⁾.

2. Trennung von Quecksilber und Wismuth.

Die zur Trennung benutzten Mischungen von Sublimat und Wismuthoxyd wurden in 3 ccm Salzsäure, 1 g Weinsäure und 100 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 25 ccm concentrirtes Ammoniak und 20 ccm 10-procentige salzsaure Hydroxylaminlösung. Die Mischung wird wiederum im bedeckten Becherglase 15 Minuten über freier Flamme unter häufigem Umrühren erwärmt. Man lässt erkalten, 3—6 Stunden absitzen, filtrirt das metallisch abgeschiedene Quecksilber ab und behandelt es wie a. a. O. beschrieben.

Die abfiltrirte Wismuthlösung wird nach Verjagung des überschüssigen Ammoniaks oder auch direct mit Salzsäure angesäuert, wobei leicht Spuren von basischem Wismuthsalz ausfallen, die sich jedoch bei weiterem Zusatz der Salzsäure wieder lösen. Alsdann fällt man heiss mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt sofort ab und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser. Jetzt spült man die Hauptmenge des Niederschlages in ein Becherglas, befreit das Filter von den anhaftenden Resten mit verdünntem, warmem Königswasser und kocht nunmehr am Ende allen Niederschlag von Wismuthsulfid unter besonderem Zusatz von Bromwasser und Wasserstoffsuperoxyd, was von überaus günstigem Einfluss auf die glatte Lösung des Wismuths ist. Nach dem Abfiltriren des zurückgebliebenen Schwefels, Auswaschen des Filters mit heisser Salzsäure (1:4) und schliesslich kochendem Wasser, fällt man das Wismuth als Hyperoxydhydrat und wägt im Platintiegel (a. a. O. S. 92 u. 158).

Analysa. 0.2722 g HgCl_2 + 0.2900 g Bi_2O_3 = 0.5622 g angew. Substanz gaben: 0.2324 g HgS = 0.2003 g Hg = 35.63 pCt. (Theorie 35.75 pCt.) und 0.2890 g Bi_2O_3 = 51.40 pCt. (Theorie = 51.58 pCt.)

3. Trennung von Quecksilber und Blei.

Die betreffenden Metallsalze wurden in 50 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst und darnach mit 2 g Weinsäure versetzt. Wenn die Weinsäure gelöst ist, fügt man 20 ccm concentrirtes

¹⁾ Ich gebe in diesen Mittheilungen der Hauptresultate meist nur eine Analyse an; weitere Analysen und besondere Einzelheiten der Methode können in den bereits bei Hörning (Heidelberg) erschienenen Inauguraldissertationen meiner Schüler nachgesehen werden.

Ammoniak und 20 ccm 10-procentige Hydroxylaminchlorhydratlösung hinzu, worauf die Fällung und Bestimmung des Quecksilbers wie früher erfolgt.

Die ammoniakalisch weinsaure Bleilösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert und das Blei mit Schwefelwasserstoff daraus abgetrennt. Den Niederschlag behandelt man behufs Wiederlösung in bekannter Weise weiter und bewerkstelligt die endgültige Fällung des Bleis entweder als Hyperoxydhydrat oder als Sulfat (cfr. hierüber a. a. O. S. 73, 88, 89 und 158).

Analyse. $0.3754 \text{ g HgCl}_2 + 0.6080 \text{ g Pb(NO}_3)_2 = 0.9834 \text{ g angew. Substanz gaben: } 0.3210 \text{ g HgS} = 0.2767 \text{ g Hg} = 29.15 \text{ pCt. (Theorie } 29.20 \text{ pCt.) und } 0.5550 \text{ g PbSO}_4 = 0.3793 \text{ g Pb} = 38.57 \text{ pCt. (Theorie } 38.64 \text{ pCt.)}$.

4. Trennung von Quecksilber und Cadmium.

Die angewandten Salze wurden in 50 ccm Wasser unter Hinzufügung von 2 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und bei Gegenwart von 1 g Weinsäure mit 25 ccm concentrirtem Ammoniak und 20 ccm einer 10-procentigen Hydroxylaminchlorhydratlösung in der Wärme gefällt u. s. f.

Das Filtrat, welches das Cadmium enthält, wird zunächst erhitzt, um das Ammoniak möglichst zu verjagen, darauf mit Salzsäure angesäuert und in der Hitze mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt. Nach Wiederaufnahme des gesammelten, rein gelben Cadmiumsulfides in kochendem, verdünntem Königswasser erfolgt dessen Abscheidung als Carbonat etc. nach S. 71 (a. a. O.).

Analyse. $0.3396 \text{ g HgCl}_2 + 0.2920 \text{ g } 3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O} = 0.6316 \text{ g angew. Substanz gaben: } 0.2880 \text{ g HgS} = 0.2482 \text{ g Hg} = 39.36 \text{ pCt. (Theorie } 39.70 \text{ pCt.) und } 0.1445 \text{ CdO} = 22.88 \text{ pCt. (Theorie } = 23.11 \text{ pCt.)}$.

5. Trennung von Quecksilber und Arsen.

Damit die zur Verwendung kommende arsenige Säure sich leichter auflöse, wurde sie vorher fein zerrieben, dann mit dem Quecksilberchlorid zusammen in ein Becherglas gegeben, mit 5 ccm concentrirter Salpetersäure und 25 ccm Wasser übergossen und über freie Flamme auf einem Asbesteller langsam erhitzt. Nach vollendeter Operation fügt man 50 ccm Wasser nebst 2 g Weinsäure hinzu und fällt endlich das Quecksilber mit 30 ccm concentrirtem Ammoniak und 20 ccm einer 10-procentigen salzsauren Hydroxylaminlösung. Beträgt das Filtrat-Volumen nicht über 150 ccm, so kann man jetzt direct in der ammoniakalisch weinsauren Arsenlösung die Fällung des Arsens durch Magnesiumchlorid vornehmen. Andernfalls hat man zunächst mit Salpetersäure anzusäuern, entsprechend zu concentriren etc. (cf. a. a. O. S. 64 und 67).

Analyse. $0.4218 \text{ g HgCl}_2 + 0.2676 \text{ g As}_2\text{O}_3 = 0.6894 \text{ g angew. Substanz gaben: } 0.3610 \text{ g HgS} = 0.3112 \text{ g Hg} = 45.14 \text{ pCt. (Theorie} = 45.20 \text{ pCt.)}$
und $0.4187 \text{ Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.2674 \text{ g As}_2\text{O}_3 = 38.78 \text{ pCt. (Theorie} = 38.82 \text{ pCt.)}$.

6. Trennung von Quecksilber und Antimon.

Quecksilberchlorid und metallisches Antimon wurden in einem Becherglase unter Bedeckung durch 5 ccm Königswasser gelöst. Dann giebt man 2 g Weinsäure und 50 ccm Wasser hinzu, schliesslich 30 ccm concentrirtes Ammoniak und 20 ccm 10-procentige salzsaure Hydroxylaminlösung u. s. f. Das Filtrat von der Quecksilberfällung wird mit Salzsäure angesäuert und heiss mit Schwefelwasserstoffgas gefällt. Die endgültige Wägung des Antimons erfolgte entweder als SbO_2 oder Sb_2S_3 (a. a. O. S. 145).

Analyse. $0.1622 \text{ g HgCl}_2 + 0.3506 \text{ g Sb} = 0.5128 \text{ g angew. Substanz gaben: } 0.1890 \text{ g HgS} = 0.1198 \text{ g Hg} = 23.37 \text{ pCt. (Theorie} = 23.35 \text{ pCt.)}$
und $0.4904 \text{ g Sb}_2\text{S}_3 = 0.4436 \text{ g SbO}_2 = 86.50 \text{ pCt. (Theorie} = 86.64 \text{ pCt.)}$.

7. Trennung von Quecksilber und Zinn.

Wir lösten Sublimat und Pinksalz in 5 ccm concentrirter Salzsäure und 25 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen und Bedeckung des gewählten Becherglases. Alsdann fügt man 3 g Weinsäure, 30 ccm Ammoniak und 20 ccm einer 10-procentigen salzsauren Hydroxylaminlösung hinzu, worauf die Isolirung des Quecksilbers genau wie vordem erfolgt.

Die filtrirte ammoniakalische weinsaure Zinnlösung wird alsdann mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak wieder ammoniakalisch gemacht, wobei ein Theil des Zinns als Zinnhydroxyd ausfällt. Man fügt nun reines Schwefelammonium hinzu, wodurch der Niederschlag wieder in Lösung geht und fällt hieraus das Zinn durch Ausäuern mit Salzsäure als bräunlich gefärbtes Schwefelzinn. Die weitere Verarbeitung dieses Niederschlages cf. a. a. O. S. 163 und 174.

Analyse. $0.3700 \text{ g HgCl}_2 + 0.3308 \text{ g SnCl}_4 \cdot (\text{NH}_4\text{Cl})_2 = 0.7008 \text{ g angew. Substanz gaben: } 0.3160 \text{ g HgS} = 0.2724 \text{ g Hg} = 38.75 \text{ pCt. (Theorie} = 38.99 \text{ pCt.)}$
und $0.1448 \text{ g SnO}_2 = 20.66 \text{ pCt. (Theorie} = 19.27 \text{ pCt.)}$.

Da die Resultate der Zinnbestimmungen gleichmässig zu hoch (im Mittel 1.25 pCt.) ausfielen, wurden in dem vorliegenden Pinksalz directe Zinnbestimmungen gemacht, welche im Mittel 43.90 pCt. SnO_2 lieferten, während die Formel nur 40.84 pCt. SnO_2 enthält. Auf dieses Resultat zurückbezogen, stimmten nun unsere sämtlichen Analysen in der zufriedenstellendsten Weise, so die hier mitgetheilte auf 0.05 pCt. zu viel. (Berechnung = 20.71 pCt. statt wie oben 19.27 pCt.)

Die von uns im Vorangehenden mitgetheilten Quecksilbertrennungen gehören jetzt zu den besten, welche wir besitzen; sie sind nicht nur höchst einfach in ihrer Ausführung, sondern auch sicher

und sehr genau. Ihr praktischer Werth dürfte sich noch erhöhen, wenn man das vorliegende, in Lösung verbleibende Metall direct elektrolytisch bestimmt. Mit der Erledigung dieser Aufgabe ist gegenwärtig Hr. H. Dürselen beschäftigt.

II. P. Jannasch und F. Alffers: Die Trennung des Quecksilbers von Molybdän und Wolfram, sowie von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

Die grosse Genauigkeit, Leichtigkeit und Annehmlichkeit der Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Schwefelwasserstoff-Gruppe veranlasste uns ferner zur Ausdehnung der Hydroxylaminmethode auf einige seltenere Elemente, wie Molybdän und Wolfram, und weiterhin auf die Metalle der Schwefelammoniumgruppe. Ganz abgesehen von der rein wissenschaftlichen Seite der Untersuchung, haben sichere Quecksilbertrennungen auch an letzterer Stelle ihren unleugbaren Allgemeinwerth, da die Genauigkeit der Schwefelwasserstofffällung in beliebig sauren Lösungen nur allzu häufig Schwierigkeiten begegnet¹⁾. Einen weiteren Vortheil gewährt ausserdem die neue Methode dadurch, dass es mit ihrer Hülfe möglich ist, gleichzeitige Schwefelsäurebestimmungen in derselben Substanzmenge, sogar bei Gegenwart von Nitraten, vorzunehmen (cf. die folgende Abhandlung III).

1. Trennung von Quecksilber und Molybdän.

In einer Porzellanschale wurden ca. je 0.3 g Quecksilberchlorid und molybdänsaures Ammonium mit 40–50 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst. Der Lösung fügte man 3–4 g Weinsäure oder Citronensäure hinzu, erwärmte auf 70° und fällte das Quecksilber durch 3 g Hydroxylamin in 30–40 ccm Ammoniaklösung. Die Filtration des Niederschlages geschah nach 2-stündigem Stehenlassen der Fällung.

Das alles Molybdän enthaltende Filtrat wurde mit 60 ccm Schwefelammonium gemischt, auf offener Flamme erhitzt und durch reichlichen Zusatz von starker Salzsäure Molybdäntrisulfid gefällt. Der Niederschlag ist $\frac{1}{2}$ Stunde im Kochen zu erhalten, worauf man ihn sammelt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, auswäscht, trocknet und im Sauerstoffstrome glüht. Jedes Glühen vor dem Gebläse ist zu vermeiden, da hierbei durch Schmelzen und Sublimation des gebildeten Trioxydes Verluste eintreten. Auch Sorge man dafür, das Filter, möglichst von Niederschlag befreit, für sich zu veraschen.

Analysa. $0.3427 \text{ g HgCl}_2 + 0.2685 \text{ g (NH}_4\text{)}_6\text{Mo}_7\text{O}_{21} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} = 0.6112 \text{ g angew. Subst. gaben: } 0.2925 \text{ g HgS} = 0.2521 \text{ g Hg} = 41.24 \text{ pCt. (Theorie} = 41.37 \text{ pCt.) und } 0.2186 \text{ g MoO}_3 = 35.77 \text{ pCt. (Theorie} = 35.81 \text{ pCt.)}$

¹⁾ cf. Zeitschr. f. anorgan. Chem. 12, 136.

2. Trennung von Quecksilber und Wolfram.

Zur Verwendung gelangten Quecksilberchlorid und Wolframsäureanhydrid, W_2O_7 , oder wolframsaures Natrium, $\text{W}_2\text{O}_7 \cdot \text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

In dem gegebenen Salzgemenge wurde mit 40—50 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure das Quecksilberchlorid gelöst, und wenn wolframsaures Natrium vorlag, dieses ebenfalls vollkommen. Bei Benutzung des Anhydrids ging letzteres aber nicht mit in Lösung, weshalb man jetzt überschüssiges Ammoniak, welches einige Tropfen Natronlauge enthält, nachträglich zufügen muss, worauf durch 5 g Weinsäure oder Citronensäure das hierbei ausgefallte Quecksilberpräcipitat wieder in Lösung zu bringen ist. Das Quecksilber wird nun mit 3—5 g Hydroxylamin (stark ammoniakalische Lösung) in der Wärme gefällt und als Schwefelquecksilber bestimmt.

Da wir bei der Isolirung des Wolframs aus dem Filtrat nach den bislang üblichen Methoden nur annähernd genaue Werthe erzielen konnten, wollen wir uns hier auf die Angabe der erhaltenen Quecksilberwerthe beschränken und später über ein verbessertes Verfahren der Bestimmung des Wolframs unter vorliegenden Bedingungen berichten.

Analysen. I. $0.3446 \text{ g HgCl}_2 + 0.0994 \text{ g W}_2\text{O}_7 = 0.4440 \text{ g angew. Subst. gaben: } 0.2941 \text{ g HgS} = 0.2535 \text{ g Hg} = 57.09 \text{ pCt. (Theorie} = 57.27 \text{ pCt.)}$

II. $0.2914 \text{ g HgCl}_2 + 0.2998 \text{ g W}_2\text{O}_7 = 0.5912 \text{ g angew. Subst. gaben: } 0.2480 \text{ g HgS} = 0.2137 \text{ g Hg} = 36.15 \text{ pCt. (Theorie} = 36.37 \text{ pCt.)}$

3. Trennung von Quecksilber und Aluminium.

Zur Verwendung kamen Quecksilberchlorid und Ammoniumalaun. 0.4 g Quecksilberchlorid und 0.3 g des Alauns wurden in 50 ccm Wasser, dem etwa 1 ccm concentrirte Salzsäure zugesetzt war, gelöst. Zu der Lösung fügten wir 3 g reine Oxalsäure in Substanz hinzu und erwärmten jetzt die Flüssigkeit auf 70—80°. Währenddem bereitet man eine Lösung von 4 g salzsaurem Hydroxylamin in 40 ccm Ammoniak und lässt dieselbe unter Umrühren in die heisse Metallsalzlösung fließen. Das so vollständig ausgefallte Quecksilber wird nach 1—2-stündigem Absitzenlassen filtrirt und wie in I. angegeben weiter verarbeitet.

Bei Benutzung absolut reiner Salze und Reagentien kann man im gegebenen Versuche das alles Aluminium enthaltende Filtrat direct concentriren, weiterhin in einem geräumigen Porzellantiegel zur Trockne bringen, zunächst im Luftbade allmählich höher erhitzen, später glühen, zum Schluss vor dem Gebläse, und direct als Thonerde wägen.

Andernfalls wird nach der Zerstörung der Oxalsäure durch gelindes Glühen, resp. Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure der

verbleibende Rückstand neuerdings in Wasser und Salzsäure aufgenommen und aus dieser Lösung die Thonerde in bekannter Weise durch Ammoniak gefällt (a. a. O. S. 206).

Analys. $0.3495 \text{ g HgCl}_2 + 0.2898 \text{ g Al(NH}_4\text{)(SO}_4\text{)}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O} = 0.6393 \text{ g}$
angew. Subst. gaben: $0.2986 \text{ g HgS} = 0.2574 \text{ g Hg} = 40.26 \text{ pCt.}$ (Theorie = 40.34 pCt.) und $0.0325 \text{ g Al}_2\text{O}_3 = 5.08 \text{ pCt.}$ (Theorie = 5.10 pCt.).

4. Trennung von Quecksilber und Chrom.

Etwa 0.3 g Quecksilberchlorid und 0.3 g saures chromsaures Kalium wurden in einer tiefen Porzellanschale mit 40–50 ccm Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure gelöst, die Lösung auf $70-80^\circ$ erwärmt, 3 g Oxalsäure in Substanz zugegeben und das Quecksilber heiss durch 5 g Hydroxylamin, welches in 40 ccm Ammoniak gelöst war, gefällt. Hierbei färbte sich die ursprünglich hellgelbe Chromlösung dunkelroth. Nach 40–50 Minuten wurde das Quecksilber gesammelt, wie bekannt weiter behandelt und als Schwefelquecksilber bestimmt.

Das chromhaltige Filtrat wurde in einem gewogenen geräumigen Tiegel zur Trockne verdampft und alles restirende Ammoniumsalz durch vorsichtiges Erwärmen und gelindes Glühen beseitigt. Den Rückstand laugt man mit warmer, verdünnter Salzsäure aus und filtrirt von unlöslichem Chromoxyd ab, worauf mit kochendem Wasser ausgewaschen und das noch im Filtrat vorhandene Chrom nach S. 25 (a. a. O.) gefällt wird. Dieses gefällte Chromhydroxyd wurde auf dasselbe Filter gebracht, welches die Hauptmenge des beim obigen Behandeln mit verdünnter Salzsäure verbliebenen Chromoxydes enthielt, gut ausgewaschen, getrocknet und in demselben Tiegel, welcher zum Eintrocknen des ursprünglichen Filtrates benutzt worden war, bis zur Gewichtsconstanz an der Luft geglüht.

Analys. $0.2411 \text{ g HgCl}_2 + 0.2634 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0.5045 \text{ g angew.}$
Subst. gaben: $0.2055 \text{ g HgS} = 0.1771 \text{ g Hg} = 35.10 \text{ pCt.}$ (Theorie = 35.26 pCt.) und $0.1359 \text{ g Cr}_2\text{O}_3 = 26.94 \text{ pCt.}$ (Theorie = 26.98 pCt.).

Obige Trennung wurde von uns auch bei Gegenwart von Weinsäure oder Citronensäure (4–5 g für 0.5 g angew. Subst.) ausgeführt, allein die Wiederentfernung resp. Zerstörung dieser Säuren ist viel umständlicher, als bei der leicht zersetzlichen Oxalsäure.

5. Trennung von Quecksilber und Mangan.

In einer Porzellanschale wurden etwa 0.4 g Manganchlorür, $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, etwa 0.3 g Quecksilberchlorid und 4 g Oxalsäure mit 50 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst. Der Lösung kann man überschüssiges Ammoniak zusetzen, wodurch eine Dunkel-färbung der Flüssigkeit entsteht, und nun fällen; oder man reducirt durch einen directen überschüssigen Zusatz der ammoniakalischen

Hydroxylaminlösung zu der noch sauren Flüssigkeit. Hierbei verändert sich auch die durch Ammoniak entstandene dunkle Farbe der Lösung, sodass sie wieder hell und durchsichtig erscheint.

Das wasserklare Filtrat, worin alles Mangan gelöst war, wurde in einem geräumigen Becherglase mit einem sehr grossen Ueberschuss von Ammoniak, etwa das gleiche Volumen des Filtrates, und mit 60–70 ccm 3-procentigem Wasserstoffsuperoxyd gemischt und auf der Asbestplatte erwärmt. In der Kälte zeigt sich keine Reaction, auch in der Wärme nicht sogleich. Nur selten fällt durch den Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds zu dem erwärmten ammoniakalischen Filtrate das Mangan sofort aus, doch Regel ist dieses nicht. Durchschnittlich tritt eine sogenannte Zeitreaction ein. Die Mischung bleibt dann zunächst klar, unter leichter Gasentwicklung. Nachdem im gegebenen Falle 10–15 Minuten erwärmt worden war, trat eine stürmische Reaction ein unter sehr starker Gasentwicklung und alles Mangan schied sich ganz plötzlich als flockiger Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat ab. Wegen der starken Gasentwicklung nehme man ein hinreichend grosses Becherglas, um Verluste zu vermeiden. Während des Erwärmens wurde das sich verflüchtigende Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd beständig durch neues Reagens ersetzt. Hat man hinreichend Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd zugegeben, so setzt sich der Niederschlag durch Kochen sehr gut zu Boden. Sind jedoch diese beiden Reagentien nicht genügend vorhanden, oder man unterlässt den Ersatz des Verlustes, so löst sich ein Theil des Niederschlages in der Flüssigkeit mit dunkelbrauner Farbe wieder auf. Man muss dann von Neuem Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd unter beständigem Erwärmen zusetzen, bis alles Mangan gefällt und die überstehende Flüssigkeit farblos ist. Der Niederschlag wurde sofort gesammelt, zuerst mit heissem, ammoniakalischem Wasser, dann nur mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und als Manganoxydoxydul gewogen.

Ein ganz analoges Verhalten zeigte das Mangan in einer ammoniakalischen Citronensäure resp. Weinsäure-Lösung. Bedingung war jedoch ein sehr grosser Ueberschuss von Ammoniak und ein reichlicher Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Verföhrt man aber in dieser Weise, so fällt das Mangan ebenfalls quantitativ aus.

Analyse. $0.2152 \text{ g HgCl}_2 + 0.8718 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} = 1.0870 \text{ g angew. Subst. gaben: } 0.1824 \text{ g HgS} = 0.1572 \text{ g Hg} = 14.46 \text{ pCt. (Theorie} = 14.61 \text{ pCt.) und } 0.3358 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 30.89 \text{ pCt. (Theorie} = 30.91 \text{ pCt.)}$

6. Trennung von Quecksilber und Kobalt.

Etwa 0.4 g Quecksilberchlorid und 0.4 g Kobaltammoniumsulfat wurden zusammen mit 5 g Weinsäure durch 50 ccm Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, in Lösung gebracht. Die

Lösung wurde erwärmt, das Quecksilber mit 4 g Hydroxylamin und 40 ccm Ammoniak gefällt, nach $\frac{1}{2}$ Stunde gesammelt und als Schwefelquecksilber bestimmt. Lässt man länger als die angegebene Zeit absetzen, so können Kobaltspuren mitgerissen werden. Die hellrothe Farbe der ursprünglichen Lösung wurde dunkelbraun.

In dem dunkelbraunen Kobaltfiltrate wurde das Kobalt in der Wärme durch 20–30 ccm Schwefelammonium gefällt und der erhaltene Niederschlag von schwarzem Kobaltsulfid wie üblich weiter verarbeitet (Wiederlösung des Kobalts in kochendem, verdünntem Königswasser 1:2 u. s. f. cf. a. a. O. S. 61, 63, 75 u. 78).

Analys. $0.2920 \text{ g HgCl}_2 + 0.5010 \text{ g Co(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.7980 \text{ g}$
angew. Subst. gaben: $0.2490 \text{ g HgS} = 0.2146 \text{ g Hg} = 27.06 \text{ pCt.}$ (Theorie = 27.16 pCt.) und $0.0745 \text{ g Co} = 9.39 \text{ pCt.}$ (Theorie = 9.41 pCt.).

7. Trennung von Quecksilber und Nickel.

Diese Trennung verläuft in ihren Einzelheiten genau so, wie die Trennung von Quecksilber und Kobalt. Etwa 0.4 g Quecksilberchlorid und 0.4 g Nickelammoniumsulfat wurden mit 5 g Weinsäure oder Citronensäure in 40 ccm Wasser und 1 ccm Salzsäure gelöst. Aus der Lösung wurde das Quecksilber durch 4 g Hydroxylamin und 40 ccm Ammoniak in der Wärme gefällt, nach einer Stunde das Quecksilber gesammelt u. s. w.

Das dunkelblaue, alles Nickel enthaltende Filtrat wurde durch Zusatz von 20–30 ccm Schwefelammonium und genügend langes Digeriren vollständig gefällt, der abfiltrirte Niederschlag in Königswasser gelöst, der Rückstand nach dem Eindampfen mit Salzsäure aufgenommen, im Filtrate das Nickel durch chemisch reines, jedesmal frisch gelöstes Natron gefällt und als metallisches Nickel bestimmt (cf. a. a. O. S. 36).

Analys. $0.8656 \text{ g HgCl}_2 + 0.6712 \text{ g Ni(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1.0868 \text{ g}$
angew. Subst. gaben: $0.3186 \text{ g HgS} = 0.2703 \text{ g Hg} = 26.07 \text{ pCt.}$ (Theorie = 26.02 pCt.) und $0.0998 \text{ g Ni} = 9.63 \text{ pCt.}$ (Theorie = 9.64 pCt.).

8. Trennung von Quecksilber und Uran.

Etwa gleiche Mengen von Sublimat und Urannitrat wurden in 50 ccm Wasser und etwas Salzsäure gelöst und 3 g Oxalsäure in Substanz zugegeben. Das Quecksilber wurde sodann durch ammoniakalisches Hydroxylamin warm gefällt, die Flüssigkeit bedeckt auf dem Wasserbade stehen gelassen und nach $\frac{1}{2}$ Stunde filtrirt.

Das Filtrat, welches alles Uran enthielt, dampft man in einem gewogenen Tiegel ein, entfernt die Ammoniumsalze durch gelindes Erwärmen, glüht den Rückstand längere Zeit vor dem Gebläse an der Luft, wägt zunächst als Uranoxydoxydul und reducirt am Ende im Wasserstoffstrome zu Oxydul.

Euthält der Uranoxyd-Glührückstand noch andere nicht flüchtige Verbindungen eingeschlossen, so hat man ihn erst in Salzsäure zu lösen und darnach mit Ammon zu fällen.

Die Uran-Quecksilber-Trennung ist von uns auch bei Gegenwart von Weinsäure oder Citronensäure bewerkstelligt worden.

Analyse. $0.2076 \text{ g HgCl}_2 + 0.2775 \text{ g UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.4847 \text{ g}$ angew. Substanz gaben: $0.1771 \text{ g HgS} = 0.1526 \text{ g Hg} = 31.43 \text{ pCt.}$ (Theorie = 31.61) und 0.1492 g UO_2 (vorher $0.1552 \text{ g U}_2\text{O}_3$ gewogen) = 30.78 pCt. (Theorie = 30.84 pCt.).

Die Untersuchungen über Trennungen des Quecksilbers vermittelt Hydroxylamins werden von uns fortgesetzt (siehe Schluss der I. Mitth.)

III. P. Jannasch und W. Heimann:

Trennungen der Selen- und Tellur-Säure von der Schwefelsäure und der Phosphorsäure.

1. Trennung von Selensäure und Schwefelsäure.

0.4144 g Selen wurden im Verein mit 0.6220 g Kaliumsulfat in einer Porzellanschale mit verdünnter Salpetersäure angefeuchtet und alsdann auf dem Wasserbade mehrmals mit concentrirter Salpetersäure oxydirt und zur Trockne eingedampft. Der mit heissem Wasser aufgenommene Rückstand wurde in einen Erlenmeyer filtrirt, eine Lösung von 20 g salzsaurem Hydroxylamin hinzugefügt und auf den Kolben ein Steigrohr aufgesetzt, welches in eine mit ammoniakalischer Wasserstoffsperoxydlösung gefüllte Vorlage endete. Diese Vorrichtung diente in erster Reihe dazu, eine etwaige Verflüchtigung des Selens zu vermeiden, wie auch eine mögliche Reduction von Schwefelsäure zu erkennen. Indessen ist beides niemals beobachtet worden.

Durch anhaltendes Kochen schied sich das Selen vollkommen aus. Es wurde auf einem gewogenen Asbeströhrchen abfiltrirt und ergab $0.4115 \text{ g} = 99.30 \text{ pCt.}$ Selen bei einem mittleren Glührückstande des verwandten Selens von 0.75 pCt.

Nachdem das Filtrat der Vorsicht halber auf Selen, indess mit negativem Ergebniss geprüft worden war, wurde es unter Zusatz von 5 ccm concentrirter Salpetersäure stark aufgeköcht und eine kochende Chlorbaryumlösung so lange tropfenweise hinzugefügt, bis eben kein Baryumsulfat mehr ausfiel u. s. f. Das so erhaltene Baryumsulfat wog $0.8324 \text{ g} = 45.94 \text{ pCt. SO}_3$ (Theorie für $\text{K}_2\text{SO}_4 = 45.92 \text{ pCt.}$).

2. Trennung von Selensäure und Phosphorsäure.

Ganz analog der Trennung von Selensäure und Schwefelsäure wurde diejenige von Selensäure und Phosphorsäure vorgenommen und letztere in dem Selenfiltrate als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt.

Analyse. 0.5600 g Selen und 0.2948 g primäres Kaliumphosphat gaben: $0.5553 \text{ g Se} = 99.16 \text{ pCt.}$ (cfr. Trennung 1) und $0.241 \text{ g Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ oder = $52.30 \text{ pCt. P}_2\text{O}_5$ (Theorie für $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 52.20 \text{ pCt.}$).

3. Trennung von Tellursäure und Schwefelsäure.

Diese Trennung wurde anfangs in ähnlicher Weise wie die obigen versucht. Als wir jedoch nach dreimaliger Oxydation mit concentrirter Salpetersäure den bis zur Trockne eingedampften Rückstand mit heissem Wasser aufnehmen wollten, löste sich derselbe nicht, wohl aber in starker Salzsäure. Nachdem die entsprechend verdünnte Flüssigkeit filtrirt worden war, setzten wir 20 g salzsaures Hydroxylamin zu und erhitzten. Allein selbst durch anhaltendes Kochen erfolgte keinerlei Einwirkung. Nunmehr machten wir die Flüssigkeit stark ammoniakalisch, worauf schon in der Kälte tellurige Säure in Form weisser Flocken ausfiel, welche durch anhaltendes Kochen vollständig in schwarzes Tellur übergingen.

Unter diesen Versuchsbedingungen war indess die Fällung des Tellurs keine absolut vollständige. Erst nach vielen Versuchen erzielten wir in der folgenden Verfahrensweise wirklich sichere und gute Resultate.

Der letzte und erfolgreiche Versuch war folgender:

Darnach wurden Tellur und Kaliumsulfat in einer Porzellanschale mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von 1 g Kochsalz eingetrocknet, die Salzrückstände noch zweimal unter Zusatz von gesättigtem, frischem Bromwasser weiter oxydirt und am Ende so lange verdampft, bis alles Brom verjagt war und eine farblose Lösung zurückblieb. Diese wurde filtrirt und mit 20 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Erst nach dem Zusatz von überschüssigem Ammoniak und andauerndem Kochen ($\frac{3}{4}$ —1 Stde.) trat eine völlige Fällung und Reduction des Tellurs ein.

Analyse. 0.2919 g angew., im Mittel 1.25 pCt. nicht flüchtige Beimengungen enthaltendes, käufliches Tellur und 0.4900 g Kaliumsulfat lieferten 0.2888 g Tellur = 98.93 pCt. und 0.6598 Baryumsulfat = 46.18 pCt. SO_2 (Theorie = 45.92 pCt.).

4. Trennung von Tellursäure und Phosphorsäure.

Hier wurden 0.3172 g Tellur (Verunreinigungen = 1.25 pCt.) und 0.4208 g primäres Kaliumphosphat angewendet und die Trennungen in analoger Weise wie bei 3. ausgeführt. Es resultirten 0.3128 g reducirtes Tellur = 98.61 pCt. und im Filtrat 0.3428 g Magnesiumpyrophosphat = 52.09 pCt. P_2O_5 , berechnet für primäres Kaliumphosphat = 52.20 pCt.

Zu bemerken ist noch, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen Selen und Tellur als Gemische von seleniger Säure und Selenensäure, resp. telluriger Säure und Tellursäure in den Lösungen anzunehmen sind.

Die Untersuchungen über Trennungen der Selensäuren und Tellursäuren von weiteren anorganischen Säuren, wie Vanadinsäure, Wolframsäure u. s. w., desgleichen von wichtigen organischen Säuren werden fortgesetzt.

IV. P. Jannasch und M. Müller:
Quantitative Trennung von Selen und Tellur.

Nach zahlreichen Einzelfällungen des Selens und Tellurs in neutraler, salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung gelang es uns nunmehr, eine genaue quantitative Trennung beider Elemente in stark salzsaurer Lösung mittels Hydroxylamins zu erreichen. Es wurde hierzu eine genau abgewogene Menge des käuflichen Tellurs (Beimengungen = 1.37 pCt.) in Salpetersäure gelöst und eingedampft, der Rückstand in Salzsäure aufgenommen, von Verunreinigungen abfiltrirt und zum Filtrat eine abgewogene Menge reiner seleniger Säure gegeben. Die vereinigte Säurelösung kommt behufs Ausfällung in einen Erlenmeyer-Kolben. Zu beachten ist, dass die Lösung sowohl stark salzsauer als auch ziemlich concentrirt sein muss. Ist letzteres nicht der Fall, so kann sehr leicht etwas tellurige Säure mit dem Selen ausfallen. Das ganze Flüssigkeitsvolumen betrage nicht mehr als 70–100 ccm. Damit die Lösung gleichmässig concentrirt bleibt, wird sie zur Fällung des Selens kochend heiss mit festem salzsaurem Hydroxylamin (8–10 g) versetzt und längere Zeit (etwa 1 Stunde) am Rückflusskühler erhitzt. Das Kochen geschieht so lange, bis sich das reducirte Selen als schwarze Masse zu Boden des Gefässes gesetzt hat und die überstehende, schön gelb gefärbte Flüssigkeit vollständig klar erscheint. Jetzt kann im Glaswolle-Asbestrohr¹⁾ abfiltrirt werden. Der Niederschlag ist zur Entfernung aller tellurigen Säure gut auszuwaschen. Derselbe kann im Thermostaten bei 100–110° getrocknet und dann zur Wägung gebracht werden. Das Filtrat ist sehr schön gelb gefärbt und wird beim Auswaschen des Selenniederschlags bald heller gefärbt, bis es bei genügender Verdünnung vollständig farblos erscheint. Dasselbe wird jetzt eingeengt und der grösste Theil der Säure verjagt, jedoch muss so viel Salz-

¹⁾ Ueber die Herstellung von Asbeströhrchen cf. a. a. O. S. 11. Man verwendet nur so viel präparirten (mit Salzsäure ausgekochten etc.) Asbest, als eben nöthig ist, da die meisten Sorten immer wieder von Neuem kleinste Mengen von Magnesia und Kalk an heisse Salzsäure abgeben. Auch scheinen viele Asbestsorten durch anhaltendes Glühen etwas aufgeschlossen zu werden. Diesen schwierig zu vermeidenden Uebelständen war es allein zuzuschreiben, dass eine Reihe versuchsweiser Wägungen des metallisch abgeschiedenen Selens und Tellurs in Gooch'schen Tiegeln, besonders in den mit besonderen Einlagen versehenen, welche relativ sehr viel Asbest als Bettung verlangen, stets zu niedrigen Resultate (3–6 pCt.) ergaben. Am zweckmässigsten erwies es sich uns, das mit präparirtem Asbest vorzüglichster Qualität gefüllte Röhrchen noch einmal für sich mit heisser, verdünnter Salzsäure (1:2) wiederholt und darnach mit kochendem Wasser erschöpfend zu behandeln, am Ende scharf bei 110° zu trocknen und nun erst endgültig zu wägen.

säure vorhanden sein, als zur Lösung der tellurigen Säure erforderlich ist. Beim Eindampfen darf sich die Lösung nicht etwa bräunen oder gar einen schwarzen Niederschlag bilden. Dies liesse auf eine unvollständige Ausfällung des Selen schliessen. Bei richtig durchgeführter Behandlung bleibt die Lösung der tellurigen Säure vollständig klar und färbt sich wieder, je länger man eindampft, sehr schön bernsteingelb. Diese Lösung, welche noch überschüssiges Hydroxylamin enthält, wird zunächst unter erneutem Zusatz von 1–2 g Hydroxylaminchlorhydrat im Erlenmeyer-Kolben erwärmt, hierauf vorsichtig mit concentrirtem Ammoniak stark ammoniakalisch gemacht und nun erst der Rest des Hydroxylamins (6–8 g) hinzugefügt. Es darf nicht versäimt werden, wiederholt concentrirtes Ammoniak hinzuzugiessen, weil sonst eine vollständige Reduction der ausgefallenen tellurigen Säure zu Tellur nicht zu erzielen ist. Die Flüssigkeit wird wiederum im Erlenmeyer am senkrechten Kühler andauernd im Kochen erhalten. Bald scheidet sich das Tellur sehr schön flockig schwarz ab. Der Niederschlag lässt sich ebenfalls leicht abfiltriren und wird wegen seiner voluminösen Beschaffenheit am besten in einem Kohlensäurestrom unter Benutzung eines mit Seitentuben versehenen Luftschranke getrocknet, in welchem ein weites Glasrohr ruht, worin sich das Asbestrohr befindet. Das Filtrat war farblos und erwies sich nach den damit angestellten empfindlichen Reactionen als vollständig frei von Tellur.

Analysen. Eine besondere Wasserbestimmung der vorliegenden selenigen Säure ergab = 0,41 pCt.

I. 0,5070 g SeO_2 + 0,5626 g Te (durchschnittl. für sich ermittelte Verunreinigung = 1,37 pCt.) = 1,0696 g angew. Substanz gaben: 0,3592 g Se = 99,54 pCt. SeO_2 (Theorie = 99,59 pCt.) und 0,5565 g Te = 98,91 pCt. (Theorie = 98,63).

II. 0,4760 g SeO_2 + 0,5094 g käufl. Te = 0,9854 g angew. Substanz gaben: 0,3369 g Se = 99,45 pCt. SeO_2 (Theorie = 99,59 pCt.) und 0,5031 g Te = 98,76 pCt. (Theorie = 98,63 pCt.).

Obigen Resultaten zu Folge kann die Trennung von Selen und Tellur mittels salzsauren Hydroxylamins als wirklich quantitativ verlaufend betrachtet werden.

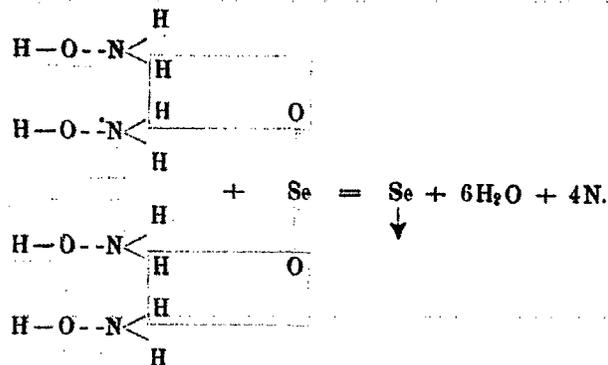
Im Nachstehenden sei noch kurz auf den eventuellen Verlauf der einzelnen Reactionen bei der Trennung hingewiesen. Die Auflösung von Selen in Salpetersäure dürfte nach folgender Gleichung stattfinden:



Analog bildet sich die tellurige Säure.

Die reducirende Wirkung des salzsauren Hydroxylamins wird darauf beruhen, dass sich von je zwei Molekülen Hydroxylamin je ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom mit einem Sauerstoffatom der selenigen resp. tellurigen Säure zu Wasser vereinigen. Das

zweite Wasserstoffatom bildet sodann mit der Hydroxylgruppe unter Freiwerden von Stickstoff gleichfalls ein Molekül Wasser. Nachstehende Gleichung mag den Reactionsvorgang veranschaulichen:



Demnach sind zur Reduction von einem Molekül seleniger Säure resp. telluriger Säure vier Moleküle Hydroxylamin nothwendig.

V. P. Jannasch: Ueber die Trennung des Tellurs und Selens von Metallen.

1. Trennung von Tellur und Palladium.

Hierzu liess sich einmal eine im Kohlensäurestrome vorgenommene Schmelze des Palladiums mit Tellur und dann abgewogene Mengen beider Elemente verwenden (von Hrn. Dr. Allfers). — Die Trennung erfolgte nach der von mir herrührenden Bromstrom-Methode (cf. die Einzelheiten a. a. O. S. 139).

Etwa 0,4 g der gepulverten Palladiumlegirung wurden in dem Destillirrohr des vorgeschriebenen Apparates gleichmässig vertheilt und der Einwirkung der Bromdämpfe zunächst in der Kälte ausgesetzt. Es bildeten sich braunrothe Verbindungen von Brompalladium und Bromtellur, wobei sich zugleich das Volumen der Substanz stark vergrösserte. Nun wurde im Kohlensäure-Brom-Strome zur Ueberdestillation des flüchtigen Bromtellurs gelinde erwärmt. Der grösste Theil desselben ging bereits hierbei direct in die Vorlagen über, welche 100 ccm verdünnte Salzsäure im Verhältniss von 25 ccm Salzsäure + 75 ccm Wasser enthielten, während sich ein Rest als gelbrothes Sublimat an die Glaswandungen ansetzte, jedoch ebenfalls bei etwas erhöhter Temperatur leicht flüchtig war. Nach 2 Stunden ging kein Tellur mehr über, und es zeigte sich allmählich im Destillirrohr ein dunkler, nicht weiter flüchtiger Aufzug als Zeichen, dass die Trennung vollendet war. Zum Schlusse wurde die Erhitzung bis zur Rothgluth gesteigert, die letzten Spuren von Sublimat noch übergetrieben und endlich im Bromstromer erkaltet gelassen. Die Bromflasche wurde

jetzt ausgeschaltet und durch einen kräftigen Kohlensäurestrom das überschüssige Brom aus dem Apparate möglichst entfernt. Im Rohr hinterblieb alles Palladium als schwarzrothbrauner, körniger Rückstand. Dieser wurde in Königswasser gelöst, in einer Porzellanschale durch Eintrocknen Brom und Säuren verjagt, nochmals mit concentrirter Salzsäure verdampft, um alles Palladium in Palladiumchlorür überzuführen, der Trockenrückstand mit starker Salzsäure aufgenommen, die Lösung sehr verdünnt und filtrirt. Im Filtrate wurde das Palladium durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in der Wärme gefällt, der Niederschlag von PdS gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Filter, von der Hauptmenge des Niederschlages befreit, wurde im Rose'schen Tiegel verascht, der Niederschlag hinzugegeben, vorsichtig im Sauerstoffstrome geglüht und als Palladiumoxyd PdO_2 bestimmt. Das Oxyd wurde hierauf im Wasserstoffstrome zu reinem Palladium reducirt und als solches gewogen.

Die salzsaure Lösung des Tellurs wurde in einer flachen Porzellanschale zur Entfernung des Broms eingedampft, der Rückstand mit concentrirter Salzsäure aufgenommen, schwach verdünnt und filtrirt. Im Filtrate erfolgte sodann die Bestimmung des Tellurs nach der in Mittheilung IV beschriebenen Methode.

Analysen. I. 0.3521 g einer durch Zusammenschmelzen (im Kohlensäurestrom) von reinem Palladium und Tellur gewonnenen Legirung beider Metalle lieferte: 0.0948 g Pd = 26.92 pCt. und 0.2567 g Te = 72.90 pCt. = 99.82 pCt. (Differenz = 0.0006 = 0.18 pCt.).

II. Genau abgewogene Mengen von Palladium und Tellurpulver (0.0828 g Pd + 0.1671 g Te = 0.2499 g Gesamtmenge) gaben: 0.0830 g Pd = 33.21 pCt. (Theorie = 33.13 pCt.) und 0.1663 g Te = 66.55 pCt. (Theorie = 66.86 pCt.).

2. Trennung von Selen und Baryum.

Die frühere Trennung von Baryum und Selen mittels Schwefelsäure und schwefliger Säure lässt sehr viel zu wünschen übrig. Nach letzter Methode ist es unbedingt nothwendig, die Fällung des Baryums vor derjenigen des Selens vorzunehmen. Hierbei ereignet es sich aber, dass mit dem Baryumsulfat auch selenigsaures bzw. selensaures Baryum ausfällt, was beträchtliche Schwankungen der Resultate verursacht. Bei der neuen Trennungsmethode dagegen, welche mir Hr. M. Müller zunächst für das Baryumselenit erfolgreich durchführte, fallen alle diese Ungenauigkeiten weg.

Darstellung von neutralem, selenigsaurem Baryum.

Zur Gewinnung obigen Salzes musste erst neutrales selenigsaures Kalium, $\text{K}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dargestellt werden. Dasselbe wurde aus der

syrupdicken Lösung der genommenen theoretischen Mengen von Bismuthcarbonat und seleniger Säure in sehr zerfließlichen Tafeln auskrystallisiert erhalten. Diese Krystalle sind, weil in Weingeist unlöslich, sehr leicht zu reinigen. Hierzu wurden dieselben sehr oft mit Weingeist ausgewaschen, wobei etwa vorhandenes überschüssiges Kaliumcarbonat in Lösung ging. Die Krystalle wurden sodann gewogen, gelöst, und die Lösung mit einer berechneten Menge von Chlorbaryum ausgefällt. Das dadurch gebildete unlösliche Baryumselenit setzte sich sehr rasch ab; es wurde sehr oft mit Wasser decantirt und ausgewaschen, bis man annehmen durfte, dass alles mitentstandene Chlorkalium entfernt sei. Der Niederschlag wurde sodann auf dem Wasserbade vollständig getrocknet, pulverisirt und gut verschlossen aufbewahrt. Das so gewonnene Salz ist sehr leicht in Säuren löslich.

Von dem neutralen, selenigsauren Baryum wurde eine bestimmte Menge abgewogen und in Salzsäure gelöst. Die etwa auf 80 ccm verdünnte Lösung wurde kochend heiss mit überschüssigem Hydroxylamin versetzt, worauf sich das Selen sehr schön roth ausschied, sich aber bei fortgesetztem Kochen bald als schwarze Masse zu Boden des Erlenmeyer's setzte (siehe Mittheilung IV). Die überstehende Flüssigkeit war vollständig farblos und klar. Das Selen konnte nun im Asbestrohr gesammelt und gewogen werden. Das Filtrat wurde auf etwa 150 ccm eingeengt, mit etwas Salzsäure versetzt und dann in bekannter Weise die Baryumfällung mit verdünnter Schwefelsäure vorgenommen (a. a. O S. 2).

Analysen. Wasserbestimmung in dem vorliegenden Salz. — 0.9860 g $BaSeO_3$ verloren beim Trocknen auf 100—150°: 0.0034 g = 0.34 pCt.

I. 0.6796 g $BaSeO_3$ gaben: 0.2016 g Se = 41.67 pCt. SeO_2 (Theorie = 41.90 pCt.; berechnet auf 99.66 pCt. $BaSeO_3$) und 0.5927 g $BaSO_4$ = 57.27 pCt. BaO (Theorie = 57.75 pCt.).

II. 0.5880 g $BaSeO_3$ gaben: 0.1595 g Se = 41.66 pCt. SeO_2 (Theorie = 41.90 pCt.) und 0.4700 g $BaSO_4$ = 57.36 pCt. BaO (Theorie = 57.75 pCt.).

Die Trennungen des Selen und Tellurs auf der Grundlage der Bromstrom-Destillation werden fortgesetzt, sowie andererseits derartige Trennungen auf nassem Wege nach der im Vorhergehenden genau beschriebenen Hydroxylaminmethode. Wie mich bereits eine grosse Anzahl von Versuchen lehrte, ist die Anwendung des Fällungsverfahrens für die Metalltrennungen ein beschränktes, da das Hydroxylamin diese (auch in weinsaurer oder citronensaurer Lösung) zum Theil mitfällt. Für alle solche Fälle gelang es mir aber, ein neues Verfahren auf trockenem Wege aufzufinden, welches darin besteht, dass man das betreffende Selenid in einem kleinen Mengen von Schwefligsäureanhydrid enthaltenden Kohlensäurestromen schwach glüht, wobei das reducirte Selen mit Leichtigkeit überdestillirt. Näheres über letztere Methode hoffe ich baldigst berichten zu können.

VI. P. Jannasch und M. Müller: Ueber die quantitative Bestimmung von Selen und Tellur mittels schwefelsauren Hydrazins.

Die günstigen Resultate, die wir bei den Trennungen von Selen und Tellur mittels salzsauren Hydroxylamins erhielten, liessen erwarten, dass ein Gleiches auch stattfinden würde, wenn an Stelle der obigen Verbindung das von Th. Curtius entdeckte, ganz hervorragende Reductionseigenschaften aufweisende Hydrazin zur Verwendung käme. Zu den Fällungen wurde vorläufig das schwefelsaure Hydrazin benutzt, das uns genannter Forscher zu den folgenden und sich weiter daran anschliessenden Versuchen in reicher Menge zur Verfügung zu stellen die grosse Güte hatte. Das Selen wurde in schwach saurer Lösung mit schwefelsaurem Hydrazin sehr schön gefällt, anfangs ebenfalls roth, beim Kochen hingegen sich wieder schwarz färbend. Hydrazinsulfat scheint bedeutend energischer reducierend auf selenige Säure zu wirken als Hydroxylamin. Die Bestimmung des Selens wurde in analoger Weise vorgenommen, wie früher mit salzsaurem Hydroxylamin, und sei daher hier nur auf das dort Gesagte hingewiesen.

Das Tellur wird in salzsaurer Lösung mit schwefelsaurem Hydrazin ebenfalls gefällt, dagegen nicht in salpetersaurer, worin sich das Selen seinerseits sehr leicht ausscheidet. In ammoniakalischer Lösung wird dagegen auch Tellur mit schwefelsaurem Hydrazin quantitativ abgeschieden. Es ist auch hier gut, vor dem Ammoniakalischmachen bereits etwas von dem Fällungsmittel zuzugeben, sowie anhaltend zu kochen. Anfangs waren die Filtrate nie ganz tellurfrei; als wir aber wiederholt kochten, die Lösung längere Zeit stehen liessen und kalt abfiltrirten, konnten wir im Filtrat kein Tellur mehr nachweisen. Es scheint, dass sich Tellur in heisser, wenn auch sehr verdünnter Schwefelsäure etwas löst. Die weitere Behandlung des Niederschlages bleibt dieselbe wie vorher.

Analysen. A) Selen-Bestimmungen. — Es zeigten 0.6888 g der vorliegenden selenigen Säure im Wägglas bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0028 g = 0.40 pCt. Wassergehalt.

I. 0.6022 g SeO_2 : 0.4257 g Se = 99.82 pCt. (Theorie = 99.60 pCt.)

II. 0.7691 g SeO_2 : 0.5442 g Se = 99.41 pCt. (Theorie = 99.60 pCt.)

B) Tellur (die Verunreinigungen desselben betragen = 1.37 pCt.).

I. 0.5264 g Te: 0.5196 g = 100.08 pCt.

II. 0.3408 g Te: 0.3357 g = 99.87 pCt.

Die Untersuchungen über Reduction mittels Hydrazin im Interesse quantitativer Bestimmungen und Trennungen werden im gleichen Sinne wie die bereits mit Hydroxylamin ausgeführten von uns fortgesetzt, und hoffen wir auf Grund unserer vorläufigen Mittheilung eine Zeit lang ungestört hierüber arbeiten zu dürfen.

VII. Nachträgliche Angabe.

Das salzsaure Hydroxylamin habe ich zusammen mit J. Mai bereits 1893 in die Gewichtsanalyse eingeführt¹⁾. Die quantitativen Fällungen des Selen und des Tellurs mit Hydroxylamin, desgleichen die ersten Quecksilberreduktionen damit sind von mir schon im Frühjahr 1897 ausgeführt worden. Um mir die Priorität für die genannten Methoden zu sichern, theilte ich dieselben Ende Januar 1898 vortragsweise der Heidelberger chemischen Gesellschaft mit, worüber unmittelbar darauf die Chemiker-Zeitung ein kurzes Referat brachte²⁾. Ganz neuerdings wurde nun auch das Hydroxylaminverfahren von V. Löhner zur Atomgewichtsbestimmung des Selen benützt³⁾. Demgegenüber möchte ich am Schluss meiner Mittheilungen nicht zu erwähnen versäumen, dass ich gegenwärtig mit einer Neubestimmung des Telluratomgewichtes nach der von mir zuerst angewendeten Hydroxylamin- und Hydrazin-Methode beschäftigt bin.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, Octbr. 1898.

408. A. Wohl: Synthese des α -Glycerinaldehydes.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

In dem jüngst erschienenen Heft 11 dieser »Berichte«⁴⁾ habe ich einen Weg zur Darstellung des Acroleinacetals und die Ueberführung desselben in das Acetal des Glycerinaldehydes beschrieben. Dieses Acetal ergab bei der Spaltung durch $\frac{1}{10}$ -normale Schwefelsäure annähernd quantitativ Alkohol und eine Lösung, die nach Entfernung der Schwefelsäure in vacuo verdampft den Glycerinaldehyd als farblosen Syrup hinterliess. Wird derselbe in absolutem Alkohol aufgenommen und mit dem dreifachen Volumen absoluten Aethers versetzt, so fallen nur sehr geringe Mengen von Verunreinigungen aus, und die klare Lösung liefert beim Verdampfen in vacuo bei gewöhnlicher Temperatur den Glycerinaldehyd wiederum als Syrup zurück, der im Vacuum über Schwefelsäure nicht erstarrte. Dagegen zeigte eine Probe, die verschlossen im Eisschrank aufbewahrt wurde, nach öfterem Umrühren beginnende Krystallisation. Dieselbe erfolgt wesentlich leichter, wenn der im Vacuum concentrirte Syrup mit einigen Tropfen

¹⁾ Diese Berichte 26, 1786.

²⁾ Chemiker-Zeitung vom 9. Februar 1898, S. 105.

³⁾ Dasselbst 10. Septbr. 1898, S. 226.

⁴⁾ 31, 1796.

Wasser verdünnt wird und schreitet, einmal begonnen, auch bei gewöhnlicher Temperatur schnell durch die ganze Masse fort.

Die Krystalle wurden durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge befreit, mit wenig Wasser angerührt, auf dem Filter mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und über Phosphorsäureanhydrid in vacuo bei ca. 90° getrocknet; sie sind dann rein und haben die Zusammensetzung des gesuchten

Glycerinaldehyd.

$C_3H_6O_3$. Ber. C 40.00, H 6.67.

Gef. » 39.66, » 6.98.

Der Glycerinaldehyd ist, so dargestellt, ein weisses Pulver von weniger süsseem Geschmack als die Lösung und ganz dem Aussehen der bekannten Zucker; er ist nicht hygroskopisch, in Wasser langsam, in Aether und Alkohol kaum löslich und schmilzt unscharf gegen 142°. Bei der Zersetzung durch Erhitzen verbreitet er intensiv den Geruch nach verbranntem Zucker. Die Lösung reducirt Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Die Gefrierpunktniedrigung der wässrigen Lösung ergab eine Stunde nach dem Mischen das Mol.-Gew. 164, nach eintägigem Stehen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur das Mol.-Gew. 102, nach weiteren zwei Tagen dasselbe, statt des berechneten Mol.-Gew. 90. Das lässt mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf schliessen, dass die Verbindung in krystallisirtem Zustande bimolekular ist, in wässriger Lösung jedoch allmählich wieder in den einfachen Glycerinaldehyd übergeht. Ob das eine Polymerisationserscheinung (Halbacetalbildung) ist, oder etwa mit der Racemie der Substanz zusammenhängt, soll näher verfolgt werden, insbesondere durch den Versuch, das Glycerinacetal mittels eines optisch activen Säurechlorids oder Säureanhydrids zu esterificiren, die Ester durch Krystallisation zu trennen und so zum *d*- oder *l*-Glycerinaldehyd zu gelangen.

Die vorstehende Ergänzung der oben citirten Arbeit wird so unabgeschlossen mitgetheilt, weil ich durch äussere Umstände im Augenblick an der Fortführung der Untersuchung behindert bin. Ich hoffe aber bald weiter darüber berichten zu können.

401. G. Matthaiopoulos: Zur Kenntniss des Monochloracetoxims ¹⁾, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Vor 2 Jahren haben R. Scholl und ich berichtet, dass sich α -Halogenketone der Fettreihe, entgegen der bis dahin gültigen Annahme, leicht in die entsprechenden Halogenketoxime verwandeln lassen ²⁾. In Ergänzung der damals über das Monochloracetoxim gemachten Angaben sei zu dessen besserer Charakterisirung heute Folgendes nachgetragen.

1. Verhalten des Monochloracetoxims gegen Alkalien.

Das Monochloracetoxim löst sich in verdünnten Alkalien unter starker Wärmeentwicklung auf, wobei das Chlor herausgenommen wird. Aus der alkalischen sowohl, als auch aus der mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung wurden klebrige Massen gewonnen, aus denen sich keine reinen Körper isoliren liessen.

2. Phenylcarbaminsäureester des Monochloracetoxims, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$.

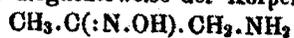
Scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von 5 g Oxim in wasserfreiem Benzol mit 5.54 g Phenylisocyanat nach Verlauf einiger Zeit in weissen Krystallen aus. Er wurde aus heissem Benzol umkrystallisirt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2$. Ber. N 12.36. Gef. N 12.52.

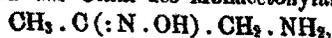
Der Ester ist in Aether, Alkohol und Benzol löslich, schmilzt bei 112° und zersetzt sich zwischen 150 — 160° unter Gasentwicklung.

3. Trioxim des Triacetylamins, $\text{N}[\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3]_3$.

Durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Monochloracetoxim konnte sich möglicherweise der Körper



bilden. Indessen ist dies nicht der Fall. Dem Reactionsproduct kommt vielmehr die Formel $\text{N}[\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3]_3$ zu. Wahrscheinlich bildet sich das Oxim des Monacetylamins,



intermediär, ist aber nicht zu fassen, da es sofort mit einem zweiten und dann mit einem dritten Molekül Oxim weiter reagirt und das Trioxim des Triacetylamins bildet. 5 g Oxim wurden in absolutem Aether aufgelöst und in die Lösung so lange ein mässiger Strom von trockenem Ammoniak eingeleitet, bis sich nichts mehr abschied. Schon im ersten Augenblick bildet sich ein krystallinischer, weisser

¹⁾ Vergl. meine Inaugural-Dissertation »Zur Kenntniss der α -Halogenketoxime«. Zürich 1896.

²⁾ Diese Berichte 29, 1550.

Niederschlag, der aus Ammoniumchlorid und dem eben genannten Körper besteht.

Man muss für genügende Menge Aether und gute Kühlung sorgen, da der Aether sonst wegen der sich bei dem Process entwickelnden Wärme verdampft und es vorkommen kann, dass das Reactionsproduct in dem Kolben völlig trocken zurückbleibt und dann sehr fest an den Wandungen haftet.

Nach Beendigung der Reaction wird die Masse abfiltrirt, zuerst mit Aether, um eventuell unverbrauchtes Oxim zu entfernen, nachher mit Wasser, zur Entfernung des Salmiaks, gewaschen und die zurückbleibende Substanz aus warmem Wasser oder Alkohol auskrystallisirt.

$C_9H_{13}N_4O_3$. Ber. C 46.95, H 7.33, N 24.34,
Gef. » 46.77, 46.82, » 7.98, 8.01, » 24.52, 24.55, 24.57.

Das Trioxim ist ziemlich löslich in heissem Wasser, bedeutend weniger in kaltem, leichter in heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether; es löst sich in Alkalien auf und wird aus der Lösung durch Kohlensäure wieder unverändert niedergeschlagen.

Es reducirt in wässriger Lösung Silbernitrat langsam in der Kälte, sofort in der Hitze unter Silberspiegelbildung, schmilzt bei 184.5° unter Bräunung und zersetzt sich bei 187° unter Gasentwicklung. Beim Verbrennen riecht es nach verbrannter Wolle.

Das Trioxim habe ich versucht mittels Natriumamalgam und Essigsäure in alkoholischer Lösung zu primären Aminen zu reduciren, aber ohne Erfolg; es wurde nur Ammoniak erhalten.

4. Trioxim des Triacetonmethylammoniumjodids, $N[CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3]_3 \cdot CH_3J$.

Jodmethyl wirkt auf das Trioxim des Triacetonlamins,
 $N[CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3]_3$,

in der Kälte nicht ein, wohl aber in der Wärme, beim längeren Kochen, unter Bildung des Trioxims des Triacetonmethylammoniumjodids.

In einem Kölbchen mit Rückflusskühler werden 5 g desamins in Alkohol gelöst und der Lösung ein Ueberschuss von Jodmethyl hinzugesetzt. Das Ganze wird etwa 2 Stunden erhitzt. Hierauf wird der grösste Theil des Alkohols verjagt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich schöne Krystalle aus, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

$C_{10}H_{21}N_4JO_3$. Ber. J 34.01. Gef. J 33.97.

Das Trioxim des Triacetonmethylammoniumjodids schmilzt bei 231° unter Zersetzung. Es ist in Alkohol leichter löslich als das Amin.

Ich versuchte auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin abzuspalten und eine Triacetonylverbindung zu ge-

Die Substanz ist ziemlich löslich in Aether und Alkohol, bedeutend weniger in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem.

Sie reducirt in wässeriger Lösung in der Hitze Silbernitrat unter Spiegelbildung, schmilzt bei 123° und zersetzt sich über 210°.

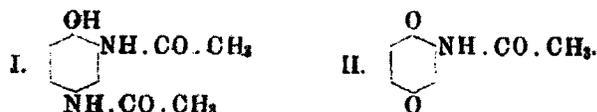
Universitätslaboratorium (Prof. A. Werner) in Zürich.

406. F. Kehrman und Gabriel Bahatryan: Zur Kenntniss des Aminochinons¹⁾.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Das Acetylderivat des noch unbekanntes Aminochinons haben wir in guter Ausbeute auf dem folgenden Wege erhalten.

Gewöhnliches 1.2.4-Diaminophenol wurde in sein Triacetylderivat und dieses durch partielle Verseifung in Diacetaminophenol (Formel I) verwandelt.



Letzteres geht unter der Wirkung schwefelsaurer Chromsäure-Lösung glatt in Acetaminochinon (Formel II) über. Dagegen scheiterten alle Versuche, daraus durch Abspaltung des Acetyls das Aminochinon selbst zu erhalten, sodass wir uns begnügt haben, sein Acetylderivat durch eine Reihe von Umwandlungen zu charakterisiren.

Triacetyldiaminophenol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. Wurde aus dem Dichlorhydrat des Diaminophenols durch kurzes Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, Fällen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem, in bei 180–182° schmelzenden farblosen Nadeln oder bisweilen in kurzen, dicken Prismen vom gleichen Schmelzpunkt erhalten, welche in kaltem Wasser wenig, leicht in siedendem und in Alkohol, Essigsäure und Benzol löslich sind.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 57.42, » 5.38, » 10.98.

Diacetaminophenol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. Fein zerriebenes Triacetylderivat wird mit verdünnter, kalter Natronlauge bis zur Auflösung digerirt und darauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Krystallbrei wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse aus siedendem Wasser krystallisirt.

¹⁾ Gabriel Bahatryan, Thèse de doctorat. Genf 1898.

Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 220—222°, löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Essigsäure.

$C_{10}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 57.69, H 5.76, N 13.46.
Gef. » 57.30, » 5.46, » 13.30.

Acetaminochinon, $C_6H_3O_2(NH.CO.CH_3)$. Zu dessen Darstellung versetzt man die kalte Auflösung des Diacetaminophenols in verdünnter Natronlauge zunächst mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, setzt etwas Eis hinzu und dann so lange eine mit Schwefelsäure angesäuerte wässrige Lösung von Natriumbichromat, bis Alles in Lösung gegangen ist. Hierauf zieht man sofort 8—10-mal mit kaltem Benzol aus, wäscht die gelbe Lösung einmal mit wenig Wasser, welches man seinerseits nochmals mit Benzol ausschüttelt, und destillirt die vereinigten Auszüge auf dem Wasserbade ab, bis Krystalle erscheinen. Nach dem Erkalten werden diese abgesaugt und die Mutterlauge weiter concentrirt.

Das Acetaminochinon krystallisirt in rothgelben, dicken Prismen vom Schmelzpunkt 142°, ist leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; es wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

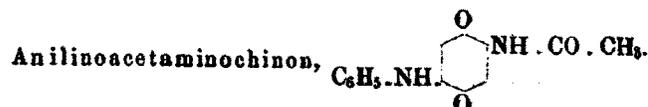
$C_8H_7NO_3$. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.48.
Gef. » 58.11, » 4.31, » 8.71.



Man leitet in die kalte wässrige Suspension des Chinons Schwefligsäuregas bis zur Entfärbung, extrahirt wiederholt mit Aether und verdampft den Auszug zur Krystallisation.

Grauweiße, körnige Krystalle, leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt 100°.

$C_8H_9NO_3$. Ber. C 57.48, H 5.88.
Gef. » 57.08, » 5.38.

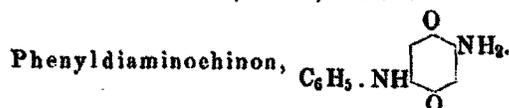


Die alkoholische Lösung des Acetaminochinons färbt sich auf Zusatz von Anilin dunkelroth und scheidet dann fast schwarze, glitzernde Nadeln ab, welche, in Wasser und Alkohol fast unlöslich, sich aus siedendem Eisessig umkrystallisiren lassen. Schmelzpunkt 278—280° unter Zersetzung.

$C_{14}H_{13}N_2O_3$. Ber. C 65.62, H 4.67, N 10.93.
Gef. » 65.44, » 4.70, » 11.38.

Das gleiche Product wurde in quantitativer Ausbeute aus den nachstehend beschriebenen Halogenderivaten des Acetaminochinons durch Einwirkung von Anilin erhalten und nochmals analysirt.

Gef. C 64.77, H 4.47, N 10.66.

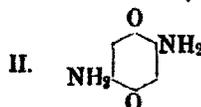
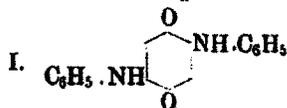


Das vorstehend beschriebene Acetylderivat wurde mit der nöthigen Menge Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung reducirt und die entfärbte Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. Das ausgeschiedene und abgesaugte Chlorhydrat des Phenyldiaminohydrochinons wird durch Abwaschen mit verdünnter Salzsäure von der Mutterlauge befreit, in viel Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und mit Luft geschüttelt. Die in glitzernden violetbraunen Blättchen ausgeschiedene Verbindung, welche in Wasser und Alkohol unlöslich ist, krystallisirt aus Eisessig in der gleichen Form vom Schmelzpunkt 280—282°.

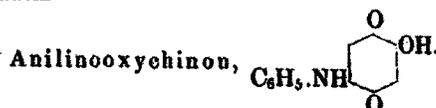
$C_{12}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 67.29, H 4.67, N 12.08.

Gef. » 67.27, » 4.00, » 12.79.

Der Körper bildet das Zwischenglied zwischen dem von A. W. v. Hofmann ¹⁾ dargestellten Dianilinochinon (Formel I)



und dem von dem Einen von uns und G. Betach ²⁾ kürzlich beschriebenen 1.4-Diaminochinon (Formel II). Wie diese beiden lässt er sich in das von Nietzki und Schmidt ³⁾ entdeckte 1.4-Dioxychinon umwandeln.



Dieser Körper bildet sich zugleich mit Dioxychinon, wenn man den vorhergehend beschriebenen mit ganz verdünnter Natronlauge bis zur erfolgten Auflösung erhitzt. Bei zu langem Erhitzen erhält man nur Dioxychinon. Auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zur dunkelrothen alkalischen Lösung krystallisirt der Körper in violetschimmernden Blättchen, welche in Wasser unlöslich, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 228—230° unter Zersetzung schmelzen. Die alkoholische und alkalische Lösung sind dunkelroth.

$C_{12}H_9NO_3$. Ber. N 6.48. Gef. N 5.92.

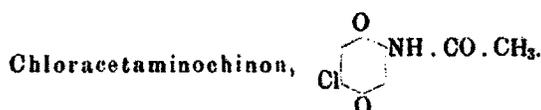
¹⁾ Jahresbericht 1863, 415.

²⁾ Diese Berichte 30, 2100.

³⁾ Diese Berichte 21, 2375.



Aus dem Vorigen durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, bis die Lösung auf Säurezusatz keinen Niederschlag mehr erzeugt, oder, noch besser, mit verdünnter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit rothgelb geworden ist. Man schüttelt mit Aether aus und schüttelt diesen dann mit einigen Tropfen starken Ammoniaks gut durch. Unter Entfärbung des Aethers bildet sich ein feinpulveriger, fleischroth gefärbter Niederschlag von Dioxychinonammonium, welcher abgeseugt, in wenig heissem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert, das freie Dioxychinon in Gestalt eines rothgelben Krystallpulvers fallen lässt. Zur Identificirung mit dem bekannten Dioxychinon wurde daraus durch Behandeln mit Phenyl-*o*-phenylendiamin Oxyaposafranon dargestellt, welches sich mit einem im Besitze des Einen von uns befindlichen Präparat dieses Körpers durchaus identisch zeigte. Durch die Ueberführung in Dioxychinon ist bewiesen, dass der Angriff des Anilins auf Acetaminochinon in *p*-Stellung zur Acetamino-Gruppe erfolgt.



Concentrirte Chlorwasserstoff-Säure verwandelt Acetaminochinon glatt in Chloracetaminohydrochinon, wenn man die Eisessig-Lösung desselben mit dieser Säure einige Minuten digerirt. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit scheidet dann auf Zusatz von schwefelsaurer Chromsäure-Lösung einen reichlichen Niederschlag des chlorirten Chinons in goldgelben Krystallen aus, welche, in kaltem Wasser wenig löslich, aus heissem oder aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 174—175° anschiessen.

$C_8H_8NO_2Cl$. Ber. C 48.12, H 3.00, N 7.01.

Gef. » 47.86, » 3.69, » 7.01.

Die Gegenwart des Chlors wurde durch Erhitzen einer Probe mit Salpetersäure und Silbernitrat im Reagensrohr nachgewiesen. Anilin verwandelt den Körper in alkoholischer Lösung glatt in das weiter vorn beschriebene Anilinoacetaminochinon, wodurch bewiesen ist, dass das Chlor in die *p*-Stelle zur Acetamino-Gruppe getreten ist. Concentrirte Bromwasserstoffsäure bildet in ganz analoger Weise aus Acetaminochinon das *p*-Bromderivat, welches grosse goldgelbe Blätter aus Alkohol vom Schmelzpunkt 183—185° bildet und in Wasser fast unlöslich ist.

$C_6H_5NO_2Br$. Ber. C 39.94, H 2.45, N 5.78.
Gef. » 38.81, » 2.36, » 5.86.

Anilin verwandelt das bromirte Chinon in alkoholischer Lösung
glatt in das beschriebene Anilinoderivat.

Genf, 9. August 1898. Universitätslaboratorium.

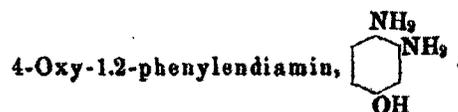
406. F. Kehrman und Ernst Gauhe:

Constitution des Nitroaminophenols, welches aus *o*-Nitrodiazobenzolimid mittels englischer Schwefelsäure entsteht.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Jacobson.)

Wie bereits früher¹⁾ angedeutet, haben wir gelegentlich eines vergleichlichen Versuches, dasjenige Nitraminophenol, welchem seine Entdecker, Friedländer und Zeitlin²⁾, die Constitution $NH_2 : OH : NO_2 = 1 : 2 : 6$ als wahrscheinlich zuerkennen, mit Oxynaphtochinon zu einem Oxazonderivat zu condensiren, festgestellt, dass dem Körper die Constitution $NH_2 : OH : NO_2 = 1 : 4 : 6$ zukommt.

Der Beweis ist folgendermaassen geführt worden. Das Nitraminophenol wurde durch Reduction in Diaminophenol übergeführt, und dieses, isomer mit dem gewöhnlichen Diaminophenol, $NH_2 : OH : NH_2 = 1 : 4 : 5$, mittels Essigsäureanhydrid in sein Triacetylderivat, und durch Verseifung mit kalter Natronlauge in Diacetaminophenol verwandelt. Letzteres lieferte, mit schwefelsaurer Chromsäurelösung behandelt, das in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Acetaminochinon. Da Friedländer und Zeitlin bereits nachgewiesen haben, dass Nitro und Hydroxyl sich zu einander in *m*-Stellung befinden, ein Körper der Constitution $NH_2 : OH : NO_2 = 1 : 2 : 6$ aber auf keine Weise mittelst der angewandten Methode in Acetamino-*p*-chinon verwandelt werden kann, so bleibt die Constitution $NH_2 : OH : NO_2 = 1 : 4 : 6$ als die einzig mögliche übrig. Hiermit ist zugleich erklärt, warum mit Oxynaphtochinon daraus ein Oxazonderivat nicht entsteht, nämlich, weil die Substanz kein *o*-Aminophenol, sondern ein *p*-Aminophenol ist.

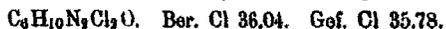


In eine gekühlte Lösung von $3\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. krystallisirtes Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure wurde 1 Mol.-Gew. des nach der Vorschrift von Friedländer und Zeitlin aus *o*-Nitrodiazobenzolimid

¹⁾ Diese Berichte 30, 2137.

²⁾ Diese Berichte 27, 196.

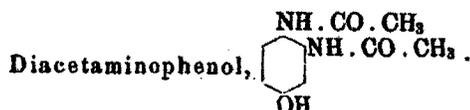
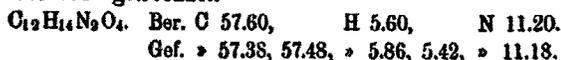
und Schwefelsäure dargestellten und durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigten Nitroaminophenols portionsweise eingetragen. Das sich ausscheidende Zinndoppelsalz des Reductionsproductes wurde abgesaugt und in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff entzint. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde durch rasches Einkochen im offenen Kolben stark concentrirt und schied während des Erhaltens dicke, tafelförmige, fast farblose Krystalle des Dichlorhydrats aus, welche in Wasser leicht löslich, zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.



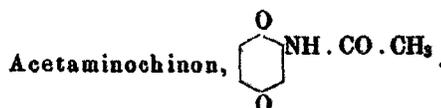
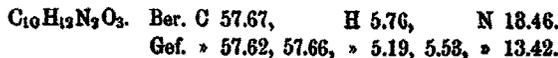
Auf die Darstellung der Base musste verzichtet werden, da dieselbe sehr oxydabel ist. Hierbei entsteht eine Substanz, die, nach ihren Eigenschaften zu urtheilen, ein Derivat des Phenazins zu sein scheint und welche weiter untersucht werden soll.

Triacetyloxy-*o*-phenylendiamin.

Durch Erhitzen des getrockneten und gepulverten Dichlorhydrats mit zwei Mol.-Gew. Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in bekannter Weise dargestellt; krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 184–185° und ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol und kaum in Petroläther. Wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.



Fein gepulvertes Triacetylderivat wurde mit kalter verdünnter Natronlauge bis zur Lösung digerirt, und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen, dicken, etwas bräunlich gefärbten Prismen wurden zur Analyse einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Schmp. 205–207°.



Zu dessen Darstellung versetzt man die mit Schwefelsäure angesäuerte Auflösung des Triacetylderivats in verdünnter Natronlauge mit schwefelsaurer Chromsäurelösung in geringem Ueberschuss und schüttelt nach 1/2 Stunde wiederholt mit Benzol aus. Der nach dem Abdestilliren des Benzols verbleibende, rothgelbe, krystallinische Rück-

stand ist direct reines Chinon, welches in guter Ausbeute erhalten wird. Dasselbe wurde durch den bei 141° gefundenen Schmelzpunkt, durch seine Eigenschaften und die Analyse mit dem in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Acetaminochinon identificirt.

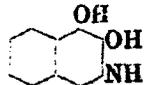
$C_9H_7NO_3$. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.48.
Gef. » 58.68, 57.95, » 4.54 4.31, » 8.52.

Genf, 9. August 1898. Universitäts-Laboratorium.

407. F. Kehrman und Fritz Zimmerli¹⁾: Ueber das 3-Acetamino- β -naphthochinon und einige seiner Derivate.

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

Unsere Absicht bei Beginn dieser Untersuchung war, das 3-Nitro- β -naphthochinon, welches leicht durch Nitriren von β -Naphthochinon zu erhalten ist, mit alkylirten Orthodiaminen zu Azoniumkörpern zu condensiren, in diesen die Nitro-Gruppe zu reduciren, und so zu einer neuen, mit den Rosindulinen isomeren Farbstoffreihe zu gelangen. Da sich nun zeigte, dass die Reaction zwischen dem Nitrochinon und Orthodiaminen nicht im erhofften Sinne verläuft, so glaubten wir unseren Zweck auf dem Umwege über das dem Nitrochinon entsprechende, noch unbekannte Acetaminochinon erreichen zu können. Obwohl nun die Darstellung dieser Substanz keine Schwierigkeiten bot, sind wir nicht zum Ziel gelangt, da auch dieser Körper auffallender Weise mit alkylirten *o*-Diaminen wenig glatt und nicht in dem gewünschten Sinne reagirt. Es ist dieses um so auffallender, als mit nicht alkylirten *o*-Diaminen in normaler Reaction die entsprechenden Azine erhalten werden. Einmal im Besitz des sehr reactionsfähigen Acetaminochinons haben wir eine Reihe von zum Theil interessanten Derivaten desselben dargestellt, die wir nachstehend beschreiben wollen.

3-Acetaminohydronaphthochinon, 

Das in bekannter Weise aus dem Chlorhydrat des 3-Amino-1.2-hydronaphthochinons²⁾ durch Erwärmen mit Natriumacetat und Essig-anhydrid dargestellte Triacetylderivat wird, fein gepulvert, in Portionen von je 5 g mit je 100 ccm Wasser in einem mit Uhrgläschen bedeckten Kolben zum Sieden erhitzt, die zur Verseifung der Oxacetyl-

¹⁾ Thèse de doctorat. Genève 1898.

²⁾ Groves, Journ. of the chemical society 45, 300.

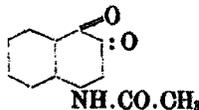
Gruppen ausreichende Menge verdünnter Natronlauge auf einmal hinzugeben und sofort nach erfolgter Lösung des Niederschlags, was in 1—2 Minuten eintreten muss, mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Die so vorbereitete Lösung kann direct zur Darstellung des Chinondienens; will man das Hydrochinon isoliren, so kühlt man ab und trennt die ausgeschiedenen grauweißen Krystalle durch Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge. Die Substanz ist in heissem Wasser, Alkohol und Essigsäure leicht löslich. Diese Lösungen oxydiren sich ziemlich rasch an der Luft zum Chinon. Zersetzt sich gegen 170° unter Dunkelfärbung und wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.



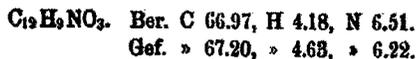
Man kann das Hydrochinon auch aus dem Chinon durch Erwärmen mit starker Schwefligsäure darstellen. Hierbei entsteht zunächst ein in Wasser leicht lösliches Additionsproduct, welches sich bei fortgesetztem Erwärmen und bei Gegenwart überschüssiger Schwefligsäure unter Abscheidung des krystallisirten Hydrochinons zersetzt.



Die, wie oben angegeben, vorbereitete Lösung des Hydrochinons wird sofort nach dem Ansäuern unter Abkühlen mit der nöthigen Menge schwefelsaurer Natriumbichromat-Lösung versetzt, und der sich sofort ausscheidende, dunkelbraune, krystallinische Niederschlag des Chinons abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Ein solches Präparat ist zur Darstellung von Derivaten genügend rein. Für die Analyse wurde es einmal aus Alkohol umkrystallisirt und so in glänzenden, zolllangen, dunkelbraunrothen Nadeln vom Schmp. $214-216^{\circ}$ erhalten, welche in Wasser fast unlöslich, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Eisessig mit dunkelblutrother Farbe löslich sind. Interessant ist, dass der Körper viel tiefer gefärbt ist, als das bisher bekannte Isomere desselben¹⁾ von der Constitution

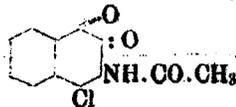


welches eine ziegelrothe Farbe besitzt.



¹⁾ Diese Berichte 27, 3342.

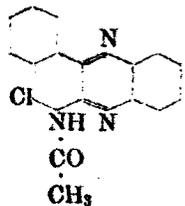
4-Chlor-3-acetamino-1.2-naphthochinon,



Wenn man die Suspension des Chinons in wenig Eisessig tropfenweise mit concentrirter Salzsäure versetzt, so geht dasselbe bald unter Entfärbung der Flüssigkeit in Lösung, indem Chlorhydrochinon entsteht. Auf Zusatz von schwefelsaurer Chromsäurelösung zur mit Wasser stark verdünnten Reactionsmasse fällt alsbald ein granatrother krystallinischer Niederschlag des Chinons aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Gut ausgebildete, granatrothe Prismen vom Schmelzpunkt ca. 170° unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

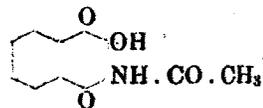
$C_{12}H_8NClO_2$. Ber. C 57.71, H 3.21, N 5.61.
Gef. » 57.53, 57.35, » 4.52, 3.75, » 5.84.

6-Chlor-5-acetaminonaphthophenazin,



Die mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure vermischte Lösung des Chlorchinons in Alkohol wird mit der wässrigen Auflösung von 1 Mol.-Gew. Orthophenylendiaminchlorhydrat versetzt. Das Azin scheidet sich bald als hellgelber Krystallbrei aus, wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 292°. Hellgelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure.

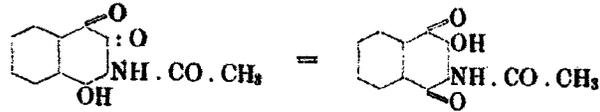
$C_{18}H_{17}N_3OCl$. Ber. C 65.00, H 3.98.
Gef. » 67.13, » 4.08.

2-Oxy-3-acetamino- α -naphthochinon,

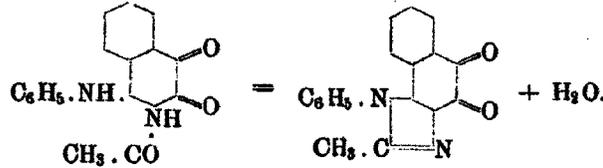
Warme, verdünnte Natronlauge löst das 4-Chlor-3-acetamino-1.2-naphthochinon leicht mit blutrother Farbe. Auf Säurezusatz wird die Lösung goldgelb und scheidet ebensolche Krystallblätter aus, welche nichts anderes sind, als das vor einer Reihe von Jahren von dem Einen von uns und Weichardt¹⁾ beschriebene Acetylderivat der Diehl und Merz'schen Aminonaphthalinsäure, welchem die obige Formel zukommt. Durch diese Umwandlung ist bewiesen, dass bei

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 40, 183.

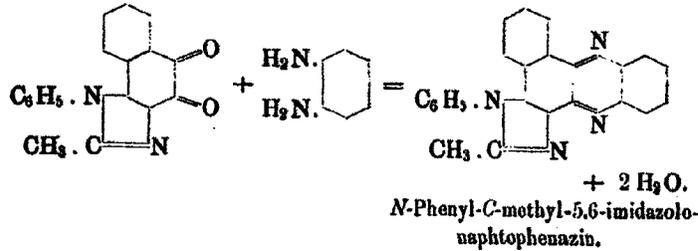
der Einwirkung von Salzsäure auf 3-Acetamino-1.2-naphtochinon das Chlor in 4 eingreift. Natronlauge ersetzt dasselbe durch Hydroxyl und dann findet unter Platzwechsel eines Wasserstoffatoms die in analogen Fällen mehrfach beobachtete Umlagerung des Orthochinons in Parachinon statt.



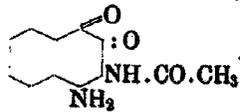
Die Einwirkung von Monaminen auf 3-Acetamino-1.2-naphtochinon verläuft sehr glatt unter Ersatz des in 4 befindlichen Wasserstoffatoms durch den Aminrest. Die so erhaltenen Derivate des 3.4-Diamino- β -naphtochinons sind als monacetylrte *o*-Diamine zur Bildung von Imidazolderivaten befähigt, z. B.



Letztere liefern als Orthochinone mit Orthodiaminen mit Leichtigkeit Azinkörper, sodass hierbei Substanzen resultiren, die zugleich Imidazol und Azin sind, z. B.



4-Amino-3-acetamino-1.2-naphtochinon,

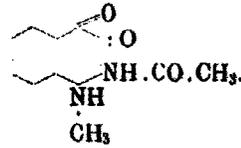


5 g Acetaminochinon wurden mit wenig Alkohol zum Sieden erhitzt, einige ccm starkes wässriges Ammoniak hinzugefügt, wobei zunächst fast Alles mit braunrother Farbe in Lösung geht, und abgekühlt. Der ausgeschiedene steife Krystallbrei von chokoladefarbenen Nadelchen wird abgesaugt und mit Alkohol von 0° abgewaschen. Der Körper ist direct rein und wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 12.17. Gef. N 12.07.

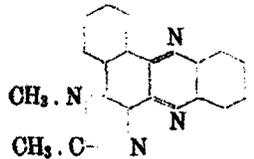
Chokoladefarbene Nadelchen vom Schmp. 222°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, etwas mehr in siedendem Alkohol. Englische Schwefelsäure löst mit braungelber Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in gelbroth übergeht.

4-Methylamino-3-acetamino-1.2-naphtochinon.



Die alkoholische Suspension des Acetaminochinons wurde mit 33-procentiger wässriger Methylaminlösung versetzt. Sofort ging das Chinon in Lösung, indem die Krystallisation des Methylamids beginnt. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Durchleiten von Luft durch die Lösung ist dessen Ausscheidung beendet. Dasselbe bildet in Wasser und Alkohol kaum lösliche, dunkelrothbraune, glitzernde Kryställchen, welche bei 245—246° schmelzen. Verdünnte Natronlauge löst beim Erwärmen mit blutrother Farbe. Unter Abspaltung von Methylamin bildet sich das Natriumsalz des bekannten Acetaminoxy-1.4-naphtochinons, welches nach dem Ansäuern in goldgelben Blättern ausfällt.

C-N-Dimethyl-5.6-imidazolnaphtophenazin,



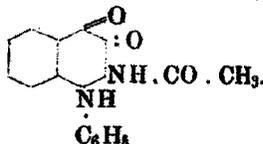
Ein Mol.-Gew. des vorstehend beschriebenen Methylaminderivates wurde fein gepulvert, in Alkohol suspendirt, ein Mol.-Gew. Orthophenyldiamindichlorhydrat in concentrirter wässriger Lösung hinzugefügt und das Gemisch unter zeitweiligem Umschütteln während 24 Stunden sich selbst überlassen. Das Chinon geht in Lösung und es scheiden sich feine, hellgelbe Nadeln aus, welche die Masse breiartig erstarren machen. Dieselben werden nach beendeter Reaction abgesaugt, zur Reinigung in Wasser gelöst, filtrirt und durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wieder ausgeschieden. Concentrirte Salzsäure löst dieses Monochlorhydrat der Imidazolbase leicht mit orangerother Farbe. Zusatz von Wasser fällt es wieder aus. Zur Darstellung der Base wurde die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Natriumcarbonat gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet hübsche, orangefarbige Nadeln vom Schmp. 264°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Letztere Lösung fluorescirt

schwach grün. Engl. Schwefelsäure löst mit violettbrauner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über orange in hellgelb übergeht. Die einsäurigen Salze werden durch Wasser nicht dissoziiert.

$C_{19}H_{14}N_4$.	Ber. C 76.51,	H 4.69,	N 18.79.
$C_{19}H_{16}N_4O$.	» » 72.61,	» 4.45,	» 17.88.
	Gef. » 76.20, 76.12, 76.67,	» 4.78, 4.88, 5.81,	» 18.74.

Die analytischen Resultate sowie die Thatsache, dass die Substanz längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure ohne Veränderung verträgt, beweisen, dass dieselbe keine sauerstoffhaltige Gruppe mehr enthält, was sich am einfachsten durch die Annahme der Schliessung des Imidazolringes erklärt.

4-Anilino-3-acetamino-1.2-naphtochinon,

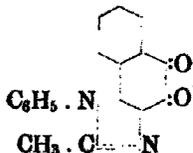


2 g Acetaminochinon wurden in heissem Alkohol gelöst, 3—4 ccm Anilin hinzugefügt und während einer Stunde Luft durch die erkaltende Lösung gesaugt. Das ausgeschiedene Krystallpulver wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{18}H_{14}N_2O_3$. Ber. N 9.15. Gef. N 9.05.

Dunkelschwarzbraune, glitzernde Kryställchen, in Wasser unlöslich, etwas löslich mit dunkelrother Farbe in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedender Essigsäure. Längeres Kochen ihrer Lösungen verwandelt die Substanz unter Wasserabspaltung in den folgenden Körper um. Schmp. ca. 308°.

N-Phenyl-C-methyl-3.4-imidazo- β -naphtochinon,



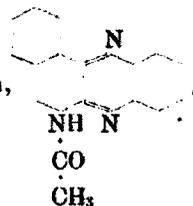
Man erhitzt die Eisessiglösung des Anilids etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler zum Sieden, worauf man erkalten lässt. Die ausgeschiedenen hellgranatrothen Nadeln werden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Der Körper ist in Wasser unlöslich, wenig in Alkohol, ziemlich gut in siedendem Eisessig löslich und schmilzt bei 305—306°.

$C_{18}H_{17}N_2O_2$. Ber. C 75.00, H 4.17, N 9.72.
Gef. » 75.15, » 4.19, » 9.62.

Englische Schwefelsäure löst mit orangerother Farbe. Versetzt man die Eisessiglösung des Chinons mit salzsaurem Orthophenyldiamin, so bildet sich das entsprechende Azin, welches in orangegelben Nadeln krystallisirt und mit Säuren hellgelbe, durch viel Wasser dissociirende Salze liefert.

Condensation von 3-Acetamino-1.2-naphthochinon mit Orthophenyldiamin.

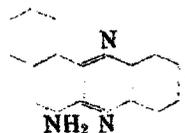
5-Acetamino-naphthophenazin,



1 g Chinon wird in wenig Alkohol suspendirt und 0.9 g salzsaures *o*-Phenyldiamin in concentrirter, wässriger Lösung hinzugefügt. Der nach 12 Stunden entstandene Brei hellgelber Nadeln wird abgesaugt, mit kaltem Alkohol abgewaschen und einmal aus siedendem umkrystallisirt. Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 240°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem und in Eisessig. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig fuchsinrother Farbe, die auf Wasserzusatz in gelb umschlägt. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{18}H_{13}N_3O$. Ber. C 75.26, H 4.53, N 14.63.
Gef. » 75.27, » 4.40, » 14.72.

5-Amino-naphthophenazin,



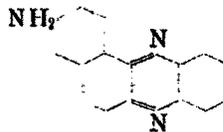
Das acetylrte Azin wird in Alkohol suspendirt, einige Cubikcentimeter concentrirte Salzsäure hinzugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem vorübergehend fast Alles in Lösung war, fällt das Chlorhydrat des Verseifungsproductes in Gestalt fast farbloser Nadelchen aus, die nach dem Abkühlen abgesaugt werden. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet. Zum Zwecke der Bestimmung des Chlors hat man nur das Salz mit nicht zu wenig Wasser zum Sieden zu erhitzen, wobei vollständige Dissociation in die in Gestalt rother Flocken ausfallende Base und freie Salzsäure eintritt. Im Filtrat bestimmt man die letztere mittels Silbernitrat.

$C_{18}H_{11}N_3 \cdot HCl$. Ber. Cl 12.61. Gef. Cl 12.32.

Das freie Amin krystallisirt aus Alkohol in blutrothen, kurzen Prismen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Essigsäure mit rother Farbe ziemlich gut löslich sind und bei 198–199° schmelzen. Englische Schwefelsäure löst mit gelblich-braunrother Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über citronengelb in fast farblos übergeht. Der Körper wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

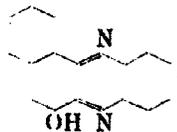
$C_{10}H_{11}N_3$. Ber. C 78.37, H 4.49, N 17.14.
Gef. » 78.15, » 4.38, » 17.16.

Keine Lösung des Körpers zeigt Fluorescenz. Er ist das dritte¹⁾ nunmehr bekannte Amidoderivat des Naphtophenazins. Ein viertes Isomeres der Formel



hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Matis dargestellt. Dasselbe ist in der nachfolgenden Abhandlung beschrieben.

5-Oxy-naphtophenazin,



Der Amidokörper wurde mit 5-procentiger Schwefelsäure im Rohr während 4–5 Stunden auf 130–140° erhitzt. Die röthliche Reactionsmasse wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und wiederholt mit siedender, äusserst verdünnter Natronlauge ausgezogen. Aus dem rothen Filtrat fällt auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure das Oxyazin in citronengelben Flocken aus, welche abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Citronengelbe Nadeln vom Schmp. 199°, unlöslich in Wasser, löslich mit rother Farbe in sehr verdünnten Laugen; Zusatz von starker Lauge fällt das entsprechende Alkalisalz in fleischrothen Nadeln.

$C_{10}H_{10}N_3O$. Ber. N 11.38. Gef. N 11.47.

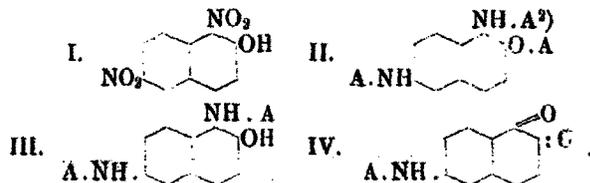
Genf, 14. August 1898. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ueber das erste und zweite Isomere vergleiche Nitzki und Otto, diese Berichte 21, 1598, sowie Kehrman und Messinger, diese Berichte 23, 2447, und Fischer und Hepp, diese Berichte 23, 814.

408. F. Kehrman und M. Matis¹⁾: Ueber das 6-Acetamino- β -naphtochinon und einige Derivate desselben.

(Eingeg. am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Das 6-Acetamino-1,2-naphtochinon (Formel IV), welches zur Darstellung einer Reihe interessanter Derivate, unter Anderen eines neuen, des sechsten Isomeren des Rosindulins, gedient hat, haben wir auf folgendem Wege erhalten.



Ausgehend von dem durch Graebe und Drews²⁾ näher untersuchten Dinitro- β -naphtol (I), dessen Constitution als 1,6-Dinitro-2-naphtol wir bei dieser Gelegenheit festgestellt haben, wurde durch Reduction und Acetyliren das entsprechende Triacetylderivat (II) dargestellt. Dieses verliert bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge eine Acetyl-Gruppe und geht in Diacetamino- β -naphtol (III) über, welches durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in das Chinon (IV) verwandelt wird.

Triacetyldiamino- β -naphtol.

Nach der Vorschrift von Graebe und Drews aus β -Naphthylamin dargestelltes und gereinigtes Dinitronaphtol wurde in Portionen von je 50 g mittels Zinn, Salzsäure und Alkohol reducirt, der Alkohol abdestillirt, abgekühlt, das Zinndoppelsalz abgesaugt und durch zweimaliges Lösen in Wasser und Fällen mit concentrirter Salzsäure in das in glitzernden, grauen Körnern krystallisirende, zinnfreie Dichlorhydrat verwandelt. Dieses wurde nach dem Trocknen über Aetzkalk mit zwei Mol.-Gew. entwässertem Natriumacetat und der nöthigen Menge Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit viel Wasser verdünnt und nach 24 Stunden das Triacetyl-Derivat abgesaugt.

Diacetamino- β -naphtol.

Das Triacetyl-Derivat wird mit kalter, verdünnter Natronlauge bis zur Auflösung digerirt. Zu grosse Concentration der Lauge und zuviel derselben ist zu vermeiden, weil alsdann ein Niederschlag des Natrium-Salzes des Verseifungsproductes das Erkennen der Endreaction erschwert, und man gezwungen ist, zu erwärmen und stärker zu ver-

¹⁾ Thèse de doctorat. Genf 1898.

²⁾ A = CO . CH₃.

³⁾ Diese Berichte 17, 1170.

dünnen. Die alkalische Lösung säuert man mit verdünnter Essigsäure eben an, wodurch das Diacetyl-Product vollständig in hellgrauen Nadelchen ausfällt, die nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser zur Analyse aus Alkohol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet wurden.

$C_{15}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 65.11, H 5.42, N 10.85.
Gef. » 64.75, 64.88, » 5.56, 5.63, » 10.84.

Fast farblose Nadeln vom Schmp. 235°, fast unlöslich in Wasser, gut löslich in heissem Alkohol, Eisessig und kalten verdünnten Alkalien.

6-Acetamino-1.2-naphtochinon.

Nach einer Reihe von Versuchen erwies sich das folgende Verfahren für die Darstellung grösserer Mengen als vortheilhaft. Je 10 g fein zerriebenes Diacetyl-Derivat werden in einem mit Kork verschlossenen Kolben mit soviel Eisessig durchgeschüttelt, dass ein homogener, dicker Brei entsteht und hierzu $\frac{1}{4}$ mehr als die theoretische Menge Natriumbichromat, gelöst in möglichst wenig Wasser, in kleinen Portionen unter fortwährendem gutem Schütteln und Kühlen mit Eiswasser gegeben. Zunächst geht das Acetylderivat langsam in Lösung und die Masse wird dünnflüssig. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde beginnt das Chinon sich als sandiges, ziegelrothes Krystallpulver auszuschcheiden, welches nach Verlauf von weiteren zwei Stunden abgessaugt und mit wenig eiskaltem Eisessig gewaschen wird, bis die dunkle Mutterlauge entfernt ist. Verwendet man mehr Bichromat als die angegebene Menge, so findet die Ausscheidung des Chinons zwar rascher statt; dasselbe enthält jedoch dann ziemlich bedeutende Mengen eines gelben, ebenfalls chinonartigen Nebenproductes, welches durch Krystallisation kaum zu entfernen ist. Das wie angegeben dargestellte Chinon ist für die Darstellung von Derivaten genügend rein. Zur Analyse wurde es aus siedendem Eisessig umkrystallisirt, worin es sich mit orangegelber Farbe leicht löst und während des Erkaltes in dunkelrothen, körnigen Krystallen vom Zersetzungspunkt 180° krystallisirt. Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

$C_{12}H_9NO_3$. Ber. C 66.97, H 4.18, N 6.51.
Gef. » 66.20, » 4.03, » 7.03.

Bei längerem Sieden der Lösungen des Chinons in Eisessig und Alkohol tritt Zersetzung ein. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-grüner Farbe, die durch Verdünnen mit Wasser hellgrün wird.

Im Gegensatz zu dem weiter vorn beschriebenen 3-Acetamino- β -naphtochinon, welches fast schwarze Krystalle bildet und in Lösung dunkelblutroth erscheint, zeigt das neue Isomere in der Farbe sowohl wie auch im sonstigen Verhalten viele Aehnlichkeit mit dem β -Naphto-

chinon selbst. Es ist etwas mehr rothstichig gelb als letzteres und beinahe ebenso zersetzlich. Aus den folgenden Capiteln ist ersichtlich, dass es auch in den Reactionen mit seiner Muttersubstanz vollkommen übereinstimmt.

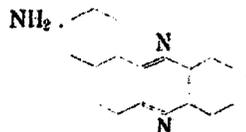
8-Acetaminonaphtophenazin,



2 g Chinon wurden in siedendem Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und dann mit der gesättigten wässrigen Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. o-Phenylendiaminchlorhydrat versetzt. Es entsteht zunächst eine fleischrothe, flockige Ausscheidung, welche indessen schnell wieder verschwindet, um einem Niederschlag von gelbgrauen Nadeln Platz zu machen. Diese werden nach dem Erkalten abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und unter Verwendung von etwas Thierkohle aus siedendem umkrystallisirt. So wurden hellgelbe, bei 274° schmelzende, lange Nadeln erhalten, die in Wasser und Aether unlöslich, in Benzol, Essigsäure und Alkohol mit hellgelber Farbe löslich sind. Die alkoholische Lösung zeigt deutliche blaugrüne Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother, auf Wasserzusatz in hellgelb übergehender Farbe. Der Körper wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 75.26, H 4.53, N 14.63.

Gef. » 75.31, » 4.59, » 14.71.



8-Amino-naphtophenazin.

Man löst das Acetyl-Derivat in wenig concentrirter Schwefelsäure, setzt tropfenweise so viel Wasser hinzu, dass ein geringer dauernder Niederschlag entsteht, und erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem siedenden Wasserbade. Hierauf verdünnt man stark mit Wasser und übersättigt mit Ammoniak, wodurch die Base als orangegelber, flockiger Niederschlag ausfällt, filtrirt ab, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus siedendem Alkohol um. Man erhält orangefarbene, goldglänzende Blättchen vom Schmp. 217°, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol und Aether mit gelber Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother, durch Verdünnen in hellgelb umschlagender Farbe. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3$. Ber. C 78.36, H 4.49, N 17.14.

Gef. » 78.77, » 4.82, » 17.14.

6-Acetamino-4-Anilino- β -naphthochinon.

Amine wirken auf das Chinon in derselben Weise ein, wie auf β -Naphthochinon selbst. Während mit Ammoniak die Reaction abnorm verläuft unter Bildung grün-schwarzer Flocken, entsteht mit Anilin das dem Anilino- β -naphthochinon entsprechende Product in glatter Reaction. Zur Darstellung dieses Anilids versetzt man die siedende, alkoholische Lösung des Chinons mit überschüssigem Anilin und erwärmt etwa eine Stunde unter Hindurchleiten von Luft durch die Lösung auf dem Wasserbade. Man kühlt dann ab und saugt das als rothes Krystallpulver ausgefallene, in Alkohol fast unlösliche Anilid ab. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 282° und ist in Wasser unlöslich, in Alkohol spurenweise, etwas mehr in siedendem Eisessig mit kirschrother Farbe löslich. Natronlauge löst leicht mit hellrother Farbe unter Salzbildung, Kohlensäure fällt aus dieser Lösung das unveränderte Anilid. Englische Schwefelsäure löst gelbbraun; auf Zusatz von viel Wasser fällt das unveränderte Product in hellrothen Flocken wieder aus. Wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

C₁₈H₁₄N₂O₃. Ber. C 70.58, H 4.57, N 9.15.
Gef. » 70.10, 70.58, » 4.72, 4.03, » 8.86.

Das vorstehend beschriebene Anilin-Derivat giebt mit *o*-Phenylen-diamin ein Azin und mit alkylirten *o*-Diaminen eine neue Reihe von Azoniumkörpern, welche bei anderer Gelegenheit zu beschreiben sind.

6-Acetamino- β -naphthochinonmonoxim.

5 g Chinon werden in einer zur Auflösung unzureichenden Menge Alkohol suspendirt, die concentrirte, wässrige Lösung von 1½ bis 2 Mol.-Gew. Hydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt und erhitzt. Sobald Alles mit gelbbrauner Farbe in Lösung gegangen ist, wird mit viel Wasser versetzt und das nach einigen Stunden abgeschiedene Oxim abfiltrirt. Zur Reinigung löst man es in kalter, sehr verdünnter Natronlauge, filtrirt und versetzt mit concentrirter Lauge, wodurch ein Natrium-Salz in langen, goldgelben Nadeln auskrystallisirt. Dieses wird in wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das nun hellgelb und krystallinisch ausfallende Oxim aus Alkohol einmal umkrystallisirt.

Hellgelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 230°, unlöslich in Wasser, leicht in verdünnten Lauge, Alkohol und Essigsäure. Englische Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die auf Wasserzusatz etwas heller wird. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz zeigte, dass

und für das hier beschriebene Isomere ganz analog



wobei zu bemerken ist, dass noch durch den Versuch zu entscheiden bleibt, ob das in 1 oder das in 2 stehende Chinon-Sauerstoffatom des 6-Amino- β -naphthochinons durch die Oxim-Gruppe ersetzt worden ist.

Genf, 1. September 1898. Universitätslaboratorium.

409. F. Kehrmann und M. Matis: Constitution des durch Nitriren des β -Naphtols erhaltenen Dinitro-Derivates.

(Eingegangen am 1. October: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Von dem durch Nitriren des β -Naphtols zuerst durch Wallach und Wichelhaus¹⁾ erhaltenen Dinitro-Derivat haben Graebe und Drews²⁾, welche eine ausgiebige Methode zu dessen Darstellung aus β -Naphtylamin kennen lehrten, bereits festgestellt, dass die Nitro-Gruppen in beiden Kernen vertheilt sind und dass diejenige, welche sich im nicht hydroxylierten Ring befindet, eine der beiden β -Stellen desselben einnimmt, da es gelang, durch Oxydation dieses Dinitro- β -naphtols mittels verdünnter Salpetersäure, die β -Nitro-phtalsäure (1:2:4) zu erhalten. Dass die Nitro-Gruppe des hydroxylierten Kerns eine Ortho-Stelle zum Hydroxyl inne hat, wurde von Loewe³⁾ dadurch bewiesen, dass er, ausgehend von dem von Graebe und Drews beschriebenen Dinitro- β -naphtylamin, dieses durch Reduction in Diamino- β -naphtylamin verwandelte, und aus letzteren, nach dem Vorgange von O. Hinsberg, durch Behandeln mit Phenanthrenchinon ein Aminonaphthophenanthrazin darstellte. Dass diese Nitro-Gruppe die Stelle 1 und nicht etwa die Stelle 3 des hydroxylierten Kernes inne hat, folgt aus der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Ueberführung des Dinitro- β -naphtols in Acetamino- β -naphthochinon, von welchem in einer späteren Arbeit der stricte Nachweis geliefert ist, dass ein Abkömmling des gewöhnlichen 1.2-Naphthochinons und nicht etwa eines noch unbekanntes 2.3-Chinons vorliegt. Es blieb daher nur noch übrig, für die im hydroxyl-freien Kern befindliche Nitro-Gruppe zwischen 6 und 7 zu entscheiden. Die von Graebe und Drews und später von Loewe zu diesem Zwecke unternommenen Versuche scheiterten an der Schwierigkeit der Be-

¹⁾ Diese Berichte 3, 864.

²⁾ Diese Berichte 17, 1171.

³⁾ Diese Berichte 23, 2542.

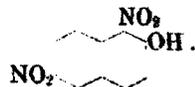
schaffung des Materials; insbesondere fehlte es an einer bequemen Methode, das dem Dinitronaphtol entsprechende Dinitronaphtylamin darzustellen. Nachdem es uns gelungen war, diesem Mangel abzuhelfen, sind wir ohne grosse Schwierigkeit zum Ziele gelangt. Wir haben das nöthige Dinitro- β -naphtylamin in guter Ausbeute durch Erhitzen des Dinitro- β -naphtols im Rohr mit alkoholischem NH_3 während 6–8 Stunden auf 150–160° erhalten, dieses durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und nach dem Verfahren von Graebe und Drews in Dinitronaphtalin verwandelt.

1.6-Diamino-naphtalinchlorhydrat.

Durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigtes Dinitronaphtalin wurde durch Erwärmen mit Alkohol, Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, der Alkohol verjagt, und die concentrirte Lösung mit rauchender Salzsäure versetzt. Das sich ausscheidende Zinndoppelsalz des Diaminonaphtalins wurde in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff entzimt, das Filtrat vom Schwefelzinn im offenen Kolben schnell eingekocht und mit rauchender Salzsäure das Chlorhydrat in hellgrauen, fast farblosen Nadelchen gefällt.

1.6-Dichlornaphtalin.

Das abgeseugte Chlorhydrat wurde in 20-procentiger Salzsäure suspendirt, mit Eiswasser auf 0° abgekühlt, durch tropfenweises Hinzufügen einer concentrirten, wässrigen Natriumnitrit-Lösung diazotirt, bis klare Lösung erfolgt war, und dann mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure versetzt. Diese Lösung wurde alsdann in einen grossen Kolben gegossen, welcher einige Gramm Kupferpulver enthielt, wobei heftiges Aufschäumen und der Geruch nach Dichlornaphtalin auftrat. Durch Destillation mit Wasserdampf wurde letzteres in Oeltropfen erhalten, welche in einer Kältemischung rasch erstarrten. Die erstarrte Masse schmolz nach dem Abpressen auf dem Thonteller scharf und constant bei 48°, bestand also aus reinem 1.6-Dichlornaphtalin. Die Reaction verläuft übrigens nicht glatt, da ein grosser Theil des Diazokörpers während der Einwirkung des Kupferpulvers verharzt. Die Constitution des durch Nitriren des β -Naphtols entstehenden Dinitrokörpers ist daher durch die folgende Formel gegeben:



Genf, 3. September 1898. Universitätslaboratorium.

410. F. Kehrman und Wanda Haberkant¹⁾:

Zur Kenntniss der Naphtopikrinsäure.

(Eingeg. am 1. October: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Allgemeiner Theil.

Die vorliegende Untersuchung haben wir in der Hoffnung unternommen, das von Diehl und Merz²⁾ aus der Naphtopikrinsäure, einem Trinitro- α -naphtol, dargestellte Di-amino-naphtochinonimid in ähnlicher Weise in Aminooxynaphtochinonimid verwandeln zu können, wie man vom Martiusgelb, dem gewöhnlichen Dinitro- α -naphtol ausgehend, zum Oxynaphtochinonimid selbst gelangt. Dieses Ziel haben wir zwar nicht erreicht, aber gelegentlich der Untersuchung eines uns von den Höchster Farbwerken mit bekannter Liberalität zur Verfügung gestellten Präparates des rohen Nitrirungsproductes des Martiusgelbs einige andere Resultate erhalten, die wir kurz mittheilen wollen.

Die fractionirte Krystallisation dieses mit Salpeterschwefelsäure aus dem Dinitro- α -naphtol (OH:NO₂:NO₂ = 1:2:4) dargestellten Rohproductes lieferte, neben dem bereits bekannten Trinitro- α -naphtol²⁾, welches wegen seiner Ueberführung in 1.2.3-Nitrophthalsäure die dritte Nitrogruppe in einer der beiden α -Stellen des zweiten Kerns enthalten muss, noch ein bei 145° schmelzendes Isomeres. Da dieses durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in 1.2.4-Nitrophthalsäure verwandelt wird, enthält es die dritte Nitrogruppe in einer β -Stelle des zweiten Kerns.

Aus der Diehl und Merz'schen Naphtopikrinsäure haben wir nach den Angaben dieser Chemiker das Diaminonaphtochinonimid erhalten und gefunden, dass sich dasselbe leicht schon beim Erhitzen seiner sauren, wässrigen Lösungen in ein Gemisch von Diaminonaphtochinon und Aminooxynaphtochinon verwandelt, während das gesuchte Oxynaphtochinonimiderivat nicht erhalten werden konnte.

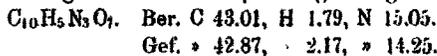
Das isomere Trinitronaphtol, Schmp. 145°, lieferte durch Reduction und darauf folgende Oxydation ein bisher unbekanntes, isomeres Diaminonaphtochinonimid, welches, obgleich beständiger, als das aus der Naphtopikrinsäure erhaltene, dennoch analoger Umwandlungen fähig zu sein scheint, deren Studium indessen noch nicht abgeschlossen ist.

Experimenteller Theil.

50 g des rohen Nitrirungsproductes, welches in Form einer krystallinischen, braungelben Paste vorlag, wurden in der eben ausreichenden Menge Eisessig siedend gelöst und der Krystallisation

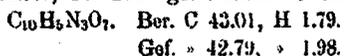
¹⁾ Thèse de doctorat. Genève 1897.²⁾ Diese Berichte 11, 1662.

überlassen. Die nach 12 Stunden abgesaugte und mit etwas kaltem Eisessig gewaschene Ausscheidung bestand aus 2 Arten von Krystallen, von welchen die in grösserer Menge vorhandenen in Eisessig weit schwerer löslich waren als die anderen, von denen eine weitere Quantität durch Concentration der Mutterlauge erhalten wurde. Der schwerer lösliche Antheil liess sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig vollkommen rein und frei von dem leicht löslichen erhalten und schmolz schliesslich bei 190°. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab folgende Resultate:

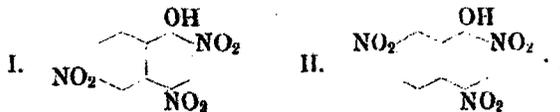


Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation wurde ziemlich glatt die bei 218° schmelzende 1.2.3-Nitrophthalsäure erhalten. Auch die übrigen Eigenschaften sprechen, abgesehen vom Schmelzpunkt, den Diehl und Merz bei 171° angeben, mit Sicherheit dafür, dass die von jenen Forschern studirte Naphtopikrinsäure vorlag.

Aus den leichter löslichen Fractionen konnte durch Umkrystallisiren aus Benzol die Verbindung vom Schmp. 145° in grossen, hellbraunen Tafeln erhalten werden, welche an der Luft durch Verlust von Krystallbenzol undurchsichtig und hellgelb wurden, und nunmehr leicht mechanisch von den anhaftenden Krystallen des Isomeren getrennt werden konnten. Diehl und Merz haben den Körper anscheinend nicht beobachtet. Auch die aus Essigsäure erhaltenen Krystalle dieses Körpers enthalten Krystalleisessig, welchen sie beim Trocknen bei höherer Temperatur verlieren. Zur Analyse wurde aus Benzol krystallisirte, bei 100° getrocknete Substanz genommen.

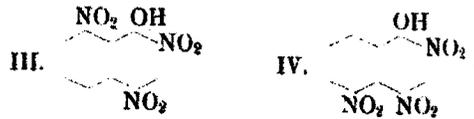


Der Eindampfungsrückstand der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bestand aus einer sehr leicht löslichen Säure. Dieselbe ergab durch Esterificiren mit Alkohol und Salzsäure einen in verdünnter, kalter Natronlange unlöslichen Aether, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen war (der Aether der 1.2.4-Nitrophthalsäure schmilzt bei 30°). Derselbe wurde daher verseift und eine nunmehr hellgelbe Säure vom Schmp. 159° erhalten, während die ganz reine 1.2.4-Nitrophthalsäure bei 161° schmilzt. Es ist daher kein Zweifel, dass diese Verbindung vorlag, woraus sich für das neue Trinitro- α -naphtol die beiden folgenden Formeln ergeben:

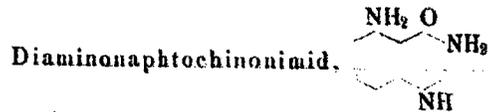


von denen I die wahrscheinlich richtige ist. Anderer-eits ist von:

den beiden für die Diehl und Merz'sche Naphtopikrinsäure in Betracht kommenden Formeln III und IV.

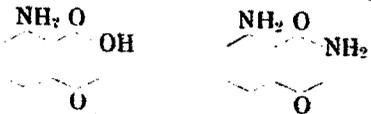


die erstere die weitaus wahrscheinlichere wegen der Peribeziehung zwischen Hydroxyl und der dritten Nitrogruppe. Definitive Beweise können jedoch bisher nicht beigebracht werden, wir wollen indessen der Einfachheit halber in der Folge die Formeln I und III bis auf Weiteres zu Grunde legen.



10 g Naphtopikrinsäure vom Schmp. 190° wurden in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und Zinnchlorür reducirt, der Alkohol nach Zusatz von etwas Wasser abdestillirt, das Zinn durch Zinkstreifen ausgefällt und das Filtrat nach dem Abkühlen durch vorsichtigen Zusatz von Eisenchlorid oxydirt. Das Chlorhydrat des Imids wurde so in dunkelbraunrothen, schwach metallisch glänzenden Nadeln ausgeschieden, welche nach dem Waschen mit verdünnter Kochsalzlösung in reinem Wasser ziemlich leicht mit dunkelrother Farbe löslich waren und, abgesehen von ihrer Zersetzlichkeit, die von den Entdeckern festgestellten Eigenschaften besaßen.

Aminooxynaphtochinon und Diaminonaphtochinon,



Als wir versuchten, diese Krystalle aus siedendem Wasser umzukrystallisiren, fiel es auf, dass die Substanz hierbei bedeutend an Löslichkeit einbüßte, ohne im Uebrigen ihr Aussehen merklich zu verändern. Zu unserem Erstaunen waren nunmehr die Krystalle grossetheils in kalter Natronlauge leicht mit blutrother Farbe auflöslich, während Diaminonaphtochinonimid darin unlöslich ist. Aber auch der in Lauge unlösliche Theil war kein unverändertes Imid, besass indessen basische Eigenschaften und löste sich in verdünnter Mineralsäure mit orangerother Farbe. Aus der rothen, alkalischen Lösung fiel auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ein Körper von ausgeprägt sauren Eigenschaften in Gestalt glitzernder, dunkelrother, schwach metallglänzender Krystallblätter, welcher abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Man er-

hielt so grosse, dunkelbraunrothe Krystallblätter vom Schmp. 221°, welche zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

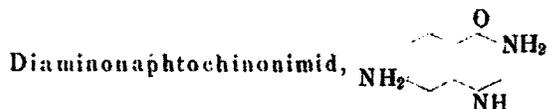
$C_{10}H_7NO_3$. Ber. C 63.49, H 3.70, N 7.40.
Gef. » 63.51, 63.92, » 3.86, 3.74, » 6.98, 7.12.

Neben den ausgeprägt sauren Eigenschaften besitzt die Substanz den Charakter einer schwachen Base und liefert mit starker Säure orange gelbe Salze, welche indessen schon durch wenig Wasser vollkommen dissociirt werden. Da dieselbe ferner längeres Kochen mit verdünnter Lauge verträgt, ohne Ammoniak abzuspalten, kann ihr nur die oben gegebene Formel eines Aminoderivates des Oxynaphtochinons zukommen. Englische Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe, welche durch Verdünnen mit wenig Wasser zunächst etwas entfärbt und durch mehr Wasser roth wird, indem das Chinon ausfällt. Verdünnte Alkalien und Carbonate lösen leicht mit dunkelblutrother Farbe unter Bildung beständiger Salze. Ein Diacetylderivat entsteht durch kurzes Aufkochen mit Essigsäureanhydrid, wird mit Wasser gefällt und aus Benzol umkrystallisirt. Dasselbe bildet orange gelbe Krystallkörner, welche zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

$C_{11}H_{11}NO_5$. Ber. C 61.57, H 4.02, N 5.13.
Gef. » 62.01, » 3.80, » 5.81.

Der in kalter Lauge unlösliche Antheil des durch Umkrystallisiren veränderten Diaminonaphtochinonimids krystallisirte aus Alkohol in dunkelrothen, tafelförmigen Krystallen, welche sich etwas oberhalb 200° zersetzen, ohne zu schmelzen und sich in Wasser kaum, leicht mit dunkelrother Farbe in Alkohol und Essigsäure, leicht unter Bildung von ziemlich beständigen Salzen mit orangerother Farbe in verdünnter Mineralsäure lösen. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers sowie die Eigenschaften beweisen das Vorliegen von Diaminonaphtochinon.

$C_{10}H_8N_2O_2$. Ber. C 63.83, H 4.25, N 14.89.
Gef. » 63.32, 64.26, » 4.62, 4.23, » 14.40, 14.78.



10 g Trinitronaphtol, Schmp. 145°, wurden in alkoholischer Lösung mit etwas mehr, als der theoretischen Menge Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Nach Verjagen eines Theiles des Alkohols krystallisirte das entstandene Chlorhydrat des Triaminonaphtols in fast farblosen, langen Nadeln, welche nach dem Erkalten abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, über Kali getrocknet und analysirt wurden.

$C_{10}H_{11}N_3OCl_3 + H_2O$. Ber. C 37.91, H 5.05, N 13.27.
Gef. » 37.84, » 5.40, » 13.72.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und oxydirt sich bei Abwesenheit freier Säure sehr rasch unter Violetfärbung. Zur Darstellung des Oxydationsproductes wurden 5 g in wenig Wasser gelöst und concentrirte Eisenchloridlösung tropfenweise hinzugefügt. Nach vollendeter Oxydation wurde der Krystallbrei abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in heissem Wasser gelöst und durch Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure nochmals abgeschieden. Das Salz bildet dunkelbraune Nadeln und löst sich leicht in Wasser; die concentrirte Lösung ist schmutzig-grün, während die verdünnte schmutzig-violet ist. Englische Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe. Auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats krystallisirt die Base in orangerothern Nadeln, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Zur Analyse wurde dieselbe über Aetzkali getrocknet, da sie aus der Luft Kohlensäure aufnimmt.

$C_{10}H_9N_3O$. Ber. C 64.17. H 4.85. N 22.46.
Gef. » 61.33, 63.94, » 5.56, 4.86, » 22.44.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats in Gestalt feiner, fast schwarzer, in Wasser kaum löslicher Nadeln.

$(C_{10}H_9N_3OCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 24.87. Gef. Pt 24.69.

Jodkalium erzeugt in der wässrigen Lösung des Chlorhydrats einen violetten krystallinischen, Mercurichlorid und Kaliumbichromat dunkelgrüne, unlösliche Niederschläge.

Ammoniumcarbonat giebt keinen Niederschlag, da ein lösliches Carbonat entsteht.

Dieses Diaminonaphtochinonimid zeichnet sich vor seinem von Diehl und Mörz beschriebenen Isomeren durch stärkere Basicität und ziemlich grosse Beständigkeit aus. Die schmutzig-grüne Lösung des einsäurigen Chlorhydrats wird durch wenig Salzsäure gefällt; der Niederschlag geht aber auf Zusatz von viel Säure wieder mit gelbbrauner Farbe in Lösung, indem ein leicht lösliches, zweisäuriges Salz entsteht, welches durch Wasser dissociirt. Kocht man die Base einige Zeit mit verdünnter Natronlauge, so wird sie unter Entwicklung von Ammoniak verändert; die entstehenden Producte sind indessen noch zu untersuchen.

Genf, Universitäts-Laboratorium, 17. August 1898.

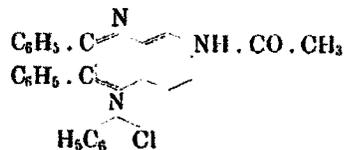
411. F. Kehrmann und C. Natcheff¹⁾: Ueber Azonium-
Verbindungen aus Benzil.

[III. Mittheilung.]

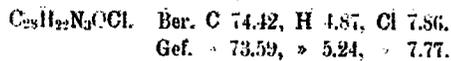
(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Vor längerer Zeit hat Einer von uns gemeinsam mit J. Messinger
Azonium-Verbindungen aus Benzil und *o*-Aminodiphenylamin resp.
Amino-Derivaten dieser Base beschrieben. Wir haben nun zunächst
einige Lücken dieser Arbeit ausgefüllt und dieselbe durch Unter-

Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, bis die Masse zu einem Brei goldgelber Krystalle erstarrt. Dann wird abgekühlt, abgesaugt, mit kaltem Alkohol etwas gewaschen und aus siedendem umkrystallisirt. Goldgelbe Nadeln; löslich in heissem Wasser und Alkohol mit gelber Farbe. Englische Schwefelsäure löst dunkelroth; auf Wasserzusatz grünlich-gelb. Zur Analyse wurde das Salz bei 120° getrocknet; dieselbe gab auf die Formel

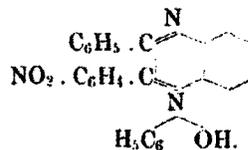


stimmende Zahlen.



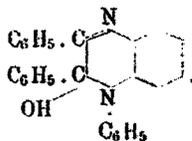
Ammoniak, Alkalien und deren Carbonate fällen aus der wässrigen Lösung des Chlorürs die Base in Gestalt citronengelber, in Wasser unlöslicher, in Aether und Alkohol mit gelber Farbe löslicher Flocken.

Condensation von Nitrobenzil mit *o*-Aminodiphenylamin.
Phenyl-nitro-stilbophenazoniumhydroxyd¹⁾,



Obwohl theoretisch die Möglichkeit der Bildung zweier Isomeren vorliegt, haben wir nur eines beobachten können. Man erhitzte molekulare Mengen von Nitrobenzil, Schmelzpunkt 130°, und salzsaurem *o*-Aminodiphenylamin in alkoholischer Lösung während 2 Stunden auf dem Wasserbade. Zur intensiv gelb gewordenen Lösung fügte man concentrirte Eisenchlorid-Lösung im Ueberschuss, wodurch ein gelber, krystallinischer Niederschlag des Doppelsalzes entstand, der nach dem Erkalten abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisirt wurde.

¹⁾ Anmerkung. Inzwischen sind im hiesigen Laboratorium Beobachtungen gemacht worden, welche für diese bisher als Azoniumkörper aufgefassten Basen die folgende Constitution beweisen:

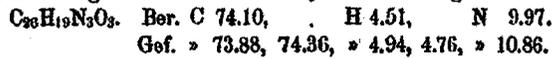


Die Einzelheiten werden später mitgetheilt werden.

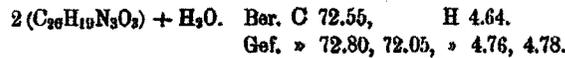
So wurden strohgelbe Krystalle erhalten, die zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.



Das Doppelsalz ist in Wasser, Alkohol, Eisessig leicht mit gelber Farbe löslich. Um daraus die Base darzustellen, wurde seine wässrige Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit siedendem Alkohol extrahirt, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Die Base krystallisirt leicht in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 169° und ist in Wasser unlöslich, gut löslich in Alkohol, Aether und Benzol mit orangegelber Farbe. Die Benzol-Lösung zeigt deutliche goldgelbe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother Farbe, welche auf Wasserzusatz in goldgelb umschlägt. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

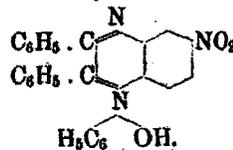


Diese Base existirt noch in einer zweiten Modification, welche ziegelroth gefärbt ist. Man kann diese erhalten, wenn man die kalte wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak fällt, den flockigen, ziegelrothen Niederschlag absaugt, mit kaltem Wasser wäscht und über Aetzkali trocknet. Derselbe lässt sich weder erhitzen, noch umkrystallisiren, ohne in die orangegelbe Modification überzugehen. Die Analyse bewies, dass die constant getrocknete Substanz Wasser enthält.

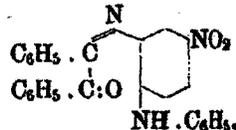


Condensation von Benzil mit Nitrophenyl-*o*-phenylen-diamin.

Phenylstilbonitrophenazoniumhydroxyd,



Die Condensation wurde in der öfter beschriebenen Art in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade ausgeführt. In diesem Falle scheiden sich sehr bald lange, hellgelbe Nadeln aus, welche jedoch keine Azonium-Verbindung, sondern ein nicht basisches Zwischenproduct darstellen, wahrscheinlich von der folgenden Formel eines offenen Ketonanilids,



Nach beendeter Ausscheidung wurden diese Krystalle abgesaugt und einmal aus siedendem Alkohol, worin dieselben ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisirt. Dieser Körper schmilzt gegen 200° unscharf und ist in Wasser unlöslich. Die Benzol-Lösung ist kaum gefärbt und zeigt keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit dunkelrother Farbe. Durch sofortiges Verdünnen mit Wasser fällt die Substanz fast unverändert aus. Nur ein kleiner Theil bleibt als Azonium-Verbindung in Lösung, welche eine hellgelbe Farbe annimmt. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab die folgenden Resultate.

$C_{26}H_{19}N_3O_3$. Ber. C 74.10, H 4.51, N 9.97.
Gef. » 74.42, » 5.51, » 9.58.

24-stündige Berührung mit englischer Schwefelsäure bewirkt Ringschliessung und vollkommene Umwandlung in das Sulfat der Azoniumbase. Zur Darstellung der letzteren fällt man die mit viel Wasser verdünnte, gelbe, schwefelsaure Lösung mit Ammoniak und krystallisirt den ausgefallenen, citronengelben, flockigen Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser aus siedendem Alkohol um. Man erhält so citronengelbe Krystallkörner, in Wasser unlöslich, löslich mit grünlich-gelber Farbe in Alkohol, Aether und Benzol. Letztere beiden Lösungen zeigen deutliche grüne Fluorescenz. Schmelzpunkt 161°. Wurden zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{26}H_{19}N_3O_3$. Ber. C 74.10, H 4.51, N 9.97.
Gef. » 73.87, » 4.95, » 10.85.

Genf. 20. August 1898. Universitäts-Laboratorium.

412. F. Kehrman und C. Locher¹⁾:

Ueber die Azonium-Verbindungen aus β -Naphtochinon-4-sulfosäure und Phenyl-o-phenylendiamin.

[II. Mittheilung.]

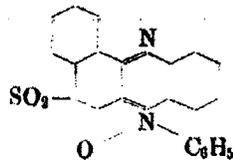
(Eingegangen am 1. Oct.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

In unserer ersten Mittheilung²⁾ haben wir die Frage noch offen gelassen, ob nicht die beiden Sulfosäuren des Phenylaphtophenazoniums und des Phenylisonaphtophenazoniums, welche neben einander durch Condensation der in der Ueberschrift genannten Körper erhalten werden, in Form der Anhydride existirten. In der That haben erneute Analysen der Sulfosäure des Phenylaphtophenazoniums Zahlen

¹⁾ E. Locher, Thèse de doctorat. Genf 1897.

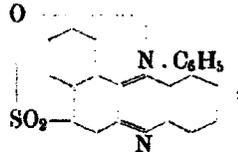
²⁾ Diese Berichte 29, 2072.

ergeben, welche genau auf ein inneres Anhydrid zwischen Azoniumhydroxyl und Sulfo-Gruppe stimmen.



$C_{23}H_{14}N_2SO_3$. Ber. C 68.39, H 3.63, N 7.25, S 8.30.
Gef. » 68.18, 68.22, » 3.75, 3.61, » 7.30, 7.25, » 8.40.

Die früheren Kohlenstoff-Bestimmungen waren in Folge grosser Schwerverbrennlichkeit der Substanz beide zu niedrig und zufällig annähernd auf das Hydrat stimmend ausgefallen, während die Iso-Verbindung bereits damals mit Sicherheit als Anhydrid erkannt worden war. Von letzterer, welcher also die folgende Formel zukommt:



wurde die noch fehlende Schwefelbestimmung ausgeführt, welche das folgende Resultat ergab:

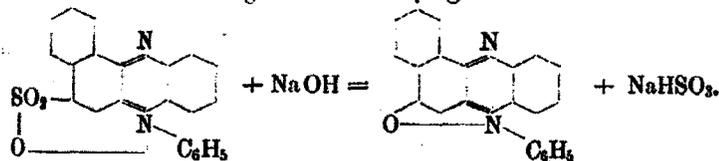
$C_{22}H_{14}N_2SO_3$. Ber. S 8.30. Gef. S 8.16.

Von beiden Sulfo-Verbindungen haben wir eine Anzahl zum Theil interessanter Derivate erhalten, welche in den folgenden Zeilen beschrieben werden.

A. Derivate der Phenylnaphthophenazonium-6-sulfosäure.

Es wurde die Einwirkung von Alkalien, Aminen, Hydroxylamin und Benzolsulfinsäure untersucht; in allen Fällen verläuft die Reaction hier in der Weise, dass die Sulfo-Gruppe eliminirt und durch den Rest des betreffenden Reactivs ersetzt wird.

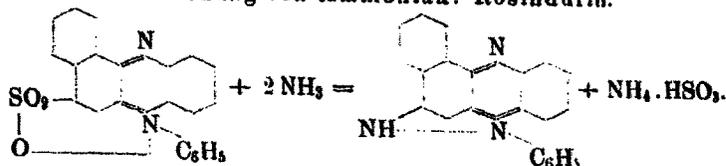
Einwirkung von Natronlauge: Rosindon.



Die fein gepulverte Azonium-Verbindung wird in Alkohol von 80 pCt. suspendirt, wässrige Natronlauge im Ueberschusse gesetzt und unter Durchsaugen von Luft auf dem Wasserbade erwärmt. Aendert sich die Farbe der Lösung nicht weiter, so verdünnt man

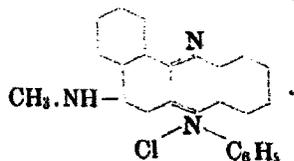
mit dem gleichen Volumen Wasser und kühlt ab. Das als rothes Pulver abgeschiedene Rosindon wurde aus Alkohol in den charakteristischen goldglänzenden Täfelchen vom Schmp. 259° erhalten.

Einwirkung von Ammoniak: Rosindulin.



Die alkoholische Suspension der Sulfo-Verbindung wird mit wässrigem Ammoniak versetzt, unter Durchsaugen von Luft erwärmt, mit Salzsäure eben angesäuert, der Alkohol abdestillirt und abgekühlt. Auf Zusatz von noch etwas verdünnter Salzsäure krystallisirte Rosindulinchlorid mit den bekannten Eigenschaften.

Einwirkung von Methylamin: Methylrosindulin.



Die mit der nöthigen Menge Methylamin versetzte alkoholische Suspension der Sulfo-Verbindung wird zum Sieden erhitzt und dann in einer Porzellanschale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Den rothen Rückstand zieht man wiederholt mit siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure aus und sättigt die Filtrate mit Kochsalz. Das ausgefallene Chlorür wird abgesaugt, in wenig heissem Wasser gelöst, filtrirt und durch verdünnte Salpetersäure das Nitrat so gut wie vollständig in goldglänzenden, rothen, blättrigen Krystallen ausgeschieden. Dasselbe zersetzt sich gegen 257° und ist in kaltem Wasser kaum, leichter in siedendem, leicht in Alkohol, dagegen fast garnicht in stark verdünnter Salpetersäure löslich. Die Analyse des bei 115° getrockneten Salzes ergab die folgenden Resultate:

$C_{23}H_{18}N_4O_3$. Ber. C 69.34, H 4.52, N 14.07.

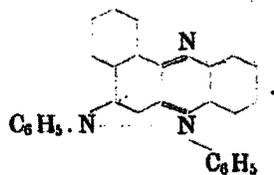
Gef. » 69.33, » 4.69, » 14.15.

Das Gold-Doppelsalz bildet kleine, granatrothe, in Wasser unlösliche Nadeln. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$C_{23}H_{18}N_3AuCl_4$. Ber. Au 29.08. Gef. Au 29.11.

Platin-Doppelsalz, Quecksilberchlorid-Doppelsalz und Jodür sind in Wasser unlösliche, rothe, krystallinische Niederschläge. Englische Schwefelsäure löst die Salze mit rein grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in roth umschlägt. Ammoniak und Natronlauge fällen aus den sauren Lösungen die Base in flimmernden, goldglänzenden Blättchen.

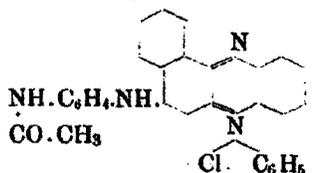
Einwirkung von Anilin; Phenylrosindulin,



Man erhitzt ein Mol.-Gew. der Sulfo-Verbindung mit einer zur Auflösung unzureichenden Menge Alkohol zum Sieden und fügt 3 Mol.-Gew. Anilin hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich fuchsinroth und die Azonium-Verbindung geht in Lösung. Man lässt nun die Flüssigkeit in einer flachen Porzellanschale verdunsten und zieht den Rückstand so oft mit Salzsäure-haltigem Wasser siedend aus, als noch etwas mit rother Farbe in Lösung geht. Die vereinigten Extracte scheiden auf Zusatz von concentrirter Salzsäure das Chlorür des Phenylrosindulins in Gestalt metallglänzender, dunkelbrauner Nadelchen so gut wie vollständig aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Chlorür wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



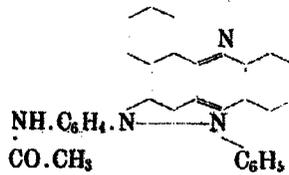
Die aus der wässrigen Lösung des Chlorürs mit Ammoniak freigemachte Base krystallisirt aus Alkohol in dunkelrothen Nadeln vom Schmp. 234°.

Einwirkung von Acetyl-paraphenylendiamin.
Acetaminophenylrosindulinchlorür,

Das Acetylparaphenylendiamin wurde angewandt, um zu verhindern, dass beide Amino-Gruppen des Diamins an der Reaction theilnehmen könnten. Auf Zusatz von 3 Mol.-Gew. der Base zur siedenden alkoholischen Suspension des Sulfokörpers geht dieser rasch in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich rothviolet. Man lässt dann in flacher Schale den Alkohol verdunsten und zieht den Rückstand zuerst mit kaltem Wasser zur Entfernung überschüssiger Acetylbase, und dann so oft mit siedendem Wasser aus, als sich dieses violet färbt. Auf Zusatz verdünnter Salzsäure zu der filtrirten Farbstofflösung fällt das Chlorür des acetylrten Farbstoffs als feinkrystallinisches dunkelbraunes Pulver aus, welches aus Alkohol in feinen, graubraunen, metallglänzenden Nadeln krystallisirt. Das Salz wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{30}H_{23}N_4OCl$. Ber. C 11.42, H 7.23.
Gef. » 11.27, » 7.00.

Die Verbindung löst sich in siedendem Wasser und in Alkohol mit violetter Farbe und färbt Wolle in schmutzig-violetten Tönen. Auf Zusatz von Ammoniak oder Natriumcarbonat zur kalten, wässrigen Lösung des Chlorürs fällt die Base als flockiger, violetter Niederschlag, welcher durch Erhitzen in der Mutterlauge braun und krystallinisch wird. Die Analyse, welche mit bei 110–120° getrockneten Krystallen vorgenommen wurde, bewies, dass die Anhydrid-Form



vorlag.

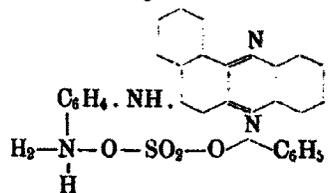
$C_{30}H_{23}N_4O$. Ber. C 79.29, H 4.83.
Gef. » 78.92, » 4.70.

Aminophenylrosindulin.

Dasselbe erhält man leicht in Form seines in Wasser fast unlöslichen Sulfats, wenn man die Lösung der acetylierten Base in 50-procentiger Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Wasser stark verdünnt. Der dunkelbraune, pulverige Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{28}H_{22}N_4SO_4$. Ber. S 6.27. Gef. S 6.60.

Das Salz besitzt wohl die folgende Strukturformel, welche mit seinen Eigenschaften im Einklang ist:



Um aus diesem Salze andere darzustellen, kann man es durch Digeriren mit verdünnter Natronlauge in die Base verwandeln und diese in heisser, verdünnter Salzsäure lösen. Man erhält eine schmutzig-weinrothe Lösung des Chlorürs, welches auf Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure in blauvioletter, metallglänzenden Nadeln krystallisirt. Das Platin-Doppelsalz ist ein in Wasser ganz unlöslicher, dunkelvioletter, krystallinischer Niederschlag. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

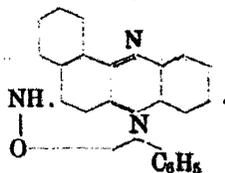
$(C_{28}H_{22}N_4Cl_2)_2PtCl_4$. Ber. Pt 14.92. Gef. Pt 14.84.

Auch das Platin-Doppelsalz entspricht der zweisäurigen Base, genau wie das Sulfat.

An der Luft zieht die Base mit Begierde Kohlensäure an unter Bildung eines Carbonats, welches in siedendem Wasser mit violetter Farbe löslich ist. Wolle wird nur schwach angefärbt, dagegen Seide in bedeutend rothstichigeren Tönen, als durch das Acetylderivat. Ob der Körper mit dem von Fischer und Hepp in diesen Berichten 28, 840 beschriebenen Product identisch ist, vermögen wir nicht bestimmt zu sagen.

Einwirkung von Hydroxylamin.

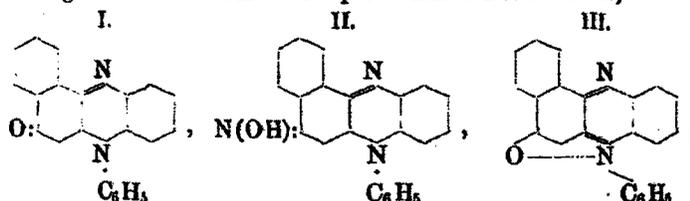
6-Oxamino-phenylnaphthophenazoniumanhydrid.



1 g der Sulfo-Verbindung wurde in der eben ausreichenden Menge 70-procentiger Essigsäure gelöst, andererseits eine ebensolche Lösung von 0.8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g Natriumacetat hergestellt, beide Lösungen zusammengewaschen und nahe zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich rasch intensiv roth und beginnt schon in der Hitze glitzernde Krystalle auszuscheiden. Nun wird abgekühlt, die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und einmal aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden hübsche, rubinrothe, kleine Prismen erhalten, welche in Wasser unlöslich, ziemlich gut löslich mit ponceau-rother Farbe in siedendem Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether sind. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in roth übergeht. In Laugen ist der Körper ganz unlöslich und wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Zersetzte sich bei 233°, ohne scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, und wurde zur Analyse bei 110—115° getrocknet.

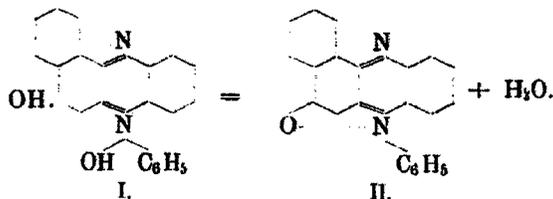
$C_{23}H_{15}N_3O$. Ber. C 78.33, H 4.45, N 12.46,
Gef. » 77.93, 78.22, » 4.51, 4.54, » 12.57, 12.48.

Legt man dem Rosindon die parachinoide Formel I bei,



so könnte unser Hydroxylamin-Derivat als Rosindonoxim gelten und der Formel II entsprechend constituirt sein. Diese erscheint aber

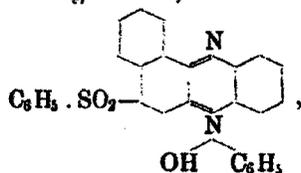
durch die Eigenschaften, wie Unlöslichkeit in Alkalien, und Nichtexistenz eines Acetyl-Derivates mit Sicherheit ausgeschlossen. Auch gelang es nicht, den Körper durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Rosindon darzustellen. Rosindon wird durch dieses Reagens weder in saurer noch in alkalischer Lösung verändert. Andererseits besitzt die Substanz eine frappierende physikalische Aehnlichkeit mit Rosindon, was sehr für analoge Constitution beider Körper spricht. Die Schwierigkeit verschwindet aber sofort, wenn man dem Rosindon die von Nietzki¹⁾ vorgeschlagene orthochinoide Formel III ertheilt, welche diesen Körper als ein unserem Hydroxylamin-Derivat ganz analog constituirtes, inneres Anhydrid des 6-Oxy-phenylnaphtphenazoniums auffasst (I und II).



Da die Nietzki'sche Indonformel auch sonst mit den Thatsachen gut harmonirt und Dank den Arbeiten von O. Fischer und E. Hepp über die Einwirkung von Chlorphosphor auf Indone²⁾ fast als bewiesen gelten kann, so stehen wir nicht an, dieselbe zu acceptiren und unserem ganz analogen Hydroxylaminderivat auch eine analoge Anhydridformel zu ertheilen, welche mit den Eigenschaften dieses Körpers im Einklang ist.

Einwirkung von Benzolsulfinsäure.

Nach O. Hinsberg's³⁾ Entdeckung reagirt Benzolsulfinsäure in ähnlicher Weise auf Chinone und chinonartige Körper wie Halogenwasserstoffsäuren, indem Phenylsulfonderivate der Hydrochinone entstehen. Auf unsere Sulfoverbindung reagirt diese Säure in ganz ähnlicher Weise, wie Hydroxylamin, unter Austausch der Sulfogruppe gegen den Phenylsulfon-Rest. Hierbei entsteht ein Körper, der in physikalischer Hinsicht dem Rosindon ebenfalls zum Verwechseln ähnlich ist, indessen nicht diesem, sondern dem hypothetischen Hydrat desselben analog zusammengesetzt ist,



¹⁾ Chemie d. org. Farbstoffe S. 219 und 239. III. Aufl.

²⁾ Diese Berichte 30, 1827.

³⁾ Diese Berichte 27, 3259.

auf keinen Fall aber parachinoide Constitution haben kann, sodass seine Existenz entschieden für die orthochinoide Rosindon-Formel spricht.

Ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. der Sulfo-Verbindung, 3 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure und 9 Mol.-Gew. Natriumacetat wird mit so viel 75-procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt, dass schliesslich alles mit rother Farbe in Lösung geht. Dann wird mit Wasser gefällt, eben zum Sieden erhitzt, wodurch der harzige Niederschlag sich an den Kolbenwandungen festsetzt und die wässrige, saure Flüssigkeit abdecantirt. Die im Kolben verbliebene, harzige, dunkelrothe Masse wird nun mit Alkohol erwärmt, wodurch dieselbe rasch in Lösung geht, um gleich darauf in Gestalt kleiner, rother, in Alkohol wenig löslicher Krystalle wieder auszufallen. Man lässt erkalten, saugt ab, wäscht mit Alkohol und krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol um.

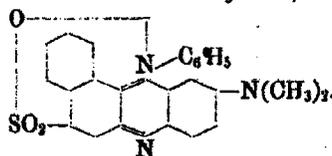
Rothbraune, harte Krystalle, unlöslich in Wasser und Laugen, wenig löslich in Alkohol und Aether, gut löslich in Benzol und Eisessig mit rosenrother Farbe. Die grüne Lösung in englischer Schwefelsäure wird durch Verdünnen mit Wasser hellroth. Der Schmelzpunkt liegt bei 287°. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{28}H_{20}N_2SO_3$. Ber. C 72.41, H 4.81, N 6.03, S 6.89.
Gef. » 72.24, 72.12, » 4.39, 4.02, » 6.13, » 7.01.

B. Derivate der Phenylisonaphtphenazonium-9-sulfosäure.

Auf die isomere Sulfo-Verbindung wirken Amine in gleicher Weise substituierend, wie auf die Salze des nicht sulfonirten Phenylisonaphtphenazoniums. Die Sulfogruppe bleibt intact und die entstehenden, violett bis blau gefärbten Substanzen müssen als Sulfosäuren der früher¹⁾ beschriebenen, aus Phenylisonaphtphenazonium und Aminen erhaltenen Isorosinduline angesehen werden. Von den vielen auf diesem Wege erhältlichen Verbindungen sei hier das Dimethylaminderivat etwas näher beschrieben.

3-Dimethylamino-phenylisonaphtphenazonium-9-sulfosäureanhydrid,



Man löst das rothe Sulfoanhydrid in der gerade ausreichenden Menge 75-procentigem, siedendem Alkohol, setzt die doppelte theore-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2632.

tische Menge Dimethylamin hinzu, lässt 24 Stunden stehen und giesst dann die violette Lösung nach Zusatz von noch 1 Mol.-Gew. Dimethylamin in eine flache Porzellauschale. Die nach einigen Tagen als kupferglänzendes Krystallpulver ausgeschiedene Verbindung wird abgeseugt. Die Mutterlauge scheidet nach weiterem Verdunsten gewöhnlich noch mehr davon ab. Die gesammelten Niederschläge werden schliesslich einmal aus 70-procentiger Essigsäure umkrystallisirt. So werden kupferglänzende, dunkelviolette Nadelchen erhalten, welche in Wasser unlöslich, in verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure ziemlich gut mit rein blauvioletter Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz zunächst rein grün und dann violettblau wird. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

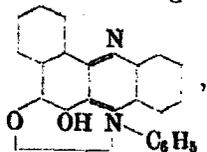
$C_{24}H_{19}N_3SO_5$. Ber. C 67.13, H 4.44, N 9.79, S 7.43.
Gef. » 66.87, 67.00, » 4.35, 4.30, » 9.56, » 7.50.

Nebenproduct bei der Darstellung der Azonium-sulfosäuren aus β -Naphtochinon-4-sulfosäure und Phenyl-orthophenylendiamin.

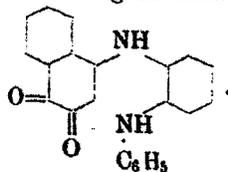
Die letzten Eisessig-Mutterlaugen, welche nach dem Umkrystallisiren des Gemisches der beiden Azonium-Verbindungen resultiren, sind violett gefärbt und scheiden nach passender Concentration lange, dunkelviolette Nadeln aus. Die Substanz ist in Eisessig sehr löslich, lässt sich aber aus Alkohol in schwarzvioletten, langen Nadeln vom Schmp. 212° rein erhalten. Die qualitative Prüfung zeigte die Abwesenheit von Schwefel, und die Elementaranalyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab die folgenden Resultate.

$C_{23}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 78.10, H 4.14, N 8.28.
Gef. » 77.62, » 4.03, » 8.60.

Nach dem Resultat der Analyse und den Eigenschaften des Körpers zu urtheilen, könnte derselbe die folgende Formel besitzen,



also 5-Oxyrosindon sein. Seine Entstehung würde leicht durch die Annahme zu erklären sein, dass Orthoaminodiphenylamin in geringem Maasse als Monamin, also analog dem Anilin auf β -Naphtochinon-4-sulfosäure einwirkt unter Bildung des Anilids,



Die Bildung des Rosindon-Derivates und die Schliessung des Ringes unter der oxydirenden Wirkung der β -Naphthochinonsulfosäure, welche dabei in Hydrochinon übergehen würde, hätte alsdann garnichts Auffallendes. Jedenfalls soll die Hypothese durch eine einwurfsfreie Synthese des 5-Oxyrosindons geprüft werden.

Genf, 24. August 1898. Universitätslaboratorium.

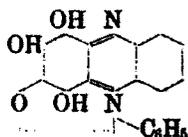
418. F. Kehrmann und Albert Duret¹⁾:

Ueber die Einwirkung von alkylirten *o*-Diaminen auf Tetroxychinon und Rhodizonsäure.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Während alkylirte *o*-Diamine auf Tetroxychinon in normaler Weise unter Bildung von Aposafranon-Derivaten²⁾ reagiren, entsteht mit Rhodizonsäure ein Gemisch mehrerer Substanzen, deren Trennung und Charakterisirung nur theilweise gelungen ist.

Trioxyphenylaposafranon,



Aus 2 g Tetroxychinonnatrium wurde mittels weniger Tropfen verdünnter Salzsäure das Chinon in Freiheit gesetzt, dieses nach Zusatz von Wasser und etwas Essigsäure durch Erwärmen in Lösung gebracht und nun die wässrige Lösung von 2.05 g Phenylorthophenylen-diaminchlorhydrat hinzugefügt. Man erwärmte auf dem Wasserbade, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte und nach kurzer Zeit einen dunkelgrünen, stahlgänzenden, krystallinischen Niederschlag ausschied. Die Ausbeute an dem Körper betrug nach dem Erkalten und Absaugen durchschnittlich 90 pCt. der Theorie. Aus 2 g Chinonnatrium wurden im Mittel von mehreren Darstellungen 2.70 g des Condensationsproductes erhalten. Zur Reinigung wurde die Substanz aus siedender Essigsäure einmal umkrystallisirt. So wurden stahlblauglänzende, braungrüne Nadeln erhalten, welche unter dem Mikroskop deutlichen Dichroismus (violet und grün) zeigten. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknete, fein gepulverte Substanz verwandt.

$C_{18}H_{13}N_2O_4$. Ber. C 67.50, H 3.75, N 8.75.

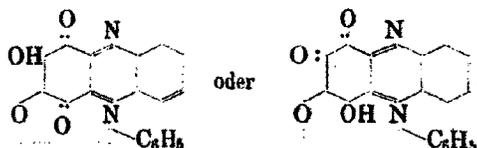
Gef. » 67.51, » 3.60, » 9.33, 8.76.

Unlöslich in Wasser, löslich mit grüner Farbe in Alkohol, Essigsäure und heisser Salzsäure. Die Lösung in englischer Schwefelsäure

¹⁾ Thèse de doctorat. Genf 1897. ²⁾ Diese Berichte 24, 584.

zeigt charakteristischen Dichroismus; dicke Schichten sind bei durchfallendem Licht gelblich olivenbraun, dagegen dünne Schichten rosa-roth gefärbt. Auf Wasserzusatz wird die Lösung grün. In Laugen löst sich der Körper zunächst mit rother Farbe, absorbiert jedoch in alkalischer Lösung sehr rasch den Sauerstoff der Luft, wobei die Flüssigkeit grünlichgelb wird.

Oxyphenylaposafranonchinon,



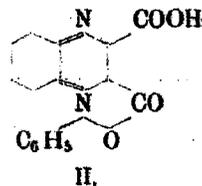
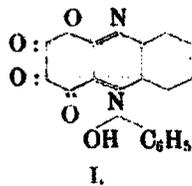
Auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure fällt aus der gelb gewordenen Lösung ein rother, flockiger Niederschlag, welcher abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit wenig Alkohol erwärmt wird. Hierbei geht der neue Körper zunächst mit rothbrauner Farbe in Lösung, um gleich darauf grossentheils in Form kleiner, grünlänzender Kryställchen wieder auszufallen. Letztere werden nach dem Abkühlen abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. So werden hübsche, dunkelmetallgrünlänzende Täfelchen erhalten, welche sich gegen 275° zersetzen, während ein Theil sublimirt, und in Wasser unlöslich, wenig in Alkohol, gut in heissem Eisessig löslich sind. Natronlauge löst mit grüner Farbe. Dem Resultate der nachstehenden Analyse zu Folge, welche mit bei 120° getrockneter, fein gepulverter Substanz ausgeführt wurde, enthält der Körper zwei Wasserstoffatome weniger, als das Trioxyphenylaposafranon und wird dem entsprechend am einfachsten als ein sich von diesem ableitendes Chinon aufgefasst.

$C_{18}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 67.92, H 3.14, N 8.81.

Gef. » 67.54, » 3.23, » 9.26, 9.16.

Hierbei bleibt es einstweilen unentschieden, ob *p*-Chinon (Formel I) oder *o*-Chinon (Formel II) vorliegt.

Behandelt man Trioxyaposafranon mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte, so löst sich dasselbe unter Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit, welche sehr bald einen voluminösen gelben Niederschlag ausscheidet, während die Gasentwicklung andauert. Nach beendeter Reaction wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisirt. So wurden hellgelbe, mikroskopische Nadelchen erhalten, welche in Wasser unlöslich, in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe löslich sind und aus letzterer Lösung durch verdünnte Salzsäure unverändert gefällt werden. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz bewies, dass das vermuthete Tetraketon der folgenden Formel I nicht vorlag, während



Eigenschaften und analytischer Befund mit einem Körper der Formel II harmoniren würden, welcher aus dem intermediär gebildeten Polyketon durch Aufspaltung des Ketonringes entstanden gedacht werden kann.

$C_{16}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 65.30, H 3.40.
Gef. » 65.57, » 3.85.

Leider war die erhaltene Menge an reiner Substanz so gering, dass das Studium derselben nicht weitergeführt werden konnte.



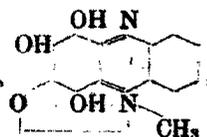
2 g Trioxyphenylaposafranon, 1 g entwässertes Natriumacetat und 25 cm Essigsäureanhydrid wurden einige Zeit im Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse färbt sich bald intensiv rothviolett und das Acetylderivat krystallisirt grossentheils aus. Man setzt nun das mehrfache Volum Wasser zu, lässt einige Zeit stehen, filtrirt nach vollständigem Erkalten ab, trocknet und krystallisirt aus kochendem Benzol um. So werden rothviolette Nadeln mit schwachem Kupferglanz erhalten, welche etwas in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol mit violetter Farbe löslich sind und sich zwischen 220 und 225° zersetzen. Englische Schwefelsäure löst mit orangegelber, durch Wasserzusatz in grün übergehender Farbe. Die Substanz hat sehr viel Aehnlichkeit mit ihrer Stammsubstanz, dem von Jaubert entdeckten Aposafranon. Sie wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{24}H_{18}N_2O_7$. Ber. C 64.57, H 4.03, N 6.27.
Gef. » 64.20, » 4.19, » 6.42.

Es wurde versucht, aus dem Trioxyaposafranon ein Oxim darzustellen, jedoch gelang dieses ebenso wenig, wie mit dem Aposafranon selbst. Wie bereits betont wurde, spricht dieses negative Verhalten der Indone gegen Hydroxylamin gegen die parachinoide Structur derselben und zu Gunsten der Nietzki'schen Anhydridformel.

¹⁾ A = CO . CH₃.

Trioxymethylaposafranon,

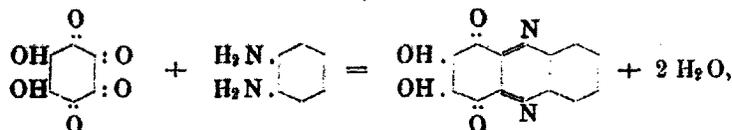


wurde in ganz gleicher Weise aus Tetroxychinon und Methyl-*o*-phenylendiamin dargestellt, wie das Phenylderivat aus der phenylierten Base. Es krystallisiert aus Eisessig in grünen, schwach metallglänzenden Nadelchen oder Blättchen und zersetzt sich zwischen 250 und 255°, ohne zu schmelzen. Die Schwefelsäurereaction ist dieselbe wie beim Phenylderivat. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

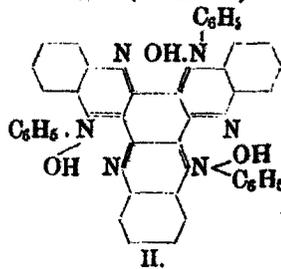
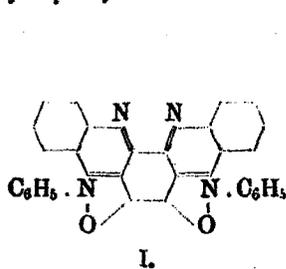
$C_{13}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 60.47, H 3.88, N 10.86.
Gef. » 60.34, » 3.88, » 10.88.

Einwirkung von Rhodizonsäure auf Phenyl-*o*-phenylendiamin.

Während Rhodizonsäure auf nicht alkylierte Orthodiamine¹⁾ in normaler Weise reagirt, indem je ein Molekül unter Austritt von zwei Molekülen Wasser zusammentreten, z. B.



wirkt sie auf Phenyl-*o*-phenylendiamin in complicirter Reaction ein. Bei Anwendung gleicher Moleküle der Componenten bleibt immer ein Theil der Säure unverändert, während alles Amin in Reaction tritt. Es entsteht ein Gemisch von mindestens zwei, wahrscheinlich drei verschiedenen Condensationsproducten, von denen eines identisch mit dem Condensationsproduct aus Tetroxychinon und Amin, dem im vorhergehenden Capitel beschriebenen Trioxyphenylaposafranon ist. Hieraus folgt, dass die Rhodizonsäure zum Theil Sauerstoff abgebend, d. h. oxydirend wirkt, und dabei selbst in Tetroxychinon übergeht, welches sich seinerseits mit dem Amin condensirt. Ein zweites Product, welches das Hauptproduct der Reaction darstellt, besitzt die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Diindons aus zwei Mol. Phenyl-*o*-phenylendiamin und 1 Rhodizonsäure. (Formel I.)



¹⁾ Diese Berichte 20, 322.

Unaufgeklärt bleibt einstweilen, wozu der von einem Theil der Rhodizonsäure abgegebene Sauerstoff verbraucht wird. Da einmal ein blauer, basischer Körper in den Mutterlaugen verblieb, so ist es möglich, dass in gewisser Menge noch die dreifache Azonium-Base entsteht. (Formel II.) Da dieselbe dem Trichinoyl und nicht der Rhodizonsäure entspricht, so ist zu ihrer Bildung Sauerstoff nöthig, welcher von dem sich reducirenden Theil der Säure abstammen könnte. Die Entscheidung dieser Frage wird von dem Resultat neuer Versuche abhängen.

1 Mol.-Gew. = 2 g Natriumrhodizonat wurden in 50 ccm Wasser vertheilt, tropfenweise verdünnte Salzsäure bis zur Lösung hinzugefügt und mit der wässrigen Lösung von 2 g = 1 Mol.-Gew. Phenyl-*o*-phenylendiaminchlorhydrat vermischt. Binnen Kurzem bildete sich ein dichter, grünlich-schwarzer Niederschlag, welcher nach einigen Stunden abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wurde. Beim Behandeln einer Probe mit verdünnter, kalter Natronlauge zeigte sich, dass ein Theil mit braungelber Farbe in Lösung ging, während der Rest als dunkelviolette Masse ungelöst blieb. Der ganze Niederschlag wurde hierauf mit viel Alkohol zum Sieden erhitzt, wobei zunächst fast alles in Lösung ging. Gleich darauf begann schon in der Hitze eine Krystallisation braungrüner Kryställchen. Man liess etwas erkalten und saugte noch warm ab. Das Filtrat schied gleich darauf eine zweite Krystallisation metallglänzender, blauvioletter Körner ab, während die Mutterlauge noch stark gefärbt blieb. Die erste Krystallisation (0.7 g) erwies sich in verdünnter Natronlauge vollkommen löslich, wurde einmal aus Eisessig umkrystallisirt und zeigte alle Eigenschaften des im vorhergehenden Capitel beschriebenen Trioxyaposafrans, sodass an der Identität nicht zu zweifeln war. Die zweite Krystallisation (1.8 g) war in Natronlauge unlöslich, löste sich in siedendem Alkohol mit schmutzig-blaugrüner Farbe und ergab auf Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure ein Chlorhydrat in messingglänzenden Kryställchen. Während des Erhaltens schied die alkoholische Lösung der Base eine reichliche Krystallisation violett-metallglänzender Körner ab, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol mit schmutzig-violetter Farbe löslich waren und, nach dem Befund unter dem Mikroskop und dem Resultat der Analyse zu urtheilen, einen einheitlichen Körper repräsentirten. Wurde bei 105° getrocknet.

$C_{20}H_{18}N_4O_2$. Ber. C 77.25, H 3.86, N 12.02.
Gef. » 76.80, » 3.98, » 12.00.

Der Körper ist offenbar das doppelte Indon aus 1 Molekül Rhodizonsäure und 2 Molekülen Phenyl-*o*-phenylendiamin. Er besitzt keine sauren, dagegen schwach basische Eigenschaften. Das oben erwähnte Chlorhydrat verliert schon bei 100° alle Salzsäure und

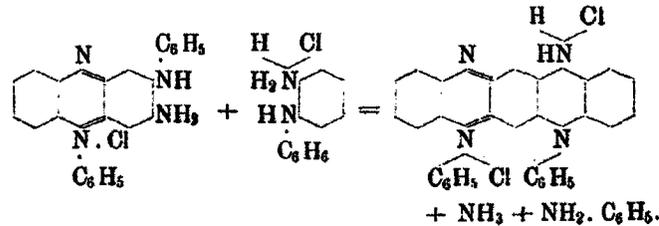
hinterlässt die Base als violette, aufgeblähte Masse. Die alkoholischen Mutterlaugen der beiden Ausscheidungen waren grünblau gefärbt und schieden nach weiterer Concentration und längerem Stehen einen in Alkohol leicht löslichen Körper in dunklen Nadeln ab. Derselbe wurde nur in geringer Menge erhalten und soll weiter untersucht werden.

Genf, 28. August 1898. Universitätslaboratorium.

414. F. Kehrmann und A. Duret¹⁾: Ueber ein Isomeres des Diphenylfluorindins.

(Eingegangen am 1. Oct.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

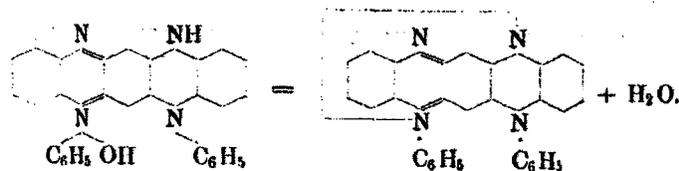
Vor etwa 2 Jahren hat der Eine von uns mit H. Bürgin²⁾ über ein mit dem Dichlorhydrat des Diphenylfluorindins isomeres Chlorid berichtet. Beide Salze entstehen neben einander beim Zusammenschmelzen von Anilinoaposafraninchlorid mit dem Chlorhydrat des Phenyl-*o*-phenylendiamins und viel Benzoesäure bei einer Temperatur von 260°. Aus den Eigenschaften wurde damals geschlossen, dass das isomere Chlorid als Azoniumverbindung aufzufassen und nach folgender Gleichung entstanden zu denken sei:



Wir haben das Studium dieses Körpers fortgesetzt und unser Augenmerk zunächst auf die Reindarstellung und Analyse der dem Chlorid entsprechenden, blaugrün gefärbten Base gerichtet. Wider Erwarten zeigte sich, dass diese Base sauerstofffrei ist und dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie Diphenylfluorindin, dass sich also die Isomerie nicht nur auf die Salze, sondern auch auf die Base erstreckt. Wir zweifeln dennoch nicht, dass die Entstehung des Chlorids durch die vorstehende Gleichung richtig wiedergegeben ist, und nehmen an, dass die sauerstofffreie Base unter Abspaltung von Wasser und Bildung eines neuen 6-gliedrigen Ringes aus der dem

¹⁾ Thèse de doctorat. Genf 1897. ²⁾ Diese Berichte 29, 1820.

Chlorid entsprechenden Hydroxylverbindung nach folgender Gleichung entsteht:



Wir haben ferner einige Salze und Doppelsalze dieses Iso-diphenylfluoridins dargestellt, welche sich ausnahmslos von der zweisäurigen Base ableiten, jedoch, soweit Doppelsalze in Frage kommen, nur ein Aequivalent Metallchlorid binden. Es scheint dieses eine verschiedenartige Function der beiden salzbildenden Gruppen anzudeuten, was auch in der Formel zum Ausdruck kommt. Wahrscheinlich ist hier nur der Azoniumstickstoff zur Doppelsalzbildung befähigt.

Die Darstellung des Chlorids wurde im Wesentlichen nach der früheren Angabe ausgeführt. 2.2 g Anilinoaposafranin, 3.8 g *o*-Aminodiphenylaminchlorhydrat und 50 g Benzoesäure lieferten 2.4 g desselben in reinem Zustande.

Das Eisenchloriddoppelsalz fiel auf Zusatz von concentrirter Eisenchloridlösung zur alkoholischen Lösung von 0.6 g des Chlorids in schönen, stark kupferglänzenden, dunkelblauen Täfelchen aus, welche abfiltrirt und mit kaltem, etwas salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen wurden. Ausbeute 0.7 g. Das Salz wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{FeCl}_3$. Ber. Fe 8.34, Cl 26.43.

Gef. » 8.49, » 25.88.

Wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser mit blauer Farbe.

Das Platindoppelsalz ist ein indigblauer, fein krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag und wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_2)_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 14.39. Gef. Pt 14.43.

Das Golddoppelsalz gleicht dem Platinsalz, ist jedoch sehr feinflockig und schwer filtrirbar, sodass sich demselben in Folge Zersetzung überschüssigen, in der Lösung vorhandenen Goldchlorids leicht etwas metallisches Gold beimengt. Es wurde bei 110° getrocknet.

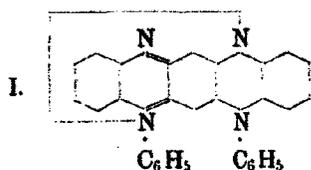
$(\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_2)\text{AuCl}_3$. Ber. Au 24.24. Gef. Au 24.76.

Das Bichromat ist ein krystallinischer, violett-metallglänzender, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

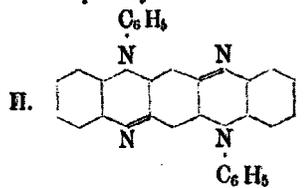
$(\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4)\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ber. Cr_2O_3 23.24. Gef. 23.03.

Mercurichloriddoppelsalz und Jodür sind ebenfalls unlösliche Niederschläge.

Isodiphenylfluorindin.



Diphenylfluorindin.



Die heisse Lösung von 1 g Chlorid in einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Wasser, welche übrigens entgegen der früheren Angabe deutliche purpurviolette Fluorescenz zeigt, wurde mit frisch destillirtem Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt. Sofort scheidet sich ein grasgrüner, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag der Base aus, welcher, abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, deutlichen Metallglanz zeigt und zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.

$C_{30}H_{22}N_4$. Ber. C 82.19, H 5.02, N 12.78.
Gef. » 81.82, 82.38, » 5.02, 4.99, » 12.56, 12.47.

Es ist also jeder Zweifel ausgeschlossen, dass die Base frei von Sauerstoff und ein Isomeres des Diphenylfluorindins (Formel II) ist. Man wird daher in dem Körper zwischen dem Azoniumstickstoff und dem dazu in Parastellung befindlichen Azinstickstoff eine Brückenbindung folgender Form annehmen dürfen:

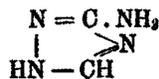


Genf, 29. August 1898, Universitätslaboratorium.

415. Wilhelm Manchot: Ueber Oxytriazolcarbonsäure und Oxytriazol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

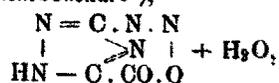
Die Diazotirung des Amidotriazols:



führt, wie J. Thiele und der Verfasser dieser Mittheilung gezeigt

haben¹⁾, in salzsaurer Lösung direct zum entsprechenden Chlortriazol, indem Umsetzung im Sinne der Sandmeyer'schen Reaction spontan schon in der Kälte eintritt.

Unter diesen Umständen waren Versuche, vom Amidotriazol zum Oxytriazol zu gelangen, von vornherein ziemlich aussichtslos. Wohl aber war auf die Gewinnung einer Oxyverbindung zu rechnen, wenn man die Diazotriazolcarbonsäure²⁾,



welche leicht in festem Zustand isolirt werden kann, durch Kochen mit Wasser zersetzt. Vorläufige Versuche in dieser Richtung führten jedoch nicht gleich zu dem gewünschten Resultat und wurden — aus äusseren Gründen — zunächst nicht weiter verfolgt. Neuerdings habe ich dieselben wieder aufgenommen, nachdem mir Hr. Prof. Thiele die weitere Bearbeitung dieses Gebietes freundlichst überlassen hat; es ist mir gelungen, die genannte Umsetzung glatt zu bewerkstelligen, und das früher beobachtete Auftreten amorpher Producte fast ganz zu vermeiden.

Die so entstehende Oxytriazolcarbonsäure geht beim Schmelzen glatt in Oxytriazol über. Letzteres ist inzwischen von Widman und Cleve³⁾ beschrieben worden. Die genannten Autoren haben dasselbe vor Kurzem durch Einwirkung von Ameisensäure auf das nach Thiele dargestellte Acetonsemicarbazon erhalten.



Man übergiesst einige Gramme der Diazotriazolcarbonsäure mit etwa dem 12–15-fachen Gewicht verdünnter Schwefelsäure (sp. Gew. 1.18) und erhitzt mit einer kleinen Flamme, bis die bald eintretende Stickstoffentwicklung beendet ist. Es ist nicht nöthig, die Temperatur bis zum Sieden zu steigern, auch fand ich es bei Anwendung von 5 g oder mehr Diazosäure nicht vortheilhaft, mit dem Erhitzen bis zur Zersetzung der letzten Spur von Diazoverbindung (nachweisbar durch Naphtholsulfosäure) fortzufahren. Verdünnte Salpetersäure (sp. Gew. 1.08) leistete etwa dieselben Dienste wie Schwefelsäure.

Beim Erkalten scheidet sich die Oxyssäure krystallisirt und in reichlicher Menge (mehr als 80 pCt. der theoretischen) aus. Sie wird aus Wasser, von welchem sie in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme sehr leicht gelöst wird, umkrystallisirt. Man erhält sie so in stumpf

¹⁾ Manchot, Dissertation München 1895; im Erscheinen in den Ann. d. Chem.: ausführliches Referat in Brühl, Hjelt und Aschan, Chemie der fünfgliedrigen heterocyclischen Systeme (Vieweg 1898), S. 474 ff.

²⁾ l. c. ³⁾ Diese Berichte 31, 378.

zugespitzten, prismatischen, kleinen Nadeln, welche oft in sehr charakteristischer Weise rosettenförmig verwachsen sind (Mikroskop).

Die Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser.

$C_3H_3N_3O_3 + H_2O$. Ber. C 24.49, H 3.40, N 28.57.
Gef. » 24.79, » 3.40, » 29.00.

Es ist nicht ganz leicht, die Säure absolut rein zu erhalten, der Stickstoffgehalt ist meist etwas zu gross, vermuthlich in Folge einer Beimengung von Oxytriazol. Das Krystallwasser wird unter 120° nur schwierig abgegeben, während bei höherem Erhitzen bereits weiter gehende Zersetzung beobachtet wurde (gef. bei 125° 12.71, ber. 12.24 pCt. Wasser).

Schmelzpunkt 205° (unter Zersetzung). In kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem leichter löslich.

Oxytriazolcarbonsäure ist eine ziemlich starke Säure; die wässrige Lösung röthet Lakmus und zersetzt Natriumcarbonat in der Kälte. Mit Silbernitrat entsteht ein weisser, mit Kupfersulfat ein hell blaugrüner Niederschlag. Eisenchlorid giebt keine Färbung.

Weshalb die Zersetzung der Diazosäure durch Wasser nicht zum Ziele führt, lässt sich nicht angeben. Der Diazostickstoff wird auch hierbei quantitativ abgespalten.

$C_3H_3N_3O_3$. Ber. N₂ 17.83. Gef. N₂ 17.81, 17.95.

Doch überwiegt, auch bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, die Bildung amorpher (vielleicht polymerer) Substanzen. Den letzteren ist jedoch eine geringe Quantität krystallisirter Oxyssäure beigemischt, wie ich, einmal im Besitz der letzteren, mit Hilfe des Mikroskops leicht wahrnehmen konnte¹⁾.

¹⁾ Dass in manchen Fällen Hydroxyderivate aus Diazoverbindungen bei Gegenwart von Schwefelsäure leichter zu gewinnen sind, als ohne diese, ist ja schon lange bekannt (Reinichen, Ann. d. Chem. 253, 282). Im vorliegenden Fall konnte ich eine glatte Umsetzung sowohl durch verdünnte Schwefelsäure wie Salpetersäure — also stark dissociirte Säuren — bewirken; doch genügte zur Erreichung eines erheblichen Effects nicht die Zugabe einiger Tropfen verdünnter Säure, und ferner führte auch die Anwendung der schwach dissociirten Essigsäure nicht zum Ziele. Hierdurch drängt sich die Vermuthung auf, dass vielleicht die specifische Wirkung der Wasserstoffionen hierbei eine Rolle spielt, dass also ein Zusammenhang bestehen könnte zwischen dem Reactionsverlauf und der Menge der anwesenden Wasserstoffionen. Als schwach dissociirte Säure liefert die Diazotriazolcarbonsäure selber einige Wasserstoffionen. Daraus wäre zu erklären, dass auch bei der Zersetzung durch Wasser eine gewisse Menge der Oxyssäure entsteht. Ich werde versuchen, ob sich in diesem und ähnlichen Fällen exacte Experimentaldaten gewinnen lassen, die einen Einblick in diese Verhältnisse gestatten. Doch dürfte dies Unternehmen wohl auf erhebliche Schwierigkeiten stossen.



Erhitzt man Oxytriazolcarbonsäure zum Schmelzen, so giebt sie Kohlensäure ab und geht glatt in Oxytriazol über. Die Schmelze erstarrt sofort und besteht aus reinem Oxytriazol, wie die folgende Analyse beweist:

$\text{C}_9\text{H}_3\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 28.23, H 3.53, N 49.41.
Gef. » 28.36, » 3.81, » 49.39.

Die Anwendung wasserfreier Oxysäure ist nicht nöthig. Hatte man unreines Material verwendet, so kann man aus der Schmelze die Verbindung durch kochenden, absoluten Alkohol leicht extrahiren.

An meinem Thermometer schmolz das Oxytriazol bei 232° (Widman und Cleve 234°); durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhielt ich ein bei 136° schmelzendes Derivat (Diacetylverbindung nach Widman und Cleve: 137°). Der Beschreibung der genannten Autoren, welche sich vollkommen mit meinen Beobachtungen deckt, möchte ich nur hinzufügen, dass das Oxytriazol, wie ein Phenol, in alkalischer Lösung mit Diazobenzol-*p*-sulfosäure wie auch mit Diazotriazolcarbonsäure Rothfärbung giebt, also »kuppelt«, was ein weiterer Beweis für den aromatischen Charakter der Triazolderivate ist.

Wenn ich die Zersetzung der Diazotriazolcarbonsäure durch Salpetersäure bewirkt hatte, so hinterblieb beim Eindampfen der salpetersauren Mutterlauge ein Rückstand, welcher mit Silberlösung einen gelben Niederschlag giebt und von Alkalien mit rothgelber Farbe gelöst wird. Ob hier ein Nitrokörper, vielleicht ein Nitrooxytriazol, vorliegt, soll die weitere Untersuchung ergeben; doch werde ich mich natürlich ausserhalb des Widman'schen Arbeitsgebietes halten. Dagegen beabsichtige ich, mich mit den Amido- und Diazo-Triazolen, namentlich mit den Umsetzungen der im Vorstehenden öfter genannten Diazosäure weiter zu beschäftigen. Insbesondere soll auch das Triazyhydrizin bearbeitet werden; die Reduction der Diazotriazolcarbonsäure gelingt zwar nur unter bestimmten Bedingungen einigermaassen glatt, doch habe ich Benzaltriazyhydrizin (Schmp. 225°) bereits in guter Ausbeute erhalten.

416. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Permolybdate.

(Eingegangen am 1. October.)

Im letzten Hefte dieser Berichte erschien die Notiz¹⁾ der HHrn. W. Muthmann und W. Nagel: „Ueber Ozomolybdate (Permolybdate)“, in welcher unter Anderen gesagt wird, dass die Autoren nach unserer Methode saures übermolybdänsaures Kaliumhyperoxyd, $\left. \begin{matrix} K_2O_2 \\ H_2O_2 \end{matrix} \right\} MoO_4$, darstellen wollten, wobei es ihnen nicht gelungen ist, eine Verbindung mit den charakteristischen Eigenschaften, welche ihr nach unserer Angabe zukommen, zu erhalten. Aus dem genannten Artikel ist zu ersehen, dass die Autoren das von uns beschriebene Salz nicht unter den Händen hatten, da unser Salz absolut nicht hygroskopisch ist und bei langem Verweilen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur kein Wasser anzieht und nicht zerfließt, sondern nur bei Sauerstoffverlust die Farbe ändert, welche von ziegelroth in rosa und später in gelb übergeht. — Offenbar haben die Herren Autoren beim Zubereiten dieses Salzes irgend eine Abweichung von unserer Darstellungsmethode gemacht, sonst würden sie keine stark hygroskopische Substanz erhalten haben.

Deshalb halten wir es für nöthig, noch einmal unser Verfahren bei der Darstellung dieses Salzes zu beschreiben: zu einer abgekühlten Kaliumhyperpermolybdatlösung, $KMoO_4$, welche nach Péchard²⁾ zubereitet wurde, setzten wir die berechnete Quantität der wässrigen Lösung von Kalilauge und Wasserstoffsperoxyd (3-proc. wässrige Lösung) nach dem Verhältniss: $KMoO_4 + 3KOH + 4H_2O_2$ zu, in der Voraussetzung, dass dabei ein Salz folgender Zusammensetzung: $(R_2O_2)_2MoO_4$, nach dem Typus der Salze der Ueberuransäure sich bilden würde. — Nach dem Zusatz des Wasserstoffhyperoxydes färbte sich die ganze Flüssigkeit dunkelroth.

Zu dieser Lösung wurde auf -10^0 bis -12^0 abgekühlter Alkohol in solcher Menge zugesetzt, dass sich dabei kein Kaliumhyperoxyd absetzte (ungefähr 3 Volume). Dabei entstand ein flockiger, ziegelrother Niederschlag. — Dieser Niederschlag wurde mit einer Wasserpumpe auf einem mit Eis und Kochsalz abgekühlten Trichter fast bis zum Trocknen abgesogen, danach mehrmals mit Alkohol und darauf mit Aether abgewaschen, um ihn vollständig von dem Wasserstoffhyperoxyd zu befreien, welches mechanisch beigemischt sein konnte. Nach dem Abwaschen wurde der Niederschlag auf eine abgekühlte Thonplatte gebracht und eine gewisse Menge des trocknen Salzes in einem abgekühlten Gefässe abgewogen und der Analyse

¹⁾ Diese Berichte 31, 1836.²⁾ Péchard, Ann. Chem. Phys. (6) (1893) 28, 537.

unterworfen. — Zur Bestimmung des activen Sauerstoffs wurde die Substanz in verdünnte, auf -6° abgekühlte Schwefelsäure gebracht, zu welcher im Voraus eine gewisse Menge von Kaliumpermanganatlösung zugegossen war.

Das saure übermolybdänsaure Kaliumhyperoxyd, $\left. \begin{matrix} K_2O_2 \\ H_2O_2 \end{matrix} \right\} MoO_4$, wurde von uns einige Male nach der angegebenen Methode dargestellt, und jedesmal erhielten wir die Substanz mit constanten Eigenschaften: die wässrige Lösung dieses Salzes besitzt rothe Farbe; es entwickelt bei der Auflösung in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff; aus der Lösung wird es durch Alkohol als ziegelrother flockiger Niederschlag gefällt; im trocknen Zustande verliert es bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff und ändert die Farbe; beim Zerreiben explodirt das Salz, ebenso explodirt es beim Stehen durch Selbsterwärmung.

Dieses Salz ist absolut nicht hygroskopisch; deshalb ist es nicht notwendig, seine Darstellung in trockner Luft durchzuführen.

Wenn die HH. Muthmann und Nagel ein hygroskopisches Salz erhalten haben, so ist das offenbar nicht die Verbindung, welche wir beschrieben haben, und wir sind geneigt zu glauben, dass die HH. Autoren eine Mischung von $\left. \begin{matrix} K_2O_2 \\ H_2O_2 \end{matrix} \right\} MoO_4$ mit Kaliumhyperoxyd unter den Händen hatten.

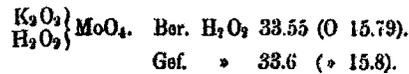
Muthmann und Nagel machen die Voraussetzung, dass unsere Verbindung $\left. \begin{matrix} K_2O_2 \\ H_2O_2 \end{matrix} \right\} MoO_4$ als Beimengung Wasserstoffsperoxyd enthält.

Die Bedingungen, unter welchen dieses Salz von uns erhalten worden ist, schliesst jegliche Möglichkeit solch einer Voraussetzung aus. Trotzdem haben wir es für nöthig gefunden, diese Reaction unter solchen Bedingungen zu wiederholen, wo das Wasserstoffhyperoxyd zur Darstellung dieses Salzes in grossem Ueberschusse angewendet wurde. Dabei haben wir ein Salz derselben Zusammensetzung bekommen. Wir haben es dieses Mal unter folgenden Bedingungen bereitet: Zu Péchard's Salz, $KMoO_4$, wurden Lösungen von Aetzkali und Wasserstoffsperoxyd in folgendem Verhältnisse zugegossen: $KMoO_4 + 1\frac{1}{2}KOH + 6H_2O_2$; die Reaction wurde, wie auch früher, bei niedriger Temperatur durchgeführt. Dabei erhielten wir eine rothe Flüssigkeit, aus welcher bei allmählichem Zugiessen von Alkohol ein rother, flockiger Niederschlag herausfiel. Der Niederschlag wurde mittels einer Wasserpumpe auf einem kalten Trichter abgesogen und mit Alkohol und Aether gewaschen. Das erhaltene rothe Pulver wurde auf eine abgekühlte Thonplatte gebracht.

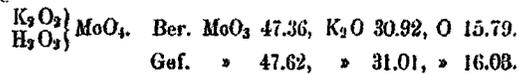
Es stellte sich heraus, dass dem Salze dieselben Eigenschaften eigen waren, welche wir früher beschrieben haben¹⁾, d. h. es ist

¹⁾ Diese Berichte 81, 632.

absolut nicht hygroskopisch, explodirt beim Zerreiben und in compacter Masse durch Selbsterwärmung; beim Verweilen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verliert es Sauerstoff, wobei seine Farbe von roth in gelb übergeht. Die Wasserstoffsuperoxyd-Bestimmung ergab dieselben Resultate wie früher:



Das frisch zubereitete Salz wurde in einer kleinen Menge Eiswasser gelöst, wobei die Lösung sich roth färbte. Zu dieser Lösung, in welcher sich gegen 2 g befanden, fügten wir 3 Tropfen Kalilauge (26.6 proc.) sowie einen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd (20 ccm der 3-procentigen wässrigen Lösung), fällten sie allmählich mit abgekühltem Alkohol und verfahren ferner ebenso, wie oben angegeben ist. — Wenn Wasserstoffsuperoxyd mechanisch beigemischt gewesen wäre, so hätten wir unter den erwähnten Bedingungen eine Substanz von neuer Zusammensetzung und neuen Eigenschaften bekommen müssen. Trotzdem besitzt das auf solche Art und Weise hergestellte Salz alle erwähnten Eigenschaften: es stellt ein nicht hygroskopisches, rothes Pulver dar, welches seine Farbe bei niedriger Temperatur behält und bei gewöhnlicher Temperatur in Gelb verändert, wobei es aus dem amorphen Zustand in den krystallinischen übergeht; das Salz explodirt beim Zerreiben und durch Selbsterwärmung.



Daraus folgt, dass das Salz, unter verschiedenen Bedingungen erhalten, dieselben Eigenschaften und die nämliche Zusammensetzung besitzt. Also stellt es ein chemisches Individuum dar, und von einer mechanischen Mischung kann unter solchen Umständen überhaupt keine Rede sein.

Wir theilen nicht die Vermuthung der HHrn. Autoren, »dass bei sehr niedrigen Temperaturen die Molybdate mehr Sauerstoff aufnehmen können, als dem Verhältniss 1:1 entspricht«, und wir meinen, dass die Uebersäuren sich mit den Metallhyperoxyden zu salzartigen Verbindungen vereinigen.

In unseren Notizen haben wir bewiesen, dass die Salze der Ueberuransäure eine Verbindung von UO_4 mit Metallhyperoxyden darstellen¹⁾. Das weitere Studium der Uebersäuren hat uns noch mehr in dieser Ueberzeugung bekräftigt²⁾, besonders dann, als es uns gelungen war, eine Verbindung $\begin{array}{l} (\text{NH}_4)_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} (\text{NH}_4)_2 \\ \text{H}_2 \end{array}} \right\} \text{TiO}_7$ zu erhalten³⁾. — Es ist

¹⁾ Diese Berichte 30, 2902.

²⁾ Diese Berichte 31, 632.

³⁾ Diese Berichte 31, 678, 955.

bekannt, dass TiO_2 mit verdünnter Schwefelsäure kein Wasserstoffhyperoxyd giebt. Wenn das Ammoniumsalz der Uebertitansäure, $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_7$, mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffhyperoxyd erzeugt, so deutet das darauf hin, dass dieses Salz eine Verbindung des Ammoniumhyperoxyds mit Uebertitansäure: $(\text{NH}_4)_2\text{HO}_2 \cdot \text{TiO}_3$ darstellt.

Zu Gunsten der Annahme von Verbindungen eines solchen Typus sprechen die Untersuchungen von Wiede über die Perchromate¹⁾, wie auch die Arbeiten von Mulder²⁾ und Sulg³⁾ über die Uebersalpetersäure.

Odessa, Universität.

417. L. Tschugaeff: Ueber den Einfluss der Association der Flüssigkeiten auf das optische Drehungsvermögen derselben.

(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Bezüglich des Verhaltens der Molekularrotation in homologen Reihen optisch-activer Verbindungen ist fast gleichzeitig mit mir H. Crompton¹⁾ in England zu ähnlichen Schlüssen gekommen, und zwar auf Grund der Zusammenstellung einer Anzahl der Fachlitteratur entnommener Daten.

Crompton wurde auf diesen Weg durch die von ihm vertretene Theorie der Association geleitet. Dieser Theorie gemäss ist das Constantwerden der Molekularrotation in homologen Reihen und das sogenannte Oudemans-Landolt'sche Gesetz²⁾ auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen.

Das eben erwähnte Gesetz besteht bekanntlich darin, dass die wässrigen Lösungen starker Elektrolyte³⁾ gleiche Molekulardrehungen zeigen, wenn sie einen gemeinsamen optisch-activen Bestandtheil enthalten.

Nach Crompton soll dieses Gesetz nicht, wie es jetzt fast allgemein angenommen wird, auf elektrolytischer Dissociation und dem Freiwerden der activen Ionen beruhen, vielmehr wird von ihm die

¹⁾ Diese Berichte 31, 521.

²⁾ Mulder, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas T. XV, 1, 235; T. XVI, 57; T. XVII, 129.

³⁾ Sulg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 89, 180.

⁴⁾ H. Crompton, Journ. chem. soc. 71, 946. — L. Tschugaeff, Diese Berichte 31, 360 (vergl. Anmerkung).

⁵⁾ van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume 1894, 100.

⁶⁾ van't Hoff, loc. cit. 100-105. — Hädrich, Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 476. — P. Walden, ibid. 15, 196.

Annahme gemacht, dass die Elektrolyte in wässriger Lösung immer monomolekular sind; und wenn sie gleich starkes Drehungsvermögen aufweisen, so soll dieses in Folge eines allgemeinen Principes geschehen, welches lautet, dass »monomolekulare Salze, welche ein gemeinschaftliches, optisch-actives Radical enthalten, gleiche Molekularrotationen (equivalent rotations) besitzen«.

Diese Regel lässt sich nach Crompton auch auf andere organische Verbindungen und namentlich auf die Ester (ethereal salts) ausdehnen, indem vorausgesetzt wird, dass nur die ersten Glieder jeder homologen Esterreihe merklich associirt sind und darum auch Abweichungen von der sonst constanten Grösse $[M]_D$ zeigen können.

In meiner zweiten Mittheilung über optische Activität ¹⁾ habe ich eine ganz andere Deutung der constanten Molekularrotation gegeben, indem ich dieselbe als unmittelbare Folge eines allgemeinen »Stellungsgesetzes« auffasste. Diese Deutung scheint mir auch jetzt, nachdem mir die interessante Abhandlung Crompton's bekannt wurde, den Thatsachen noch am besten Rechenschaft zu tragen.

Im Nachstehenden sollen dafür einige Beweise beigebracht werden.

Es sei zunächst bemerkt, dass Crompton selbst die Möglichkeit eines gewissen directen Einflusses der Constitution auf das Drehungsvermögen nicht ausschliesst. Die ganze Frage kommt somit darauf hinaus, ob von den beiden, das Drehungsvermögen beeinflussenden Factoren (Association und Constitution resp. Zusammensetzung des Moleküls) auch wirklich die Association eine entschieden prädominirende Rolle spielt.

Um diese Frage zu beantworten, schien es mir am zweckmässigsten eine Reihe solcher Verbindungen, welche starke Unterschiede im Drehungsvermögen aufweisen und dabei nach ihrer chemischen Constitution einander sehr nahe stehen, in Bezug auf ihren Associationszustand zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke habe ich mich der bekannten, von I. Traube aufgefundenen Methode bedient, indem ich die berechneten Molekularvolumina V_T mit den wirklich gefundenen V_o zusammenstellte.

In erster Linie habe ich die von mir untersuchten aromatischen Mentholderivate verglichen. Die erhaltenen Resultate finden sich in der nachstehenden Tabelle.

Mentholester.

	d_{20}^{20}	V_T	V_o	$V_o - V_T$	$[M]_D$
Phenylacetyloester . . .	0.9874	271.4	277.5	+ 6.1	- 190.7
Phenylpropionylester . .	0.9851	287.5	292.4	4.9	- 161.9
<i>m</i> -Tolylester	0.9931	271.4	275.9	4.5	- 211.0
<i>o</i> -Tolylester	0.9972	271.4	274.7	3.3	- 231.3

¹⁾ Diese Berichte 31, 1775.

Aus derselben ist ersichtlich, dass vorläufig keine Gründe vorhanden sind, um für irgend einen der aromatischen Mentholester eine Association anzunehmen. Ferner sind die Differenzen zwischen V_T und V_o bei dem *m*-Tolylester und dem Phenylpropionylester fast genau dieselben. Dagegen zeigen die betreffenden Molekularrotationen sehr grosse Unterschiede. Letztere können demnach unmöglich auf ungleichem Associationsgrade beruhen¹⁾. Aehnliches lässt sich auch über die von mir untersuchten Xanthogensäureester des *l*-Amylalkohols sagen. Da diese Ester einen und demselben Typus angehören und unter einander fast übereinstimmende spezifische Gewichte besitzen, so ist an einen nennenswerthen Unterschied in ihrem Associationsgrade kaum zu denken. Indessen zeigen sie einen höchst auffallenden Unterschied im Drehungsvermögen.

Aus den eben besprochenen Thatsachen geht es bereits mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass ein prädominirender Einfluss der Association auf das Drehungsvermögen kaum besteht.

Indessen haben wir einen noch schlagenderen Beweis dafür, dass der Crompton'sche Standpunkt das Auftreten der constanten Molekularrotation nicht zu erklären vermag.

Der gewöhnliche Amylalkohol ist bekanntlich linksdrehend, seine Ester dagegen sind sämmtlich rechtsdrehend. Die Rechtsdrehung erleidet eine allmähliche Vergrösserung, wenn man in der homologen Reihe der aliphatischen Ester aufsteigt, und wird bald constant. Nach Crompton entspricht ein solcher Verlauf der Drehung einer stufenweisen Abnahme der Association, welche mit dem Amylalkohol anfängt und bis zu demjenigen Ester fortfährt, mit welchem die constante Molekularrotation beginnt. Wenn dem so ist, so liesse sich erwarten, dass jeder Einfluss, welcher die Association des Amylalkohols aufhebt (resp. vermindert), auch dessen Drehungsvermögen der für die Esterreihe gefundenen Constante näher rücken sollte.

Num stehen aber die Thatsachen in vollem Widerspruch mit dieser Erwartung. Nach den Versuchen von Guye und Frl. Aston²⁾ zeigt Amylalkohol im Dampfzustande zwischen 148—176° und ebenso in verdünnter, wässriger Lösung eine noch stärkere Linksdrehung, als im flüssigen Zustande und bei niedriger Temperatur. Da die Dampfdichte und die kryoskopische Zahl übereinstimmend auf normales Molekulargewicht hinweisen, so ist hier eine Association vollkommen ausgeschlossen, und das Aufheben derselben wirkt somit im

¹⁾ Zu ähnlichen Resultaten gelangten unlängst P. Frankland und M. Crae bei der Untersuchung einiger aromatischer Weinsäurederivate. Journ. Chem. Soc. 1898.

²⁾ Ph. A. Guye et Mlle. Aston, Compt. rend. 125, 819. — Ph. A. Guye et Amaral, Arch. de Genève [3] 33, 409.

entgegengesetzten Sinne, als man es nach Crompton's Ansichten erwarten könnte.

Zum Schluss sei hier noch besonders hervorgehoben, dass ich den Einfluss der Association auf das Drehungsvermögen im Allgemeinen garnicht in Abrede stellen will. Es scheint mir nur, dass in der Erscheinung der constanten Molekularrotation dieser Einfluss keine wesentliche Rolle spielt.

Moskau, September 1898.

418. H. Kiliani: Ueber Digitoxin und Digitalin.

[Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 8. October.)

Die Arbeiten über die in der Ueberschrift bezeichneten, pharmakologisch wichtigen Bestandtheile der Digitalis purpurea haben durch meine Uebersiedelung nach Freiburg eine längere Unterbrechung erlitten. Nach Wiederaufnahme derselben konnte zwar bisher der erhoffte endgültige Abschluss noch nicht erzielt werden; immerhin aber ergaben sich einige Resultate, deren Mittheilung von Interesse sein dürfte.

Das Digitoxin kann nach meinen früheren Mittheilungen ¹⁾ sehr leicht und glatt gespalten werden in Digitoxigenin und Digitoxose. Für das erstgenannte, wasserunlösliche Spaltungsproduct war aus dem Metallgehalte einer hübsch krystallisirenden Kaliumverbindung die Formel $C_{22}H_{32}O_4$ als die wahrscheinlichste abgeleitet worden; die Zusammensetzung der Digitoxose dagegen blieb noch völlig zweifelhaft, dieselbe konnte ebenso gut $C_9H_{18}O_5$ wie $C_6H_{12}O_4$ sein. Die neueren Versuche haben nach beiden Richtungen hin bestimmte Entscheidung gebracht: Digitoxigenin ist sicher $C_{22}H_{32}O_4$ und Digitoxose zweifellos $C_6H_{12}O_4$. Da ferner besondere Versuche, welche mit grösster Sorgfalt angestellt wurden, zu dem Resultate führten, dass eine zweite Zuckerart bei der Spaltung nicht auftritt, lässt sich jetzt auch mit weit grösserer Sicherheit eine Formel für das Digitoxin selbst aufstellen: Dieselbe wird $C_{31}H_{44}O_{11}$ sein.

Endlich wurden bei den vielfach variirten Versuchen, das Digitoxigenin weiter abzubauen, zwei bemerkenswerthe Resultate erhalten:

1. Das Digitoxigenin verliert bei der Einwirkung von starker Salzsäure sehr leicht 1 Mol. Wasser unter Bildung des prächtig kry-

¹⁾ Arch. d. Pharm. 273, 311; 234, 481.

stallisirenden Anhydro-Digitoxigenins, welches vielleicht metamer ist mit Digitaligenin, dem Spaltungsproducte des Digitalins.

2. Das Anhydro-Digitoxigenin wird durch Chromsäure relativ glatt oxydirt zu einem ebenfalls sehr krystallisationsfähigen Körper, der vermuthlich als Keton aufzufassen ist, weshalb ich demselben vorläufig den Namen Toxigenon gebe. Dieses Oxydationsproduct hat die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ oder $C_{19}H_{14}O_3$.

Arbeit betreffs der Zusammensetzung des Digitalins (Dig. verum) wurden wesentlich bessere Anhaltspunkte gewonnen. Die Formel dieses Glykosids dürfte $C_{33}H_{56}O_{14}$ sein. Das wasserunlösliche Spaltungsproduct, das Digitaligenin, ist nämlich nicht, wie früher vermuthet wurde ¹⁾, $C_{16}H_{22}O_2$ sondern $C_{17}H_{30}O_3$ oder $C_{23}H_{32}O_3$; als völlig richtig erwies sich dagegen die Formel der Digitalose $C_7H_{14}O_5$, welche neben *d*-Glukose aus dem Digitalin abgespalten wird. Bei den Versuchen zur Aufklärung der Constitution des Digitaligenins wurde u. A. gefunden, dass dasselbe bei der Oxydation mittels Chromsäure — freilich in schlechter Ausbeute — ein Product liefert, welches höchstwahrscheinlich identisch ist mit dem oben erwähnten Toxigenon.

Die im Vorstehenden kurz skizzirten Ergebnisse sollen im Folgenden näher begründet werden.

I. Digitoxin und seine Derivate.

Molekulargewichts-Bestimmung von Digitoxigenin ²⁾, ausgeführt von Hrn. Prof. Fromm nach der Methode Baumann-Fromm mittels Naphtalin ³⁾:

0.3094 g Subst.: 15 g Naphtalin, E = 0.35°.

0.1158 g Subst.: 10 g Naphtalin, E = 0.2°.

$C_{33}H_{56}O_{14}$. Ber. M 360. Gf. M 412, 405.

Zusammensetzung der Digitoxose. Diese wurde festgestellt durch die Untersuchung a) des Oxims, b) der entsprechenden Carbonsäure.

Oxim der Digitoxose. 0.5 g reine Digitoxose wurden mit der berechneten Menge festen Hydroxylaminchlorhydrats vermischt und beide zusammen in dem äquivalenten Volumen Normalsoda-Lösung aufgenommen. Nach 2-tägigem Stehen wurde im Vacuum vollständig eingetrocknet und der Rückstand in einem Kölbchen mit absolutem Alkohol digerirt. Da hierdurch ausser dem Oxim auch Spuren von Kochsalz in Lösung gegangen waren, fügte ich schliesslich noch das gleiche Volumen Aether hinzu, filtrirte dann erst und liess die Lösung abermals im Vacuum verdunsten. Ich gewann so weisse, seiden-

¹⁾ Arch. d. Pharm. 230, 250.

²⁾ Darstellung und Analysen s. Arch. d. Pharm. 234, 483.

³⁾ Diese Berichte 24, 1431.

glänzende, concentrisch angeordnete Nadeln vom Schmp. 102°), äusserst leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

0.1604 g Sbst.: 0.2544 g CO_2 , 0.1182 g H_2O .

0.1458 g Sbst.: 11.4 ccm N (15° , 731 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 43.57, H 8.01, N 5.91.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. » » 44.17, » 7.97, » 8.59.

Gef. » 43.26, » 8.18, » 8.78.

Die Analysen sprechen also entschieden für die Formel mit C_8 .

Die höchst charakteristische Blaufärbung, welche die Digitoxose mit eisenhaltigem Eisessig und concentrirter Schwefelsäure liefert¹⁾, giebt das Oxim nicht mehr. Die lufttrocknen Krystalle verwandelten sich bei mehrmonatlicher Aufbewahrung (in einem Präparatenglase) unter Zersetzung in eine gummiartige gelbe Masse.

Digitoxosecarbonsäure. 2.7 g Digitoxose wurden mit 1.3 g Wasser und 1 ccm concentrirter Blausäure gelöst, dann 1 Tropfen Ammoniak hinzugegeben. Nach 12 Stunden fand ich den Inhalt des Kölbchens in einen zähflüssigen, dunklen Syrup verwandelt. Aus diesem wurde durch Erhitzen mit Burythydrat das Ammoniak verjagt, hierauf das Baryum durch Schwefelsäure gefällt, das Filtrat zum Syrup verdampft und dieser mit dem mehrfachen Volumen Alkohol durchgeschüttelt, wodurch eine fast schwarze, schmierige Masse zur Ausscheidung gelangte. Die abgegossene alkoholische Lösung lieferte nach dem Eindampfen leicht Krystalle. Diese werden am besten aus 50-procentigem Alkohol unkrystallisirt, worin sie etwas schwerer löslich sind, als in Wasser. Schmp. 153 — 154° ; Reaction neutral, es liegt also ein Lacton vor, wie zu erwarten war. Dieses Lacton ist metamer mit jenem der Digitalonsäure, welches letzteres aber bei 138° schmilzt.

0.1753 g Sbst. (vacuumtr.): 0.3052 g CO_2 , 0.1156 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$. Ber. C 47.53, H 6.81.

Gef. » 47.48, » 7.32.

Das Calciumsalz wurde dargestellt durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen der wässrigen Lösung des reinen Lactons mit kohlensaurem Kalk, Eindampfen der Lösung und Trocknen des Rückstandes im Vacuum, schliesslich bei 100° .

0.2414 g Sbst.: 0.031 g $\text{CaO}^2)$.

$(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_8)_2\text{Ca}$. Ber. Ca 6.96.

$(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6)_2\text{Ca}$. » » 9.39. Gef. Ca 9.15.

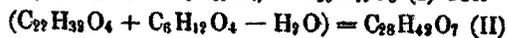
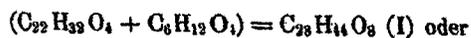
¹⁾ Derselbe ist auffälliger Weise gleich demjenigen der Digitoxose.

²⁾ Arch. d. Pharm. 234, 273.

³⁾ Das Calciumsalz schmilzt beim Erhitzen und bläht sich dann bei der Zersetzung mässig stark auf (Unterschied von dem metameren digitalonsauren Calcium).

Dieses Resultat schliesst also ebenso bestimmt wie die Analyse des Oxims die Formel $C_3H_{10}O_6$ für die Digitoxose aus; dieselbe muss vielmehr $C_6H_{12}O_4$ sein. Nach diesem Befunde erscheint die eigenartige Reaction mit eisenhaltigem Eisessig und concentrirter Schwefelsäure nur noch auffälliger, und es dürfte sich empfehlen, dass Fachgenossen, welche Zuckerarten von abnormer Zusammensetzung in die Hände bekommen, diese der erwähnten Reaction unterwerfen. Arabinose, Rhamnose, Dextrose, Galactose, Lävulose und Sorbose zeigen, wie ich mich überzeugt habe, nicht die leiseste Andeutung einer ähnlichen Farbenreaction. Die früher von mir ausgesprochene Vermuthung, dass die Digitoxose zu den cyclischen Verbindungen gehört, dürfte hierdurch an Wahrscheinlichkeit gewinnen; freilich müsste man dann — zur Erklärung der Formel $C_6H_{12}O_4$ — annehmen, dass dieser merkwürdige Zucker keine fertige Aldehyd- oder Keton-Gruppe, sondern nur eine latente enthält, d. h. dass sich zwei Hydroxyle am gleichen Kohlenstoffatom befinden.

Zusammensetzung des Digitoxins. Die bei der Spaltung dieses Glykosids entstehende Zuckerlösung habe ich wiederholt bis auf den letzten Tropfen verarbeitet und dabei niemals etwas Anderes als die leicht krystallisirbare Digitoxose entdecken können. Diese repräsentirt demnach den einzigen Zucker, der abgespalten wird. Die Analysen des Glykosids lassen sich aber nicht vereinbaren mit der Annahme, das 1 Mol. Digitoxin 1 Mol. Digitoxose liefert, denn in diesem Falle müsste Ersteres



sein. Formel I fordert aber 66.14 pCt. C, Formel II 68.57 pCt., gefunden wurden im Mittel 63.5 pCt. Dieser letztere Werth stimmt hingegen sehr gut zu der Formel $C_{34}H_{54}O_{11}$ (ber. 63.80 pCt. C), und dann ergibt sich für die Spaltung die Gleichung:



d. h. es werden zwei Moleküle Digitoxose abgespalten. Hierfür spricht auch noch die weitere Thatsache, dass ich aus 10 g Digitoxin 4.92 g krystallisirtes Digitoxigenin gewann, während nach obiger Annahme 5.6 g entstehen sollten, wobei die relativ geringe Differenz durch das nie zu vermeidende Auftreten von harzigen Nebenproducten leicht erklärlich erscheint. Demgemäss ist die früher angenommene Formel $C_{31}H_{50}O_{10}$ hinfällig geworden.

Die Versuche, die neue Formel $C_{34}H_{54}O_{11}$ durch Molekulargewichtsbestimmungen zu bekräftigen, ergaben kein günstiges Resultat. Die Angaben hierüber verdanke ich ebenfalls Hrn. Prof. Fromm. In geschmolzenem Naphtalin ist das Glykosid unlöslich; zu den Bestimmungen wurde deshalb Eisessig verwendet; sie ergaben einmal $M = 529$,

bei einem zweiten Versuche $M = 353$ (ber. 638). In beiden Fällen wurde das Glykosid durch Wasser wieder ausgefällt; das Filtrat besass dann aber deutliche, wenn auch schwache Reductionsfähigkeit für alkalische Kupferlösung, eine Eigenschaft, welche dem Glykosid selbst nicht zukommt.

Anhydro-Digitoxigenin. Starke Salzsäure wirkt auf Digitoxigenin schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht ein. Diese Beobachtung wurde bereits früher mitgetheilt¹⁾. Die genauere Untersuchung führte zu dem Resultate, dass dabei 1 Mol. Wasser abgespalten wird.

Uebergiesst man fein gepulvertes Digitoxigenin mit der 10-fachen Gewichtsmenge einer erkalteten Mischung von gleichen Theilen 95-procentigem Alkohol und concentrirter Salzsäure (1.19), so löst sich die Hauptmenge rasch auf, der Rest aber bei fleissigem Umschweuken erst innerhalb einiger Stunden. Die Lösung färbt sich bei Anwendung von ganz reinem Ausgangsmaterial meist nur gelb mit einem Stich in's Grüne; bei directer Benutzung des rohen, d. h. noch harzhaltigen Digitoxigenins erhält man eine tiefdunkle Flüssigkeit; doch bietet auch in letzterem Falle die Isolirung des Reactionsproductes keine Schwierigkeiten. Nach 6-stündiger Einwirkung der Salzsäure wird ganz allmählich mit Wasser gesättigt, sodass der anfangs amorph ausfallende Niederschlag krystallinisch werden kann; schliesslich fügt man Wasser hinzu, bis überhaupt keine Fällung mehr auftritt, lässt noch 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht aus, trocknet den Niederschlag auf Thon und krystallisirt das Rohproduct zunächst aus möglichst wenig kochendem Alkohol um. Schliesslich wird eine verdünntere alkoholische Lösung mit Blutkohle gekocht und das Filtrat entweder der Verdunstung auf schwach erwärmtem Wasserbade überlassen oder mit Wasser gesättigt. Namentlich im ersteren Falle werden prächtige Warzen von farblosen, derben Prismen erhalten. Besonders hübsche Krystalle bilden sich auch, wenn man eine concentrirte Lösung der Verbindung in Chloroform mit etwa dem doppelten Volumen Aether vermischt und dann ruhig stehen lässt. Die Substanz erweicht (nach raschem Erhitzen bis 210°) bei $215-220^{\circ}$.

0.1588 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.1484 g CO_2 , 0.129 g H_2O .

0.1734 g Subst.: 0.491 g CO_2 , 0.1446 g H_2O .

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_3$. Ber. C 77.19, H 3.77.

Gef. » 77.01, 77.23, » 9.03, 9.26.

Mol.-Gew.-Best. (Prof. Fromm): 0.3264 g Subst., 10 g Naphtalin, $E = 0.65^{\circ}$; folglich $M = 351$; ber. 342.

Gegen eisenhaltige concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Anhydro-Digitoxigenin genau wie seine Muttersubstanz. Nimmt man zum Versuche so wenig feingepulverte Substanz, dass die Schwefel-

¹⁾ Arch. d. Pharm. 234, 486.

säure im ersten Momente farblos bleibt, so tritt ganz allmählich eine schmutzgrüne Farbe mit Stich in's Grüne auf, zugleich aber eine auffallend starke Fluorescenz.

Die vom rohen Anhydro-Digitoxigenin abfiltrirte wässrige Lösung habe ich zuerst mittels Chloroform von den letzten Antheilen Harz, dann mittels Silberoxyd von der Salzsäure befreit, hierauf auf dem Wasserbade concentrirt und schliesslich im Vacuum völlig verdunstet. Bei Verarbeitung von 0.86 g Digitoxigenin erhielt ich nur einen gerade noch sichtbaren Anflug an der Abdampfschale, sodass von einer etwaigen zweiten Zuckerabspaltung keine Rede sein kann. Endlich wurde durch besondere Versuche noch auf flüchtige Spaltungsproducte (Aldehyde, Ketone) geprüft, aber ebenfalls mit negativem Resultate. Diese Beobachtungen sprechen, ebenso wie die Analyse des Productes, für die Annahme, dass die Salzsäure dem Digitoxigenin lediglich 1 Molekül H_2O entzog.

Toxigenon. Löst man Anhydro-Digitoxigenin in 10 Theilen heissen Eisessigs und fügt zu der Lösung nach Abkühlung auf Zimmertemperatur 40 Theile Chromsäure-Mischung (Beckmann-Baeyer), so beginnt sofort die Abscheidung von gelblichen Nadelchen, welche in sehr charakteristischer Weise, ähnlich wie Salmiak, anschliessen. Zur Vollendung der Krystallisation verdünnt man nach 5—10 Minuten mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt und trocknet die mit Wasser gewaschenen Krystalle auf Thon. Anabeute ca. 60 pCt. Das Rohproduct wird in Chloroform aufgenommen und die durch Blutkohle gereinigte Lösung mit dem mehrfachen Volumen Aether vermischt. Es entstehen rasch farnkrautartige, farblose Krystallaggregate, welche mit Aether gewaschen werden. Das Product verhält sich zu eisenhaltiger, concentrirter Schwefelsäure nicht mehr wie Digitoxigenin; die anfänglich farblose Lösung wird nach 5 bis 10 Minuten höchstens schwach gelb. Ein bestimmter Schmelzpunkt war nicht zu ermitteln. Bei 220° beginnt Gelbfärbung, welche sich rasch steigert, aber selbst bei 250° war noch kein eigentliches Schmelzen erfolgt. Verdünnte Sodalösung und Kalilauge reagiren auch beim Kochen nicht auf die in Wasser unlösliche Substanz, welche demnach ein Keton sein dürfte und vorläufig Toxigenon heissen soll.

0.1686 g Sbst.: 0.47 g CO_2 , 0.1254 g H_2O .

$C_{20}H_{28}O_3$. Ber. C 76.43, H 8.28.

$C_{19}H_{24}O_3$. » » 76.00, » 8.00.

Gef. » 76.02, » 8.26.

Welche Formel die richtige ist, muss vorläufig unentschieden bleiben. Toxigenon ist bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich in Alkohol und in Eisessig, leicht löslich in concentrirter Salpetersäure unter starker Gelbfärbung.

H. Digitalin und seine Derivate.

Digitaligenin. Molekular-Gewichts-Bestimmung.

0.2494 g Sbst.: 100.49 g Eisessig, $E = 0.0285$ (Dr. v. Klobukow).0.3866 g Sbst.: 10 g Naphtalin, $E = 0.8^{\circ}$ (Prof. Fromm).a) $C_{23}H_{30}O_4$. Ber. M 356.b) $C_{27}H_{30}O_3$. " " 342. Gef. I. 340, II. 338.

Demnach war die früher angenommene Formel $C_{16}H_{22}O_2$ (M 246) zu verwerfen; zugleich wurde aber eine Controlle der einzigen bisher vorliegenden Analyse des Digitaligenins nöthig. Denn für die beiden neuen Formeln war der damals gefundene C-Gehalt etwas zu hoch: Ber. C a) 77.19, b) 77.53; gef. 78.47. Deshalb wurden noch vier Analysen ausgeführt mit Material von drei verschiedenen Darstellungen I, II und III.

I. a) 0.1400 g Sbst.: 0.3991 g CO_2 , 0.1103 g H_2O .b) 0.2039 g Sbst.: 0.5749 g CO_2 , 0.1547 g H_2O .II. 0.1563 g Sbst.: 0.4456 g CO_2 , 0.1239 g H_2O .III. 0.2058 g Sbst.: 0.579 g CO_2 , 0.1616 g H_2O . $C_{23}H_{30}O_3$. Ber. C 77.58, H 8.97, $C_{27}H_{30}O_3$. " " 77.19, " 8.77,

Gef. " 77.74, 76.90, 77.75, 76.73, " 8.75, 8.45, 8.81, 8.72.

Diese Zahlen berechtigen wohl zu dem Schlusse, dass die frühere Analyse etwas zu hoch ausgefallen war, sie geben aber keine Entscheidung zwischen den beiden neueren Formeln, umso mehr, als sie betreffs des Kohlenstoffes Schwankungen zeigen, wie ich sie oft bei den Analysen solcher Substanzen beobachtet habe, auch wenn sicher völlig homogenes Material vorlag¹⁾. Alle Schlussfolgerungen aus den Elementaranalysen sind deshalb hier nur mit grosser Vorsicht zu ziehen; insbesondere ist es unbedingt erforderlich, dieselben durch anderweitige Beobachtungen zu stützen.

Digitalose, $C_7H_{14}O_5$. Die Zuckerarten, welche bei der Spaltung des Digitalins auftreten, habe ich weder früher noch bei neueren Versuchen direct zum Krystallisiren bringen können. Ich vermochte lediglich nach Behandlung des Zuckergemisches mit Brom einerseits *d*-Gluconsäure, andererseits das sehr krystallisationsfähige Lacton $C_7H_{12}O_5$ der Digitalonsäure $C_7H_{14}O_6$ zu isoliren, und aus diesen Beobachtungen habe ich geschlossen, dass das Digitalin bei der Spaltung sowohl *d*-Glucose als einen eigenartigen Zucker $C_7H_{14}O_5$ — Digitalose — liefert. Mit Rücksicht auf diese indirecte Beweisführung erschien es wünschenswerth, die Formel der Digitalonsäure besonders kräftig zu stützen, was neuerdings durch die Analyse des Calciumsalzes geschah. Dasselbe wurde erhalten durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen der wässrigen Lactonlösung mit kohlensaurem Calcium und Eintrocknen des

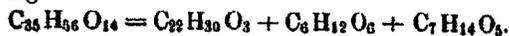
¹⁾ Vergl. diese Berichte 24, 3953.

Filtrates. Das bei 100° getrocknete Salz verglimmt, ohne vorher zu schmelzen. (Unterschied von dem metameren Salze der Digitoxose-carbonsäure.)

0.124 g Sbst.: 0.0162 g CaO.

$(C_7H_{13}O_6)_2Ca$. Ber. Ca 9.39. Gef. Ca 9.35.

Zusammensetzung des Digitalins. Die oben begründete neue Auffassung bezüglich der Zusammensetzung des Digitaligenins bedingt natürlich auch eine neue Formel für das Digitalin. Bei der Analyse dieses Glykosides haben nun sowohl Schmiedeberg als ich Zahlen erhalten, welche sehr gut zu $(C_5H_8O_2)_x$ passen. Diesem Schema entspricht ($x = 7$) $C_{35}H_{56}O_{14}$, und dann ergibt sich für die Spaltung die Gleichung:



Möglich wäre auch für Digitalin $C_{36}H_{58}O_{14}$ und für Digitaligenin $C_{23}H_{32}O_3$. Immerhin darf jedoch behauptet werden, dass jetzt die Zusammensetzung des Digitalins innerhalb sehr enger Grenzen fixirt ist. In obiger Gleichung gelangt ferner die zweifellos stattfindende Betheiligung des Wassers an der Reaction nicht zum Ausdruck. Höchst wahrscheinlich werden bei der Spaltung die Bestandtheile von 2 Mol. Wasser zuerst aufgenommen und dann aus den entstandenen Zwischenproducten wieder ausgeschieden. In dieser Beziehung scheint der successive Abbau des Digitoxins zum Digitoxigenin und Anhydro-Digitoxigenin, welcher vollständig bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, einen Fingerzeig zu bieten. Vermuthlich enthält auch das ursprüngliche Spaltungsproduct des Digitalins 1 Mol. Wasser mehr als das Digitaligenin; jenes erste Product ist aber nicht fassbar, weil die Spaltung des Digitalins lediglich bei Kochhitze durchgeführt werden kann, und unter diesen Verhältnissen dürfte die verdünnte Säure die gleiche Wirkung erzielen, wie sie die concentrirte bei gewöhnlicher Temperatur auf das Digitoxigenin ausübt.

Molekulargewichtsbestimmungen in Eisessig ergaben beim Digitalin ebenso wie beim Digitoxin höchst fragwürdige Werthe (z. B. 1123; ber. f. $C_{35}H_{56}O_{14}$ 700). In geschmolzenem Naphtalin, das sich sonst vortrefflich für solche Bestimmungen eignet, ist das Digitalin unlöslich.

Oxydation des Digitaligenins durch Chromsäure. Wird eine erkaltete Auflösung von 1 Th. Digitaligenin in 10 Th. Eisessig mit 5 Th. Chromsäuremischung (Beckmann-Baeyer) versetzt, so entsteht im Gegensatze zum Anhydro-Digitoxigenin nicht sofort eine Ausscheidung. Nach 1 Stunde fügte ich das doppelte Volumen Wasser hinzu und liess die trübe gewordene Flüssigkeit 12 Stunden stehen. Dann konnte von dem harzigen Niederschlage abgossen werden. Dieser wurde mit Wasser gewaschen und noch feucht mit wenig Alkohol erhitzt, bis das Harz gerade gelöst war. Beim Er-

kalten bildeten sich alsbald Krystalle und diese verhielten sich nun gegen Lösungsmittel, ferner in Bezug auf Abscheidungsform sowie beim Erhitzen im Capillarrohr genau wie das oben beschriebene Toxigenon. Leider betrug aber die Ausbeute hier nur 10 pCt.; sie wurde bei Anwendung von mehr Oxydationsmittel lediglich verschlechtert¹⁾. Bisher konnte deshalb nur eine Analyse ausgeführt werden: sie ergab Werthe, welche von denen des Toxigenons schwach abweichen.

0.1499 g Subst.: 0.4214 g CO₂, 0.1194 g H₂O.
Gef. C 76.66, H 8.84.

Trotzdem scheint mir nach dem sonstigen Verhalten Identität vorzuliegen. Wenn es gelingt, dieselbe bestimmt zu beweisen, was ich demnächst versuchen will, so wäre dadurch ein wichtiger Fortschritt in der Erforschung der Digitalisglykoside erzielt.

Die Arbeit soll überhaupt nach verschiedenen Richtungen Fortsetzung finden, sie wird nur ausserordentlich verlangsamt durch die Schwierigkeit, das kostbare Ausgangsmaterial in genügender Menge zu erhalten.

Im Anschlusse an obige Mittheilung mögen noch einige Erfahrungen über das französische »digitaline cristallisée« beigefügt werden.

Adrian²⁾ hatte im vorigen Jahre ohne irgend welche experimentelle Beweise die Behauptung aufgestellt, das deutsche Digitoxin sei identisch mit dem von Nativelle entdeckten »digitaline cristallisée«, es sei also auch die Bezeichnung »Digitoxin« zu verwerfen. Namentlich diesem letzteren Anspruche war ich entgegengetreten³⁾ mit dem Hinweise auf die geschichtliche Entwicklung der Angelegenheit und insbesondere unter Betonung⁴⁾ der Thatsache, dass die von Nativelle in der Originalabhandlung⁵⁾ mitgetheilte Analyse seines Präparates nicht entfernt auf Digitoxin passt. Bei dieser Gelegenheit hatte ich auch Zweifel geäußert betreffs der Einheitlichkeit des jetzigen französischen Präparates. Dieser letztere Punkt wird wohl hauptsächlich die Pariser Société de Thérapentique veranlasst haben, eine besondere Commission einzusetzen⁶⁾, welche die Frage über die Identität des französischen »Digitalins« und des deutschen »Digitoxins« beantworten soll. Die gleiche Frage hat auch mich beschäftigt und zwar lange bevor ich von der Existenz einer solchen Commission Kenntniss erhielt. Sicher zu beantworten vermag ich dieselbe noch

¹⁾ In der Hauptsache entstehen harzige Körper, welche keinen Säurecharakter besitzen.

²⁾ Les nouveaux romèdes 13, 78. ³⁾ Chemikerztg. 21, 243.

⁴⁾ Arch. d. Pharm. 235, 423.

⁵⁾ Journ. de Pharmac. [4] 9, 255. ⁶⁾ Pharmaceut. Ztg. 43, 71.

nicht; vielleicht tragen aber die folgenden Angaben dazu bei, die endgültige Aufklärung zu beschleunigen.

Durch die gütige Vermittlung eines ausländischen Collegen gelangte ich in den Besitz von 5 g »Digitaline cristallisée« (Originalpackung der Firma Adrian et Cie., Paris). Die Untersuchung dieses Präparates brachte mich zunächst zur Ueberzeugung, dass dasselbe ein einheitliches war; in dieser Beziehung hat sich also meine frühere Vermuthung als unbegründet erwiesen.

Ich habe ferner bei der Spaltung des französischen Materials nach den Methoden, welche ich für das Digitoxin ausgearbeitet habe, anscheinend dieselben Körper erhalten wie bei der analogen Behandlung des Digitoxins. Völlig sicher gestellt habe ich die Identität der beiderseits gewonnenen Digitoxose; etwas zweifelhaft erscheint noch jene des entsprechenden Digitoxigenins und Anhydro-Digitoxigenins. Jedenfalls ist daran nicht mehr zu zweifeln, dass das französische Präparat in sehr naher Beziehung zu dem Digitoxin Schmiedeberg's (Merck) steht. Wirkliche Identität kann aber erst behauptet werden, wenn es gelingt, folgende Differenzen zu beseitigen, welche betreffen

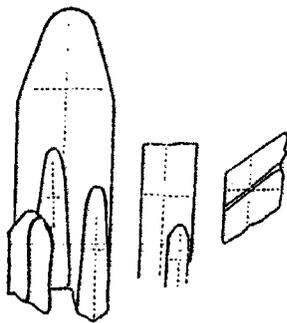
1. die Resultate der Analyse: Französisches Digitalin und das hieraus bereitete Anhydro-Digitoxigenin ergaben mir etwas höheren Kohlenstoff-Gehalt als die entsprechenden Präparate deutscher Herkunft; die betr. Differenzen würden für ein Plus von 1 CH_2 sprechen; aus den Gründen, welche ich oben bei der Besprechung des Digitaligenins anführte, dürfen aber hier einzelne Analysen nicht als ausschlaggebend erachtet werden, und es wäre sehr zu wünschen, dass die französische Commission, welcher jedenfalls reichlich Material zur Verfügung stehen wird, diesem Punkte ihre Aufmerksamkeit zuwendet;

2. das Verhalten zu Chloroform: Wurde jedes der beiden Glykoside in Chloroform aufgenommen und die Lösung in einem mit Trichter bedeckten Schälchen der langsamen, freiwilligen Verdunstung überlassen, so erhielt ich in mehrfach wiederholten Versuchen immer a) beim französischen Präparate ebenso wie beim Digitophyllin¹⁾ einen durchsichtigen, amorphen, firnissartigen Rückstand, welcher erst auf Zusatz von Methylalkohol krystallisirt, b) beim Digitoxin direct eine deutlich krystallinische Masse;

3) das Verhalten zu Salzsäure: Digitoxin konnte ich durch eine völlig erkaltete Mischung von 8 Theilen 50-procentigem Alkohol und 2 Theilen concentrirter Salzsäure immer schon bei Zimmertemperatur glatt spalten; das französische Glykosid, von welchem ich freilich wesentlich geringere Mengen verwenden konnte, erforderte hierzu Steigerung der Temperatur auf 40°;

¹⁾ Arch. d. Pharm. 235, 426.

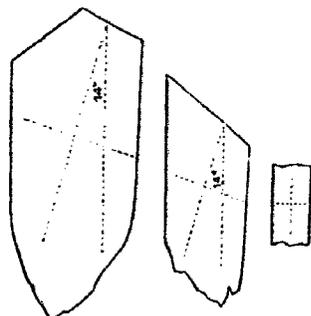
4. die Krystallform: Hr. Dr. Zirngiebl hat sich auf gütige Veranlassung des Hrn. Prof. Groth sehr bemüht, Krystalle zu erhalten, welche wirkliche Messungen gestatten. Dies ist leider vorläufig nicht gelungen, da nur äusserst wenig Material zur Verfügung stand. Immerhin aber erscheinen folgende Beobachtungen beachtenswerth:



Digitaline cristallisée (Adrian, Paris).

(Aus Chloroform-Methylalkohol mit Aether¹⁾).

Die spiessigen Kryställchen, welche bei sehr starker Vergrösserung nebenstehende Formen zeigen, lassen stets parallele Auslöschung erkennen. Sie sind stets etwas gerundet und zeigen verhältnissmässig eine gewisse Dicke.



Digitoxin.

(Aus gleichen Lösungsmitteln.)

Die Krystalle sind äusserst dünne Tafeln, scheinbar nach der Symmetrieebene, welche keine Interferenzfarben aufweisen. Die Auslöschung auf den Platten ist 14° gegen die Achse der Verlängerung geneigt. Der Habitus scheint für monokline Symmetrie zu sprechen, wofür auch kleine Blättchen, welche gerade Auslöschung zeigen, einen Anhalt geben.

Hr. Prof. Groth schrieb mir dazu: »Die beiden Körper sind wahrscheinlich als verschieden zu betrachten; sonst müssten es zwei dimorphe Modificationen sein, welche unter sehr nahe gleichen Verhältnissen krystallisiren, was nicht wahrscheinlich ist.«

Unter diesen Umständen gewinnt die Darstellung wirklich messbarer Krystalle von beiden Präparaten besonderes Interesse. Nach meinen Beobachtungen dürfte diese Aufgabe mittels der Mischung von Chloroform-Methylalkohol-Aether lösbar sein, sobald grössere Mengen von Material dazu verwendet werden. Ich beabsichtige dies durchzuführen betreffs des Digitoxins, muss jedoch die Erledigung der gleichen Frage bezüglich des Digitaline cristallisée der französischen Commission überlassen. Möglicherweise geben auch sorgfältige Bestimmungen des Drehungsvermögens sichere Anhaltspunkte.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 233, 315.

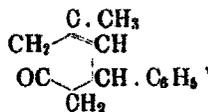
419. E. Knoevenagel und J. Goldsmith:
 Ueber stereoisomere Oxime und Semicarbazone in der
 hydroaromatischen Reihe.

(Eingegangen am 8. October.)

Eine vor Kurzem von C. Harries und L. Jablonski veröffentlichte Arbeit ¹⁾ veranlasst uns zu der gesonderten Mittheilung einer Untersuchung über stereoisomere Oxime und Semicarbazone des Methyl-1-phenyl-3-cyclohexenon-5, welche eigentlich an anderem Orte im Zusammenhange mit einer auch nach anderer Richtung ausgeführten Untersuchung des genannten, bereits kurz beschriebenen ²⁾ Ketons später Platz finden sollte.

Der erste Anhaltspunkt für das Bestehen stereoisomerer Oxime und Semicarbazone in der Reihe der Cyclohexenone wurde von dem Einen von uns und A. Klages vor längerer Zeit schon beim Methyl- und Dimethyl-Cyclohexenon ³⁾ beobachtet.

Später wurden auch aus dem Methylphenylcyclohexenon,



verschieden schmelzende Oxime gewonnen:

Zuerst beobachtete R. Werner ⁴⁾ ein Oxim dieses Ketons vom Schmp. 115°. Später stellte D. H. Jackson ⁵⁾ aus demselben Keton ein Oxim dar, welches einen viel höheren Schmelzpunkt (151°) zeigte, während es ihm nicht gelingen wollte, das Oxim von Werner zu erhalten, sodass er glaubte, Werner's Angabe von 115 statt 151° auf einen Druckfehler zurückführen zu müssen. Später bestätigte indessen K. Bialon ⁶⁾ die Angabe von Werner und schliesslich W. Ruschhaupt ⁷⁾ mit 152° Schmelzpunkt wiederum diejenige von Jackson.

Zur Aufklärung der Constitution dieser beiden verschiedenen, nach Ausfindung gewisser Versuchsbedingungen leicht zugänglichen Oxime wurde von uns die nachfolgende Untersuchung angestellt.

Es lag uns daran, festzustellen, ob in ihnen Oxime isomerer Ketone vorliegen, oder ob die Isomerie auf den Stickstoff, nach Maassgabe der Theorie von Hantzsch und Werner, zurückzuführen sei.

Es war denkbar, dass das Methylphenylcyclohexenon an sich in verschiedenen Isomeren existirte, die dann selbstverständlich ver-

¹⁾ Diese Berichte 81, 1371.

²⁾ Ann. d. Chem. 281, 84.

³⁾ Ann. d. Chem. 281, 25; vergl. a. ebenda 297, 184.

⁴⁾ Dissertation Heidelberg 1894.

⁵⁾ Dissertation Heidelberg 1896.

⁶⁾ Dissertation Heidelberg 1897.

⁷⁾ Dissertation Heidelberg 1897.

schiedene isomere Oxime liefern mussten. Zweierlei Arten der Isomerie konnten dabei für das Keton in Frage kommen:

Die eine Isomerie konnte auf das im Keton vorhandene asymmetrische Kohlenstoffatom zurückzuführen sein. Dann hätten freilich die davon abgeleiteten isomeren Oxime optisch-activ sein müssen, was nicht der Fall war.

Die zweite mögliche Isomerie konnte durch die verschiedene Lage der im Methylphenylcyclohexenon vorhandenen Doppelbindung bedingt sein. Dann hätten die beiden isomeren Oxime bei der Spaltung auch isomere Ketone liefern sollen, die indessen nicht beobachtet werden konnten; oder aber es hätte das Methylphenylcyclohexenon an sich, mittels Umlagerungsagentien (Säuren oder Alkalien) Andeutungen von Isomerien zeigen müssen, was ebenfalls nicht der Fall war.

Nachdem durch diese Versuche eine Isomerie, die in der Constitution des Ketons selbst begründet sein konnte, so gut wie ausgeschlossen war, blieb nur noch die Annahme einer Stereoisomerie der Oxime im Sinne der Theorie von Hantzsch und Werner übrig.

Eine Stütze für diese Annahme erblicken wir darin, dass aus beiden Oximen identische Ketone bei der Spaltung mit Säure zurückerhalten wurden.

Harries und Jablonski zeigten, dass von den beiden Oximen des Methylcyclohexenons das von dem Einen von uns erhaltene (vom Schmp. 63°)¹⁾ die labile Form ist, während das andere, von Hagemann gewonnene (vom Schmp. 88–89°)²⁾ die stabile Form darstellt.

Beim Methylphenylcyclohexenon ist eine Entscheidung, welches von den beiden Oximen (Schmp. 115 oder 151°) die stabile und welches die labile Form darstellt, schwerer zu treffen. Durch Einwirkung von Eisessig ist es uns gelungen, das Oxim vom Schmp. 115°, welches wir α -Oxim genannt haben, in das β -Oxim genannte vom Schmp. 151° umzulagern. Durch Sublimation hingegen konnten wir umgekehrt das β -Oxim (Schmp. 151°) in das α -Oxim (Schmp. 115°) überführen, sodass von stabil und labil nicht schlechthin, sondern nur bestimmten Agentien gegenüber gesprochen werden kann.

Bei der Behandlung unserer beiden Oxime mit Phosphorsäureanhydrid bemerkten wir auch einen auffallenden Gegensatz: nur aus dem β -Oxim gelang es in geringer Menge ein Nitril und daraus durch Verseifung mittels Alkalien eine Säure zu erhalten, während bei dem α -Oxim diese Producte bei gleicher Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid und Alkalien nicht beobachtet wurden.

Durch ein eingehendes Studium dieser bis jetzt freilich wenig glatt erhaltenen Reactionsproducte dürfte man ähnlich wie bei der

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 99.

²⁾ Diese Berichte 28, 876.

Beckmann'schen Umlagerung, vielleicht zu einer besseren Kenntniss der räumlichen Lagerung der Oximidogruppe gelangen.

.. Dies verschiedenartige Verhalten der beiden Oxime gegen Phosphorsäureanhydrid schliesst übrigens eine weitere Möglichkeit aus, dass nämlich die Unterschiede der beiden Oxime nur auf Dimorphie zurückzuführen seien.

Darstellungsmethoden der Oxime des Methyl-1-phenyl-3-cyclohexenons-5,

Vorschrift von Werner. Nach der Vorschrift von Werner wird das Keton mit salzsaurem Hydroxylamin in 10-procentiger, wässrig-alkoholischer Lösung 1½ Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten krystallisirt nach Werner ein Körper in farblosen Prismen, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 115° schmolz.

Jackson, der die Vorschrift nacharbeitete, erhielt dabei selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren unscharf von 115—135° schmelzende Producte. Jackson arbeitete daher eine andere Methode aus, welche langwieriger als die Methode von Werner war, dafür aber ein Oxim von scharfem Schmelzpunkt in quantitativer Ausbeute lieferte (s. unten).

Später bestätigte auch Bialon die Angaben von Werner wieder. Es gelang ihm bei dreistündigem Kochen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin in wässrig-alkoholischer Lösung ein Oxim vom Schmelzpunkt 114—115° zu erhalten.

Vorschrift von Jackson. 20 g des Ketons wurden mit 20 g salzsaurem Hydroxylamin in 2500 g Wasser ohne Zusatz von Alkohol mehrere Tage unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde alsdann von unverändertem Keton abfiltrirt und lieferte beim Erkalten direct ziemlich reine Oximkrystalle vom Schmelzpunkt 150—151°, die nach dem Umkrystallisiren bei 151° schmolzen.

Vorschrift von Ruschhaupt. Eine dritte Methode, nach welcher das Oxim vom Schmelzpunkt 152° bei Gegenwart von Alkohol durch freies Hydroxylamin erhalten wurde, giebt Ruschhaupt an. Zu dem in Alkohol gelösten Keton wurde wässriges kohlenstoffsaures Natrium im Ueberschuss gegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass das Keton nicht wieder ausfiel. Dann wurde das 6—8-fache der berechneten Menge salzsaures Hydroxylamin zugefügt und so lange gewartet, bis es sich unter Kohlensäureentwicklung annähernd gelöst hatte. Darauf wurde der Alkohol auf dem Wasserbade vertrieben. Es fielen weisse Flocken aus, die sich zu einer knetbaren Masse zusammenballten. Der Körper entstand in guter Ausbeute und krystallisirte aus Aether und Alkohol vom Schmelzpunkt 152°.

Diese verschiedenen früheren Verfahren wurden von uns zunächst nachgearbeitet. Dabei zeigte sich, dass nach fast allen mehr oder weniger verschiedene Gemische der beiden Oxime unter Umständen erhalten wurden.

Nach dem Verfahren von Werner wurden zum Theil Producte erhalten, die bei 110–112° schmolzen, die sich bei späterer genauerer Untersuchung als α -Oxim (Schmp. 115°) mit geringer Beimengung an β -Oxim (Schmp. 151°) herausstellten, wodurch sich die Herabdrückung des Schmelzpunktes des α -Oxims erklärt.

Nach dem Verfahren von Jackson erhielten wir manchmal seinen Angaben gemäss Oxime vom Schmelzpunkt 152°, meistens aber Gemenge, die von 116–126° schmolzen und ungefähr aus gleichen Theilen α - und β -Oxim bestanden. Lässt man die Erhitzung nach dem Jackson'schen Verfahren nämlich nur einige Stunden andauern, so erhält man wie nach dem Werner'schen Verfahren bei 110–114° schmelzende Producte.

Auch die Methode von Ruschhaupt liefert ein Gemisch beider Oxime, dessen Gehalt an β -Oxim mit der Menge des angewandten Hydroxylamins steigt.

Trennung der Oximgemische.

Nach diesen Befunden war es daher vor allen Dingen erforderlich, eine Methode zur Trennung der verschiedenen Oxime ausfindig zu machen.

Eine solche lässt sich auf die Beobachtung gründen, dass das α -Oxim (Schmp. 115°) in Alkohol, Ligroïn und Aether bedeutend löslicher ist, als das β -Oxim (Schmp. 151°).

Am besten wird die Trennung bewirkt durch Ligroïn, welchem absoluter Alkohol (5–10 pCt.) beigemischt ist.

Das Oxim wird mit so viel der angegebenen Ligroïn-Alkohol-Mischung in der Siedehitze behandelt, dass ungefähr die Hälfte in Lösung geht.

Der Rückstand wird wiederholt mit kleinen Mengen reinem Ligroïn extrahirt, während man öfter den Schmelzpunkt desselben bestimmt, bis es schliesslich bei 151° schmilzt.

Der erste Ligroïn-Alkoholauszug wird mit den späteren Ligroïnauszügen vereinigt, alsdann verdampft und der so erhaltene Rückstand nach den obigen Angaben nochmals mit Ligroïn-Alkohol behandelt.

Darstellung von α - und β -Oxim.

Die Arbeit der Gewinnung reiner α - und β -Oxime kann man sich sehr erleichtern, wenn man jeweils nur auf das eine Oxim hinarbeitet:

α -Oxim. Will man α -Oxim bereiten, so wird das Keton zweckmässig nach der Vorschrift von Werner oximirt. Das bei 110–114°

schmelzende Rohproduct wird mit einer zur Lösung unzureichenden Menge verdünntem Alkohol erwärmt, vom Ungelösten durch Abgiessen oder Abfiltriren getrennt und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen Krystalle werden wiederholt in derselben Weise behandelt, bis sie scharf bei 115° schmelzen.

β -Oxim. Will man reines β -Oxim gewinnen, so wird nach der Vorschrift von Ruschhaupt oximirt; je grösser dabei der Ueberschuss an salzsaurem Hydroxylamin gewählt wird, desto mehr β -Oxim bildet sich. Mit der drei- bis vier-fachen Menge erhält man noch ungefähr $\frac{1}{3}$ α -Oxim. Mit noch grösseren Mengen salzsaurem Hydroxylamin erhält man Producte, die zwischen 140 und 150° schmelzen und vortheilhaft nur auf das β -Oxim verarbeitet werden.

Zur Reingewinnung des β -Oxims werden diese Producte wiederholt mit kleinen Mengen Ligroin bei Siedehitze ausgezogen, bis der Rückstand scharf bei 151° schmilzt. Alsdann krystallisirt man das β -Oxim noch einmal aus Alkohol um.

Zu den physikalischen Eigenschaften der Oxime ist nur noch hinzuzufügen, dass α - und β -Oxim in alkoholischer Natronlauge keine Spur von optischer Activität zeigten. Durch Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Säure wurden die Oxime aus dieser Lösung von unverändertem Schmelzpunkt zurückerhalten.

Aus Eisessig krystallisirt das β -Oxim beim langsamen Verdunstenlassen des Lösungsmittels bei niederer Temperatur in sehr gut ausgebildeten Krystallen, die einer genauen krystallographisch-optischen¹⁾ Untersuchung unterzogen wurden.

Die Krystalle gehören dem quadratischen System an und besitzen ein Achsenverhältniss von 1:0.6706. Sie zeigten Grundprisma und eine stumpfe Pyramide in gleicher Ausbildung. Bestimmt wurden die Formen 100, 101, 201, 302.

Die Krystalle zeigten geringe Auslöschung; aus den Pyramidenflächen tritt das Achsenbild des quadratischen Systems schief heraus.

Ausser den von R. Werner ausgeführten Kohlenstoff-Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmungen des α -Oxims, welche früher²⁾ veröffentlicht wurden, ermittelte Goldsmith noch den Kohlenstoff-Wasserstoff-Gehalt für das α - und β -Oxim und Jackson den Stickstoff-Gehalt für das β -Oxim.

$C_{13}H_{15}ON$. Ber. C 77.58, H 7.47, N 6.98.

Gef. } für α -Oxim » 77.56, » 7.34, » —
 für β -Oxim » 77.06, » 7.57, » 7.01.

¹⁾ Die krystallographische Untersuchung führte J. Goldsmith hierselbst im Laboratorium des Hrn. Professors V. Goldschmidt aus. Die optische Untersuchung verdankt er der Freundlichkeit des Hrn. Privatdocenten Dr. Salomon.

²⁾ Ann. d. Chem. 281, 85.

Umwandlung der Oxime.

Erhitzte man die Oxime während einiger Stunden wenig über ihren Schmelzpunkt, so wurde keine Umlagerung erreicht. Die Oxime verharzten bei dieser Behandlung vollständig.

Auch durch die Acetylderivate mit Hilfe von Essigsäureanhydrid konnten die Oxime nicht umgelagert werden; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid trat vollständige Verharzung ein.

Dass das α -Oxim durch Kochen mit Ligroin allein nicht in das β -Oxim umgelagert wird, wurde durch besondere Versuche ermittelt: Das α -Oxim wurde 4 Stunden unter Rückfluss mit Ligroin im Kochen erhalten und krystallisirte nach dem Erkalten mit unverändertem Schmelzpunkt wieder heraus.

Umwandlung des α -Oxims in β -Oxim. Die einzige Methode, um α -Oxim (Schmp. 115°) in β -Oxim (Schmp. 151°) zu verwandeln, besteht im Lösen des α -Oxims in warmem Eisessig und Verdunstenlassen des Eisessigs bei nicht zu hohen Temperaturen unter schwachem Evacuiren. Wiederholte Versuche haben gezeigt, dass aus solchen Lösungen nur Krystalle des β -Oxims sich ausscheiden. Die Umwandlung scheint aber nur bis zu einer bestimmten Grenze zu gehen: selbst nach längerem Kochen wurde durch Zusatz von Wasser ein harziger Niederschlag erhalten, aus dem noch viel unverändertes α -Oxim isolirt werden konnte.

Umwandlung des β -Oxims in α -Oxim. Aus der Lösung des β -Oxims in warmer Natronlauge wurden durch Neutralisiren Krystalle in geringer Menge erhalten, die nach dem Umkrystallisiren bei 110–112° schmolzen. Danach scheint es, als ob Alkalien eine Umwandlung des β -Oxims in α -Oxim verursachten; doch möchten wir diese Umwandlung nur unter Vorbehalt angeben.

Unzweifelhafter ist die Umwandlung des β -Oxims in α -Oxim durch Sublimation: Das β -Oxim wurde zwischen Uhrgläsern über einer sehr kleinen Flamme sublimirt. Das untere Uhrglas enthielt bald nur eine rothe, harzige Masse, das obere war mit federartigen Krystallen bedeckt, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 115° schmolzen. Der rothe, durchsichtige Rückstand schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol (unter Zusatz von etwas Thierkohle) von 136–142°.

Das α -Oxim dagegen sublimirt mit unverändertem Schmelzpunkt unter theilweiser Verharzung.

Rückbildung des Ketons aus den Oximen.

Die folgenden Versuche hatten den Zweck zu prüfen, ob aus α - und β -Oxim identische Ketone zurückgewonnen werden.

Keton aus α -Oxim. 3 g α -Oxim wurden mit 35 ccm verdünnter Schwefelsäure 1½ Stunden unter Rückfluss gekocht. Aus der zuerst klaren Lösung sonderte sich eine Oelschicht ab, welche

ausgeäthert, gewaschen, getrocknet und im Vacuum destillirt wurde. Fast ohne Vor- und Nachlauf siedete das Keton unter 18 mm Druck zwischen 194 und 200°.

Keton aus β -Oxim. 4 g β -Oxim wurden mit 35 ccm verdünnter Schwefelsäure genau so wie das α -Oxim behandelt. Es traten dieselben Erscheinungen auf, und der Siedepunkt des erhaltenen Ketons war derselbe: unter 19 mm Druck 194—200°.

Die zu beiden Versuchen gebrauchten Fractionirkolben, Manometer und Thermometer waren die gleichen.

Die Identität der beiden erhaltenen Ketonproben wurde überdies noch durch ihre Wiederoximierung bewiesen.

Oximierung der zurückgewonnenen Ketonproben.

Die Oximierung der Ketonproben geschah nach den Raschhaupt'schen Angaben. Die Mengen von Keton, Alkohol, Sodalösung und salzsaurem Hydroxylamin wurden dabei völlig gleich gewählt.

Die zwei erhaltenen Rohoxime wurden in gleicher Weise mit wenig heissem, verdünntem Alkohol in eine auskrystallisierende Lösung und in einen Rückstand zerlegt.

Die Krystalle aus beiden Lösungen schmolzen von 125—135° und die beiden Rückstände von 135—140°.

Reduction der Oxime.

Beide Oxime gaben bei der Reduction mit Natrium und Alkohol dasselbe Amin, von welchem freilich vor der Hand fraglich bleibt, ob es das Methyl-1-phenyl-3-amino-5-cyclo-hexan oder -hexen ist. Wegen der leichten Reducirbarkeit der Doppelbindung in allen Cyclohexenonen halte ich es für wahrscheinlich, dass auch in den Oximen als einfachen Derivaten der Cyclohexenone durch Reduction die Doppelbindung im Rings aufgelöst wird. Dann läge in der Verbindung das Methyl-1-phenyl-3-amino-5-cyclohexan¹⁾ vor.

Die Reduction des β -Oxims (Schmp. 151°) wurde schon vor etwa 2 Jahren von Jackson²⁾ durchgeführt:

8 g Oxim wurden in 200 ccm absol. Alkohol mit 16 g Natrium bei Siedehitze reducirt. Das erhaltene Product wurde mit conc. Salzsäure vorsichtig neutralisirt, der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt, die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und unter vermindertem Druck destillirt. Die Base siedete unter 20 mm Druck bei 165°. Es ist eine schwer bewegliche, in Salzsäure klar lösliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch.

¹⁾ Vergl. a. Knoevenagel, Ann. d. Chem. 297, 119 und Kerp, ebenda 298, 127.

²⁾ Diss. Heidelberg 1896, S. 27.

Das salzsaure Salz wird durch Schütteln des Oeles mit conc. Salzsäure erhalten, als eine in starker Salzsäure schwer lösliche, krystallinische Masse. Aus verdünntem Alkohol oder heissem Wasser krystallisirt es vom Schmelzpunkt 235°. Es ist löslich in Chloroform und Alkohol, dagegen unlöslich in Aether und Ligroin.

Sein Platinechlorid-Doppelsalz wurde analysirt.

$(C_{13}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 24.88.

Gef. » 24.92.

Die Reduction des α -Oxims führten wir analog der Jackson'schen Vorschrift aus, nur mit dem Unterschiede, dass auf 8 g Oxim 80 g absoluter Alkohol und 8 g Natrium verwandt wurden.

Der Siedepunkt der erhaltenen Base stimmte mit dem bei der Reduction des β -Oxims erhaltenen überein. Das salzsaure Salz schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 225°.

Bestimmte Anhaltspunkte für Isomerien, die in der Configuration des Ketonmoleküls selbst begründet wären, wurden danach auch hier nicht erhalten.

An dieser Stelle seien Versuche kurz angedeutet, deren negativer Verlauf in gewisser Weise auch gegen Isomerien spricht, die beim Keton selbst zu suchen wären. Es sollte festgestellt werden, ob das Keton durch geringe Mengen Alkalien oder Säuren verändert wird. Zu dem Zwecke wurde das Methylphenylcyclohexanon

1. mit geringen Mengen Alkali destillirt. Die ätherische Lösung des rohen Ketons, welches durch Verseifung des Benzylidenbisacetessigesters in der bekannten Weise mit Kalilauge gewonnen war, wurde mit Natronlauge durchgeschüttelt, direct mit gebranntem Kalk getrocknet und im Vacuum destillirt. Siedepunkt 180–190° unter 15 mm Druck;

2. mit Säurespuren destillirt. Die bei Versuch 1. angewandte ätherische Lösung des rohen Ketons wurde mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und destillirt. Siedepunkt 190–195° unter 20 mm¹⁾.

Die so gewonnenen, geringe Abweichung in dem Siedepunkt zeigenden Ketone wurden in parallelen Versuchen in genau übereinstimmender Weise nach der Methode von Werner oximirt und zeigten dabei ganz gleiches Verhalten. Schmelzpunkt der Rohoxime 110–112°, der mehrere Male umkrystallisirten Producte 114°.

Ebenso war es mit zwei Ketonpräparaten, zu deren Gewinnung der Benzylidenbisacetessigester aus Benzaldehyd und Acetessigester das eine Mal mittels Diäthylamin, das andere Mal mittels Piperidin hergestellt war. Bei diesen Versuchen wurden die einzelnen, ver-

¹⁾ Bei der Destillation mit Alkali scheint etwas stärkere Zersetzung einzutreten, als bei der Destillation mit Säure.

schieden siedenden Fractionen durch Oximierung nach dem Verfahren von Ruschhaupt auf event. mögliche Unterschiede geprüft, ohne dass es gelang, irgendwelche Andeutung von Verschiedenheiten dabei nachzuweisen. Sämmtliche Rohoxime schmolzen zwischen 135—145° und liessen sich durch fractionirte Krystallisation aus alkoholhaltigem Ligroin in α -Oxim (Schmp. 115°) und β -Oxim (Schmp. 151°) zerlegen.

Diese Versuche sind geeignet, das Ergebniss der Oximspaltungsversuche zu stützen: dass nämlich die Isomerie des α - und β -Oxims nicht in den ihnen zu Grunde liegenden Ketonpräparaten selbst, sondern erst in den Oximen zu suchen ist.

Wir halten daher die beiden Oxime für stereomer im Sinne der Theorie von Hantzsch und Werner, ohne dass wir indessen die Frage, welches die Cis- und welches die Trans-Form ist, entscheiden konnten.

Wir suchten diese Frage zu beleuchten durch einige vorläufige Versuche, ähnlich denen, welche Wallach¹⁾ mit Menthon-Oximen ausführte, ohne dass wir bisher viel Erfolg dabei gehabt haben.

Durch kurzes Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 75° wurden die Oxime nicht verändert.

Menthonoxim und besser Iso-*l*-menthonoxim werden nach Wallach durch Phosphorsäureanhydrid in ein Nitril mit offener Kohlenstoffkette verwandelt. Auch auf die hier in Frage stehenden α - und β -Oxime wirkt Phosphorsäureanhydrid heftig ein, wenn man die Oxime mit dem gleichen Gewicht Phosphorsäureanhydrid mischt und über kleiner Flamme an einer Stelle erwärmt. Ziemlich rasch trat dann eine sehr stürmische Reaction ein, die von der Erwärmungsstelle aus durch die ganze Masse fortschritt und bisweilen das Gefäss zum Zerspringen brachte. Eine glatte Reaction fand dabei jedoch nicht statt, und es wollte direct nicht gelingen, irgend welche wohl charakterisirten Producte zu isoliren. Die verharzten Producte aus β -Oxim zeigten aber gegen die aus α -Oxim erhaltenen einen auffallenden Gegensatz beim Behandeln mit Alkalien. Nur die aus β -Oxim dargestellten Producte lieferten unter Ammoniakentwicklung eine Säure, die wahrscheinlich aus einem bisher nicht isolirten Nitril entstand.

Die verharzte Masse aus β -Oxim entwickelte beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge Ammoniak, und durch Salzsäure wurde nach dem Entfernen des Alkohols ein amorpher Niederschlag ausgefällt, der einen unscharfen Schmelzpunkt von 110—125° zeigte. Er löste sich unter Aufbrausen in Soda und wurde aus der Lösung durch Salzsäure wieder gefällt. Zur näheren Untersuchung reichte indessen die erhaltene Menge nicht aus. Vielleicht lässt sich die Einwirkung

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 296; 277, 154; 278, 303 und 296, 120.

von Phosphorsäureanhydrid auf die Oxime durch Anwendung eines Verdünnungsmittels besser in die Gewalt bekommen. Auch wären nach den Erfahrungen von Wallach ähnliche Versuche mit Phosphorpentachlorid am Platze.

Semicarbazone des Methyl-1-phenyl-3-cyclohexenons-5.

Wie zwei isomere Oxime des Methylphenylcyclohexanons existirten, so waren auch zwei stereoisomere Semicarbazone zu erwarten.

Wird 1 Mol. Methylphenylcyclohexanon in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von etwa 2 Mol. Kaliumacetat in Alkohol und $1\frac{1}{2}$ Mol. salzsaurem Semicarbazid in Wasser versetzt, so bildet sich ein Semicarbazon, welches aus Alkohol mit schwach gelber Farbe vom Schmp. 170—176° krystallisirte. Die Erfahrungen bei den Oximen des Ketons legten es nahe, in Folge des unscharfen Schmelzpunktes auch hier ein Gemisch Stereoemerer zu vermuthen.

In der That liess sich das unscharf schmelzende Semicarbazon in zwei Körper von schärferen Schmelzpunkten zerlegen.

Das Semicarbazon wurde mit so viel Alkohol versetzt, dass beim Kochen ungefähr $\frac{3}{4}$ desselben in Lösung gingen.

Der Rückstand wurde noch zweimal mit kleinen Mengen siedendem Alkohol ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Er zeigte alsdann den Schmp. 199—200°.

Die oben erhaltene, heissgesättigte Lösung des Semicarbazons in Alkohol krystallisirte beim Erkalten und wurde nochmals mit unzureichenden Mengen Alkohol zu $\frac{3}{4}$ in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung schieden sich weisse Krystallbüschelchen ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 170—171° schmolzen und in heissem Alkohol bedeutend leichter löslich waren, als die höher schmelzenden Bestandtheile.

Nur die Producte von 170—171° wurden in einer zur Analyse ausreichenden Menge erhalten, die keine sehr scharfen Werthe ergab:

$C_{14}H_{17}NO_3$. Ber. C 69.14, H 6.99.

Gef. » 70.08, » 7.68.

Am Schlusse dieser Mittheilung nehmen wir Gelegenheit, wiederholt darauf hinzuweisen, dass sowohl die Oxime als auch die Semicarbazone von Verbindungen, bei denen derartige Stereoisomerien aufzutreten vermögen, zur Charakterisirung und Identificirung von Ketonen und auch Aldehyden nur mit Vorsicht herangezogen werden dürfen, und jedenfalls nur dann, wenn man bei ihrer Darstellung und Verarbeitung genau gleiche Versuchsbedingungen innehält, oder noch besser, wenn man die Stereoemerer trennt und die Schmelzpunkte der reinen Modificationen zur Identificirung benutzt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

420. F. Köthner: Bemerkung über die Einwirkung von Acetylen auf Mercurinitrat.

(Eingegangen am 9. October.)

Die Publication von K. A. Hofmann¹⁾ im letzten Heft dieser Berichte gibt mir Veranlassung darauf hinzuweisen, dass ich bereits im Jahre 1895 die Einwirkung des Acetylens auf Mercurinitratlösungen eingehend untersucht habe. Die Resultate sind damals in einer akademischen Schrift niedergelegt worden²⁾ und erscheinen soeben auch in der Zeitschrift für anorganische Chemie³⁾. Auch hat H. Erdmann, unter dessen Leitung meine Arbeiten ausgeführt wurden, in der Zeitschrift »Acetylen in Wissenschaft und Industrie« über unsere Ergebnisse berichtet⁴⁾. In den citirten Publicationen ist nicht nur der krystallisirte, weisse Körper beschrieben worden, welcher aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Mercurinitratlösung durch Acetylen gefällt wird und den K. A. Hofmann erst jetzt aufgefunden zu haben meint, sondern es ist auch auf die engen Beziehungen hingewiesen worden, in welchen diese merkwürdige Verbindung zum Vinylalkohol⁵⁾ und zum Acetaldehyd steht. Die Leichtigkeit, mit welcher unser Mercurcarbidgehalt Aldehyd abspaltet, führte mich zu einer synthetischen Darstellungsmethode des Acetaldehyds aus Acetylen⁶⁾.

Während ich auf Grund einer Reihe von Analysen die Formel C_2Hg_3NO, H_2 aufstellte und demgemäss die Verbindung als ein Mercurcarbidgehalt, $HgC : CHg + HgNO_3 + H_2O$, auffasste, gelangt Hofmann zu einer abweichenden Ansicht über die Zusammensetzung des Niederschlages. Ich beabsichtige, die Ursachen dieses Widerspruches durch neue Versuche aufzuklären; es erscheint nicht ganz ausgeschlossen, dass unter nur wenig abweichenden Bedingungen Niederschläge verschiedener Zusammensetzung erhalten werden.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2212.

²⁾ P. Köthner, »Ueber Rubidium: Anhang: Einige Beobachtungen über Acetylen«. Halle a. S., Frühjahr 1896.

³⁾ Erdmann und Köthner, »Einige Beobachtungen über Acetylen und dessen Derivate«. Zeitschrift für anorg. Chemie Band 18, Seite 48 (bei der Redaction eingegangen am 26. Juni 1898).

⁴⁾ Erdmann, »Zur Chemie des Acetylens«, a. a. O. Jahrgang I, Seite 166.

⁵⁾ Poleck und Thümmel, Archiv für Pharmacie 1889, 227, 961.

⁶⁾ Dissertation, Seite 31.

421. C. A. Lobry de Bruyn: Ueber das freie Chitosamin.

(Eingegangen am 10. October.)

In dem letzten Heft der Berichte (S. 2198) publicirt Hr. R. Breuer eine kurze Abhandlung über das freie Chitosamin. Ich erlaube mir die Bemerkung, dass ich schon vor mehr als zwei Jahren diese Base aus Chitosaminchlorhydrat dargestellt und sie mit Hrn. Alberda van Ekenstein weiter untersucht habe. Versuche, diese Base zu isoliren, schlossen sich logisch dem Studium der Ammoniakderivate des Zuckers an, Substanzen, welche ich früher — theilweise gemeinschaftlich mit Hrn. van Leent — untersucht habe¹⁾.

Hr. Alberda und ich haben nun vor ungefähr zwei Jahren in der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam²⁾ eine vorläufige Notiz publicirt unter dem Titel: »Das Chitosamin (s. q. Glukosamin)«. Ich erlaube mir eine Stelle aus dieser Notiz zu übersetzen:

»In erster Linie haben wir nun gefunden, dass das bis jetzt immer noch unbekannte freie Chitosamin in krystallisirtem Zustande erhalten werden kann, falls man das gepulverte salzsaure Salz mit etwas mehr als der äquivalenten Quantität einer Lösung von Natrium-methylat in absolutem Methylalkohol übergiesst. Indem Chlornatrium zurückbleibt, scheidet sich aus der methylalkoholischen Lösung mit trockenem Aether nach einiger Zeit die freie Base in Krystallnadeln ab; sie ist hygroskopisch, sehr leicht in Wasser löslich und giebt mit Salzsäure das Chlorhydrat zurück. Lässt man die methylalkoholische Lösung stehen oder kocht man sie, dann setzt sich nach und nach aus der Lösung eine krystallinische Substanz ab, welche identisch ist mit derjenigen, welche sich langsam in einer Lösung von Fructose in methylalkoholischem Ammoniak bildet und welche wir vorläufig Fructosamin nennen. Diese ist in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser leicht löslich; sie giebt mit Salzsäure keine Verbindung, wird auch nicht von Säuren leicht zersetzt. Beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein krystallisirtes Pentacetat.

Hieraus geht also hervor, dass der Zucker, wovon das Chitosamin ein Derivat ist, in Zusammenhang steht mit dem gewöhnlichen Fruchtzucker. Welches der Charakter dieses Zusammenhanges ist, hoffen wir später erklären zu können. Das Chitosamin selbst konnte bis jetzt nicht aus Fructose und alkoholischem Ammoniak dargestellt werden.

¹⁾ Recueil 14, 98, 134; 15, 81. Diese Berichte 28, 3082.

²⁾ Sitzung vom 2. Januar 1897.

Mit Silbercarbonat bildet sich aus salzsaurem Chitosamin durch Oxydation eine Substanz, welche mit Phenylhydrazin bei ca. 70° direct reichlich Glukosazon giebt und also das Glukoson sein kann.

Das salzsaure Chitosamin lässt sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu einem gut krystallisirten mehrfachen Acetat umbilden.«

Wir haben damals eine spätere Publication im »Recueil« in Aussicht gestellt. Dass diese bis jetzt nicht erschienen, ist theilweise durch die Schwierigkeiten, welche sich boten, theilweise durch die Ausführung anderer Arbeiten verursacht worden.

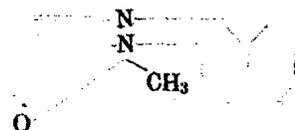
Indem Hr. Alberda und ich unsere Arbeiten weiter verfolgen werden, hoffen wir, dass es Hrn. Breuer gelingen wird, durch Abbau des von ihm dargestellten Oxims die Constitution und Configuration der interessanten Base zu beleuchten.

Amsterdam, 8. October 1898. Universitätslaboratorium.

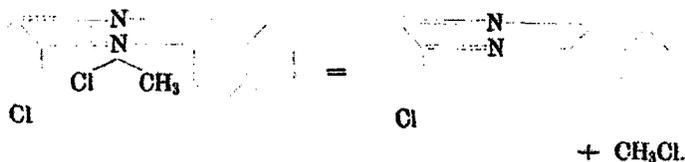
422. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Isorosindone.

(Eingegangen am 10. October.)

Im Nachfolgenden bringen wir eine Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isorosindone (s. diese Berichte 80, 1827; 31, 299) sowie die Charakteristik verschiedener noch nicht beschriebener Körper dieser Gruppe. Bemerkenswerth ist, dass die *ms*-Alkyliorosindone, z. B.



mit Phosphorchlorid in Dichloride übergehen, welche unbeständig sind und beim Erhitzen ziemlich leicht Chloralkyl abspalten, wobei sie in Monochlornaphtphenazine verwandelt werden.

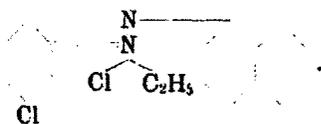


Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die *ms*-Alkyl-Rosindone und -Aposafrazone ebenso verhalten werden. Diese Reaction ist demgemäss vollkommen analog der Umwandlung des *N*-Methylchinolons in α -Chlorchinolin mittels Phosphorpentachlorid (diese Berichte 31, 609).

ms-Aethylisorosindon.

Die Darstellung dieses schönen Körpers ist bereits früher (diese Berichte 29, 2759) beschrieben worden. Bemerket sei noch, dass sich die Condensation zwischen Alkyl- β -naphthylamin und Nitrosophenol noch ausbeutereicher vollzieht, wenn man statt mit Salzsäure den Process mit Jodwasserstoff verlaufen lässt. Man erwärmt ein Gemenge von 3 Mol.-Gew. Nitrosophenol mit 2 Mol.-Gew. jodwasserstoffsauern Aethyl- β -naphthylamin in alkoholischer Lösung auf 40–50°. Das schwer lösliche Jodid des Indons scheidet sich beim Erkalten in braunrothen Nadeln ab, aus denen die Base leicht mittels Ammoniak zu erhalten ist.

Die Base wird bei 100° getrocknet, darauf mit 10 Theilen Phosphoroxchlorid übergossen und 1 Theil Phosphorpentachlorid zugesetzt. Man erhitzte nun einige Zeit auf dem Wasserbade, bis eine klare, gelbe Lösung eingetreten war. Darauf wurde etwa $\frac{3}{4}$ des Oxychlorids abdestillirt und der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung fällte Aether zunächst etwas dunkles Harz, von dem man abfiltrirte. Liess man nun diese gelbe Lösung an einem kühlen Orte stehen, so schieden sich braungelbe Wäzchen ab:

ms-Aethyl-chlor-naphthophenazoniumchlorid,

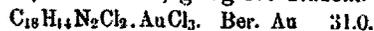
Dasselbe ist leicht löslich in Wasser sowie in Alkohol; letztere Lösung fluorescirt schwach grünlich-braun.

Das Platinsalz, in heisser, verdünnter, alkoholischer Lösung gewonnen, bildet ein in Wasser und in Alkohol sehr schwer lösliches, röthlich-gelbes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver.



Gef. » 19.8 (bei 110° getrocknet).

Das Goldsalz, ebenso gewonnen wie das Platinsalz, bildet schwer lösliche, voluminöse, goldgelbe Nadeln.

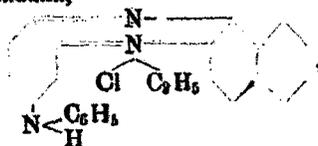


Gef. » I. 30.7, II. 30.6.

Das Quecksilberchloridsalz bildet aus verdünntem Alkohol schöne, hellbronce glänzende, in Wasser sehr schwer lösliche Blättchen. Die durch Umsetzen des Chlorids mit KNO_3 und Jodkalium leicht erhältlichen Salze sind schwerer löslich als das Chlorid; das Nitrat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in metallglänzenden, braunen Prismen, das Jodid in röthlich-gelben Nadeln.

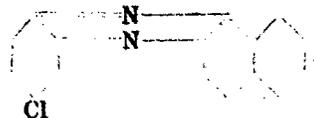
Die qualitative Probe ergab, dass das *ms*-Aethylchlor-naphthophenazoniumchlorid sich gegen Basen, wie Methylamin und Anilin, dem *ms*-Phenylderivat (diese Berichte 81, 304) vollkommen analog verhält.

Die gebildeten Farbstoffe, wie z. B. das mit Anilin entstehende *ms*-Aethyl-phenylisorosindulin,



sind auch in der Nuance den Mesophenylderivaten sehr ähnlich.

4. Chlorphenonaphtazin,



Dasselbe bildet sich aus dem *ms*-Aethylnaphtophenazoniumchlorid durch Abspaltung von Chloräthyl. Diese Abspaltung kann erreicht werden, indem man entweder das Chlorid isolirt und dasselbe auf 170–180° erhitzt, oder, zweckmässiger, direct aus *ms*-Aethylisorosindon mit Phosphor-Oxychlorid und -Pentachlorid, indem man nach Abdestillirung des Oxychlorids die Temperatur des Reactionsproductes auf 180° steigert und so lange erhitzt, bis die Masse sich stark aufbläht. Man kocht nun den Rückstand mit Eisessig aus, fällt mit Wasser und löst die ausgeschiedenen, meist stark dunkel gefärbten Flocken in 30-procentiger Salzsäure, filtrirt vom Harz ab und fällt das Azin mit Wasser wieder aus. Letzteres wurde getrocknet und aus wenig Benzol krystallisirt, wobei schöne, schwach gelb gefärbte, lange Nadeln vom Schmp. 191° gewonnen wurden. Die Ausbeute ist ziemlich schlecht.

$C_{16}H_9N_2Cl$. Ber. N 10.6, Cl 13.4.
Gef. » 11.0, » 13.4 (bei 110° getrocknet).

Das gechlorte Naphtphenazin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol; diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Die Salze dissociiren leicht mit Wasser. In concentrirter Schwefelsäure kirschrothe Lösung, beim Verdünnen gelb werdend unter Abscheidung der Base in gelben Flocken.

Im Anschluss hieran seien noch das *ms*-Methylisorosindon, *ms*-Benzylisorosindon und *ms*-Naphtylisorosindon charakterisirt. — Diese Körper sind von Hrn. Fr. Müller auf unsere Veranlassung dargestellt worden und in dessen Dissertation beschrieben.

ms-Methylisorosindon,



Die Salze desselben werden am einfachsten gewonnen, wenn man die entsprechenden Halogensalze des Methyl- β -naphtylamins¹⁾ (2 Mol.

¹⁾ H. v. Pechmann und B. B. Heinze, diese Berichte 30, 1785.

Gew.) mit Nitrosophenol (3 Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas der betreffenden Säure gelinde erwärmt.

Das salzsaure Salz ist ein fein krystallinisches Pulver von braunviolettem Glanz (aus verdünntem Alkohol).

$C_{17}H_{13}N_3OCl$ Ber. Cl 11.97.

Gef. » 11.80 (bei 110° getrocknet).

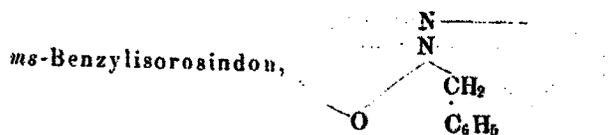
Das bromwasserstoffsäure Salz ist ein graubraunes, krystallinisches Pulver.

Ber. Br 23.4. Gef. Br 23.7 (bei 120° getrocknet).

Das jodwasserstoffsäure Salz ist schwerer löslich, als die beiden andern und scheidet sich als feines, bräunlich gefärbtes Krystallpulver aus verdünntem Alkohol ab.

Alle diese Salze dissociiren mit heissem Wasser, sodass man beim Umkrystallisiren derselben etwas Säure zusetzen muss. Die concentrirten Lösungen derselben in Alkohol sind röthlich gelb.

Die Base krystallisirt am leichtesten aus Benzol-Ligroïn und wird aus der fuchsinrothen Lösung in schönen, schwarzen, metallglänzenden, meist dendritisch vereinigten Krystallen gewonnen. Schmp. $212-214^{\circ}$. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Base rothviolet gelöst, beim Verdünnen gelb werdend.



14 g Benzyl- β -naphthylamin (s. Kohler, Ann. d. Chem. 241, 360) und 11 g Nitrosophenol wurden in erwärmtem Alkohol gelöst, dazu 2—3 Mol.-Gew. Salzsäure zugesetzt, wobei die Reaction alsbald beginnt, indem sich die Masse dunkelbraun färbt. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich das salzsaure Salz als braunes, fein krystallinisches Pulver abgesetzt, welches abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen wurde.

In derselben Weise wurden auch das bromwasserstoffsäure und jodwasserstoffsäure Salz gewonnen.

Die Base wurde daraus durch Auflösen in viel kochendem Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Wasser und Ammoniak krystallinisch abgeschieden. Sie wurde aus 50-procentigem Alkohol oder aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt; aus den fuchsinrothen Lösungen scheiden sich schöne, kleine Nadelchen von braunvioletter Farbe ab. Die Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure ist blauviolet. Der Schmelzpunkt wurde bei 210° beobachtet.

$C_{23}H_{18}N_3O$. Ber. C 82.1, H 4.8, N 8.3.

Gef. » 81.9, » 5.16, » 8.0 (bei 120° getrocknet).

Das salzsaure Salz scheidet sich aus 70-procentigem Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt wird, um die Dissociation zu vermeiden, in braunen, feinen, krystallinischen Aggregaten ab.

Ber. Cl 9.5. Gef. Cl 9.7 (bei 120° getrocknet).

Das bromwasserstoffsäure Salz erhält man aus mässig verdünntem Alkohol als kleine, grünschimmernde Krystalle.

$C_{23}H_{17}N_2OBr$. Ber. C 66.18, H 4.0, N 6.7, Br 19.18

Gef. » 65.9, » 3.8, » 6.8, » 19.2 (im Xylolbad getrocknet).

Das jodwasserstoffsäure Salz bildet grünlich schimmernde, violette Kryställchen.

Ber. J 27.37. Gef. J 27.5 (im Xylolbad getrocknet).

Bemerkenswerth ist, dass dieses *ms*-Benzylisrosindon beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxchloridlösung leicht Benzylchlorid abspaltet, sodass es bis jetzt nicht gelang, das *ms*-Benzylchloronaphtphenazoniumchlorid rein zu gewinnen.

Schon bei Wasserbadtemperatur entsteht das oben beschriebene 4-Chlorphenonaphtazin. Jedoch bildet sich daneben sehr viel Harz. Die Isolirung geschah in derselben Weise wie beim *ms*-Aethylisrosindon beschrieben.

ms- β -Naphthylisrosindon.

3 Mol.-Gew. Nitrophenol und 2 Mol.-Gew. β -Dinaphtylamin wurden in Eisessig auf dem Wasserbad gelöst und nun conc. Salzsäure (2—3 Mol.-Gew.) zugegeben, wobei die Lösung rasch eisenbraun wird. Nach mehrtägigem Stehen wurde das abgeschiedene Salz filtrirt und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Da die Base leichter krystallisirt, als die Salze, so wurde das rohe, salzsaure Salz in absolutem Alkohol gelöst, diese braune Lösung vorsichtig mit ammoniakhaltigem Wasser versetzt und aufgekocht. Die Base wird so als tiefviolettes, fast schwarzes Pulver erhalten, welches getrocknet und aus siedendem Pyridin umkrystallisirt wurde. Sie wird hierbei in schwarzen, metallglänzenden Krystallen von undeutlichem Habitus gewonnen. In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich. In Pyridin oder Alkohol löst sich die Base rothviolett, in conc. Schwefelsäure tiefblauviolett, in conc. Salzsäure braun.

$C_{26}H_{18}N_2O$. Ber. C 83.9, H 4.8, N 7.5.

Gef. » 83.7, » 4.5, » 7.4 (bei 130° getrocknet).

Das salzsaure Salz wurde daraus durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure als braunes Pulver erhalten.

Ber. Cl 8.68. Gef. Cl 8.7 (getrocknet bei 130°).

Das bromwasserstoffsäure Salz wird am zweckmässigsten direct durch Condensation des Nitrosophenols mit bromwasserstoffsäurem β -Dinaphtylamin in Eisessig gewonnen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol muss man etwas Bromwasserstoffsäure zusetzen, da die

braune Lösung sonst durch Dissociation roth wird. Das Salz bildet ein ockerfarbiges, krystallinisches Pulver.

Ber. Br. 17.6. Gef. Br. 17.4.

Das jodwasserstoffsäure Salz, in derselben Weise gewonnen wie das bromwasserstoffsäure, bildet ein grauschwarzes Pulver mit schwach grünlichem Schimmer.

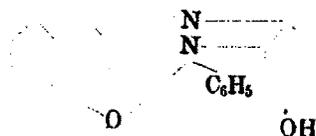
Her. J. 25.4. Gef. J. 25.7 (bei 180° getrocknet).

423. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Oxyrosindone.

(Eingegangen am 10. October.)

Oxyrosindone sind verschiedene bekannt; zwei derselben entstehen aus den entsprechenden Rosindulinsulfosäuren mit Natronlauge unter Druck. Wir haben dieselben als Oxyrosindon-1.2.4.6 und -1.2.4.7 beschrieben (Ann. 286, 217).

Ein drittes Oxyrosindon wurde wegen seiner Abstammung als symm. Oxyrosindon,



erkannt. Dasselbe wird zweckmässig wegen seiner Analogie mit dem Safranöl als Naphtosafranöl bezeichnet. Das entsprechende Safranin ist ja auch als Naphtophenosafranin (s. Berichte 30, 1565) bezeichnet worden. Wir haben dieses symm. Oxyrosindon schon vor Jahren als Spaltungsproduct verschiedener Rosindulinabkömmlinge, so z. B. des symm. Bz-2-Amidophenyrosindulins (Ann. 272, 319 und 322) und des symm. Anilidophenyrosindulins (Ann. 286, 218 und 219), gewonnen. Neuerdings erhielten wir einen Methyläther dieses Naphtosafranöls als Product der Einwirkung von alkoholischer Kali- oder Natron-Lauge auf Isorosindonjodmethylat (Berichte 31, 306). Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wurde daraus Naphtosafranöl gewonnen. Interessant ist nun die Thatsache, dass wenn Naphtosafranöl mit Jodmethyl und 1 Mol.-Gew. Kalilauge in methylalkoholischer Lösung bei 100° unter Druck behandelt wird, ein von dem obigen verschiedener Methyläther entsteht. Während der aus Isorosindonjodmethylat mit alkoholischer Natronlauge gewonnene Aether aus Benzol-Alkohol in bronceglänzenden Blättchen sich abscheidet und auch durch öfteres Umkrystallisiren Eigenschaften und Schmelzpunkt (265°) nicht ändert, scheidet sich der aus dem Naphtosafranöl mit Jodmethyl gewonnene Methyläther stets in hochrothen, feinen Nadeln

oder Prismen ab, welche constant bei 308° schmelzen. Entweder existirt also der Methyläther in zwei physikalisch isomeren Modificationen oder es ist in dem aus Isorosindonjodmethylat entstehenden Product eine durch Umkrystallisiren nicht leicht zu entfernende Beimischung vorhanden, welche Krystallform und Schmelzpunkt beeinflusst¹⁾.

Für die Annahme einer physikalischen Isomerie scheint der Umstand zu sprechen, dass auch der Aethyläther in zwei verschiedenen Formen gewonnen werden kann: aus Isorosindonjodäthylat in bronceglänzenden Blättchen, aus Naphtosafranol dagegen in hochrothen, langen, verfilzten Nadeln. Die Schmelzpunkte liegen allerdings hier sehr nahe zusammen: der rothe Körper schmolz bei 269° , der broncefarbene bei 265° . Auch werden die durch Umkrystallisiren aus Benzol erhaltenen Blättchen des Aethyläthers durch vier- bis fünf-maliges Umkrystallisiren aus Pyridin in die rothe Modification verwandelt.

Endlich ist zu erwähnen, dass der hochrothe, bei 308° schmelzende Methyläther direct aus Isorosindonjodmethylat gewonnen wird, wenn man dasselbe in methylalkoholischer Lösung mit Natronlauge versetzt, nach einigen Stunden die braunrothen Flocken abfiltrirt, mit Holzgeist auswäscht, dann mit Eisessig aufnimmt und die Lösung heiss mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt. Man erhält so hochrothe Nadeln, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigsäure den richtigen Schmelzpunkt besitzen.

Naphtosafranolmethyläther vom Schmp. 308° . Derselbe löst sich mit schöner, orangerother Farbe schwer in Alkohol oder Benzol, leicht in siedendem Pyridin, Anisol oder ähnlichen Lösungsmitteln. In concentrirter Schwefelsäure rothviolet, beim Verdünnen erst braun, dann gelb werdend und alsbald braungelbe Flocken abscheidend.

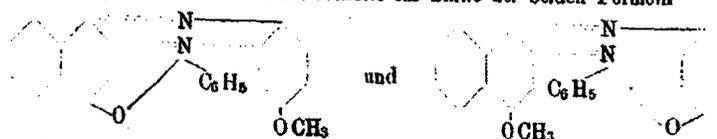
$C_{23}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 78.4, H 4.5, N 7.9.

Gef. » 78.0, » 4.9, » 7.9 (bei 140° getrocknet).

(Analyse von Hrn. A. Gutbier.)

Naphtosafranoläthyläther. Derselbe wurde gewonnen aus Isorosindonjodäthylat sowie aus Naphtosafranol durch Aethyliren.

¹⁾ Anm. Durch etwa zehmaliges Umkrystallisiren aus Pyridin wird die Verbindung in die rothe, bei 308° schmelzende Modification übergeführt (allerdings mit beträchtlichem Verlust), sodass hierdurch sowie durch das Verhalten des Aethyläthers eine Structurisomerie im Sinne der beiden Formeln

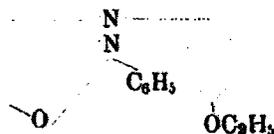


wenig wahrscheinlich ist.

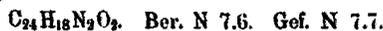
Das Isorosindonjodäthylat entsteht analog der Methylverbindung, indem man Isorosindon mit 5—6 Mol.-Gew. Jodäthyl einige Stunden unter Druck bei 100° erhitzt. Es bildet schöne, metallisch glänzende Prismen, die sich in verdünntem Alkohol mit brauner Farbe lösen.



Der daraus mit alkoholischer Natronlauge gewonnene Aethyläther:



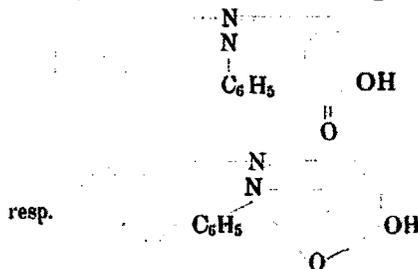
gab nach dem Trocknen bei 140° folgende Zahlen (von Hrn. Gutbier ausgeführt):



Die aus Naphtosafranin mit Kalihydrat und Jodäthyl gewonnene rothe Modification gab 8 pCt. Stickstoff (ebenfalls nach Gutbier).

Es wurde sodann noch festgestellt, dass auch das aus Naphtosaphenosafranin¹⁾ durch andauerndes Kochen mit alkoholischer Kalilauge gewonnene Naphtosafranin beim Methyliren den bei 308° schmelzenden Methyläther, sowie beim Aethyliren den bei 269° schmelzenden rothen Aethyläther giebt. Dadurch ist aber die Identität der auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Producte bewiesen.

Wir haben früher (Berichte 29, 2756) noch ein Oxyisosindon beschrieben, welches beim Erhitzen von Isorosindon mit stark concentrirtem, alkoholischem Kali entsteht. Wir haben aus der Analogie dieser Bildung mit der des Oxyaposafranons den Schluss gezogen, dass dem Oxyisosindon wohl die analoge Constitution:



zukomme. Für das Methylirungsproduct dieses Oxykörpers haben wir den Schmp. 274° gefunden. Nachdem sich nun gezeigt hatte, wie leicht Isorosinduline unter gleichen Umständen in Naphtosafranine übergehen, schien es erforderlich, das sogenannte Oxyisosindon nochmals mit dem Naphtosafranin zu vergleichen. Hierbei wurde

¹⁾ Kehrman und Schaposchnikoff, diese Berichte 30, 1566.

dann auch die Identität beider Substanzen erkannt. Wir fanden in dem Pyridin ein ausgezeichnetes Mittel für die Reindarstellung dieser schwer löslichen Safraninabkömmlinge. Das wie früher dargestellte Product (Berichte 29, 2756) wurde nochmals aus Pyridin umkrystallisirt und hieraus in schönen, grünschimmernden Nadelchen gewonnen. Seine Reactionen waren identisch mit denen des auf andere Weise gewonnenen Naphtosafranols. Der Methyläther wurde ebenfalls aus Pyridin krystallisirt (fünf- bis sechs-mal) und schmolz dann bei 308°.

Der in hochrothen Nadeln gewonnene Aethyläther zeigte genau den Schmelzpunkt des Naphtosafranoläthyläthers (269°).

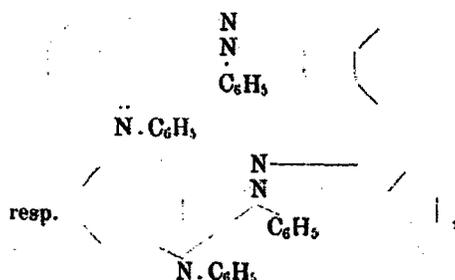
$C_{24}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 7.6. Gef. N 7.8.

In einer späteren Mittheilung soll das Anilidoisosindulin mit dem *N*-Phenylnaphtosafranin verglichen werden.

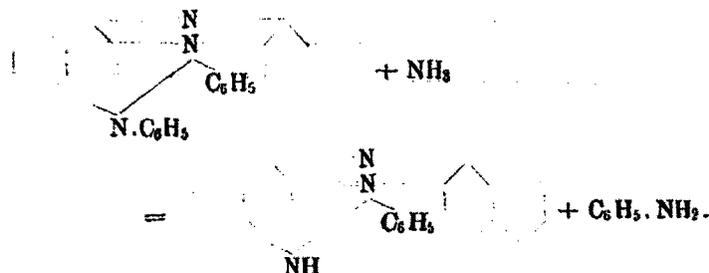
424. Otto Fischer und Eduard Hepp: Synthese einiger Naphtinduline.

(Eingegangen am 10. October.)

Zu den einfacheren Körpern dieser Reihe gehört das dem Phenylrosindulin entsprechende *N*-Phenylnaphtindulin,

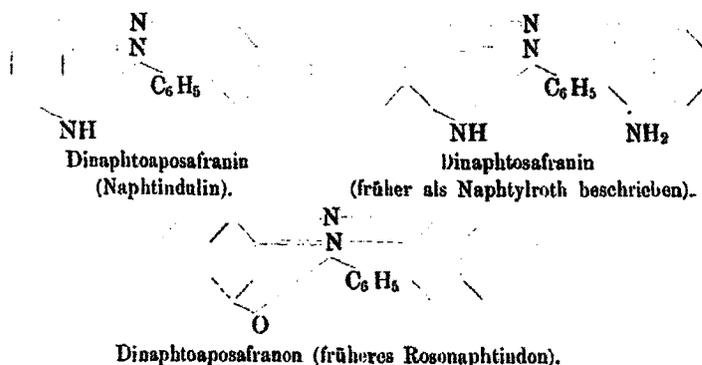


das wir früher sowohl aus salzsaurem α -Amidoazonaphtalin wie aus Benzolazo- α -dinaphtylamin resp. Nitroso- α -dinaphtylamin und Anilin gewonnen haben (Ann. d. Chem. 256, 248; 262, 240). Wir haben nun die Synthese dieses Farbstoffes sowie diejenige einiger anderer, noch nicht beschriebener Naphtinduline ausgeführt, indem wir Nitroso-phenyl- α -naphtylamin mit Alkyl- oder Alkyl- β -Naphtylamin condensirten. Diese Darstellungsmethode entspricht also vollständig derjenigen der Phenylisosinduline. Aus den phenylirten Derivaten werden die entsprechenden einfachsten Farbstoffe durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak und Salmiak unter Druck erhalten; so wird z. B. das Phenylnaphtindulin glatt in Naphtindulin übergeführt, indem Anilin abgespalten wird.



Noch leichter gelingt die Reaction beim Phenylrosindulin, das man nur mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak auf 100° zu erhitzen braucht, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Aehnliche Fälle von Massenwirkung haben wir bereits früher erwähnt (Ann. d. Chem. 272, 318). Neuerdings haben wir uns dieses bequemen Weges bedient, um das bisher unbekannte Anilidophenosafranin aus seinem bei der kurz dauernden Amidoazobenzolschmelze entstehenden Phenylderivat zu gewinnen. Dasselbe soll später beschrieben werden.

Bezüglich der Nomenclatur der Naphtinduline sei bemerkt, dass man dieselben auch als Dinaphtoaposafranine bezeichnen kann; hierdurch treten ihre Beziehungen zu den Naphtosafraninen verständlicher hervor.



Dinaphtophenylsafranin. 14 g salzsaures Nitrosophenyl- α -Naphtylamin und 10 g Phenyl- β -naphtylamin werden in 400 ccm Eisessig gelöst und einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung färbt sich rasch fuchsinfarbig. Beim Erkalten scheidet sich ziemlich viel Harz ab, von dem man abgiesst. Setzt man nun Wasser hinzu, so scheidet sich ein dunkelvioletter, flockiger Niederschlag ab, dem man das salzsaure Salz der Farbbase mit 50-procentigem Alkohol entzieht. Jedoch bleibt viel Farbstoff in der Mutterlauge des violetten Niederschlages. Man gewinnt ihn, indem man concentrirte Salz-

säure zusetzt, worauf sich nach längerem Stehen das salzsaure Phenyl-dinaphtoaposafranin in bronceglänzenden Kryställchen abscheidet. Dasselbe löst sich schwer mit violetter Farbe in heissem Wasser. Die Base wurde daraus durch Fällen der verdünnten, alkoholischen Lösung mit Ammoniak als dunkelviolettes Pulver gewonnen. Sie krystallisirt aus heissem Benzol oder Xylol in bronceglänzenden, tief dunkelvioletten Blättchen vom Schmelzpunkt 256°. Aus siedendem Pyridin wurden schöne, mattgoldglänzende, voluminöse Nadeln gewonnen, welche etwas höher (268°) schmelzen.

$C_{23}H_{21}N_3$. Ber. C 85.9, H 4.7, N 9.4.

Gef. » 85.8, » 4.9, » 9.3 (bei 140° getrocknet).

Die Substanz ist somit identisch mit dem früher aus salzsaurem α -Amidoazonaphthalin resp. Benzolazo- α -dinaphtylamin mit Anilin gewonnenen Product. (Ann. d. Chem. 256, 248; 262, 240.)

Es wurde dies auch durch Spaltung der Base in Anilin und das bei 295° schmelzende Rosonaphtindon bestätigt.

$C_{26}H_{16}N_2O$. Ber. N 7.5. Gef. N 8.0.

Interessant war die Entphenylierung dieses Phenyl-dinaphtoaposafranins mit Salmiak und alkoholischem Ammoniak. Erhitzte man die salzsaure Phenylverbindung mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak und 15–20 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak einige Stunden unter Druck bei 130–140°, so wurde Anilin abgespalten und in der hellrothen Lösung war das salzsaure Salz des Naphtindulins (Dinaphtoaposafranins) enthalten. Die daraus mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Base wurde wie früher (Ann. d. Chem. 272, 332) in grünglänzenden, fast schwarzen Spiessen vom Schmp. 245–250° gewonnen.

ms-Aethyldinaphtophenylaposafranin. Dasselbe wird in ähnlicher Weise dargestellt wie die Phenylverbindung. Man erhitzt 14 g salzsaures Nitrosophenyl- α -naphtylamin, 10 g Aethyl- β -naphtylamin und 300 ccm Eisessig auf dem Wasserbade. Die Lösung färbt sich zunächst braun, dann roth. Man versetzt nach einigen Stunden mit dem doppelten Volumen Wasser, kocht mit Wasserdampf auf und filtrirt die fuchsinrothe Brühe vom Harz ab. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung entweder durch Kochsalz oder durch Zusatz von concentrirter Salzsäure ausgefällt. Es bildet grünschimmernde Nadelchen, die sich in kaltem Wasser wenig, reichlich in siedendem lösen.

$C_{28}H_{21}N_3.HCl$. Ber. Cl 8.1, N 9.6.

Gef. » 7.5, » 9.8 (bei 110° getrocknet).

Die aus der alkoholischen Lösung des Salzes mit Ammoniak und Wasser gewonnene Base bildet ein dunkelviolettes Pulver; aus Pyridin krystallisirt sie in schönen, fast schwarzen, metallglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 254–255°. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol,

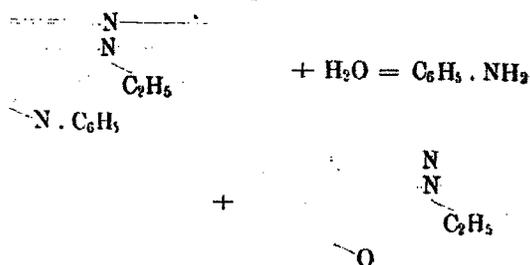
leichter in Benzol. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich blau mit grünlichem Stich, in concentrirter Salzsäure violett.

$C_{23}H_{21}N_3$. Ber. N 10.5. Gef. N 10.4.

Spaltung mit concentrirter Salzsäure. Die Base wurde mit 5 Theilen Eisessig und 10 Theilen concentrirter Salzsäure 4—5 Stunden unter Druck auf 210° erhitzt. Die vordem violette Lösung war nun orangefarben, und in der Röhre hatte sich der grösste Theil des neuen Indons als salzsaures Salz in Form von schönen, rothen, concentrisch gruppirten Krystallen abgeschieden. Das Salz löst sich wenig in Wasser und wird durch Erwärmen damit nach und nach dissociirt. Die alkoholische Lösung ist roth und wird durch Zusatz von concentrirter Salzsäure gelb.

Die Base löst sich ziemlich leicht in Alkohol mit rosenrother Farbe und prächtiger feuerrother Fluorescenz. Sie krystallisirt in schönen, goldglänzenden, lebhaft in der Flüssigkeit flimmernden Nadelchen, wenn man die alkoholische Lösung mit heissem Wasser versetzt und langsam erkalten lässt. Beim Trocknen im Xylolbade verliert sie den Glanz und bildet dann ein bordeauxrothes Pulver:

Das Indon bildet sich in folgender Weise:



ms-Aethyldinaphthoaposafranon.

$C_{27}H_{16}N_2O$. Gef. N 9.0. Ber. N 8.6.

Schmelzpunkt 247° . In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz dichroitisch; die blaue Lösung lässt rothes Licht durch. Beim mässigen Verdünnen mit Wasser wird die Lösung zunächst roth und fluorescirt grün, beim stärkeren Verdünnen das Indon in rothgelben Flocken abscheidend.

ms-Aethyldinaphthoaposafranin,



Dasselbe wurde aus der oben beschriebenen Phenylverbindung durch mehrstündiges Erhitzen mit 1 Theil Salmiak und 20 Theilen

alkoholischem Ammoniak bei 120–130° unter Druck erhalten. Seine Salze lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol. Die Lösungen, besonders die alkoholischen, fluoresciren schön feurigroth. Setzt man zu diesen Lösungen concentrirte Salzsäure, so verschwindet die Fluorescenz und die Lösung wird röthlichgelb.

Das salzsaure Salz wurde aus verdünntem Alkohol in grünlich-schimmernden Prismen gewonnen.

$C_{22}H_{18}N_3Cl$. Ber. Cl 9.8. Gef. Cl 9.5 (bei 130° getrocknet).

Das Nitrat ist schwerer löslich, als das salzsaure Salz; es fällt aus der Lösung des letzteren in verdünntem Alkohol auf Zusatz von Salpeterlösung zunächst amorph, geht nach und nach in den krystallinischen Zustand über und bildet aus Alkohol concentrirch gruppirte, zarte, rothe Nadeln.

$C_{22}H_{18}N_4O_3$. Ber. C 68.4, H 4.6, N 14.5.

Gef. » 68.1, » 4.7, » 14.9.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Farbbase rothstichig blau, beim Verdünnen mit Wasser zunächst gelbgrün, dann roth werdend.

Wir gedenken auf diese Reaction zurückzukommen.

Erlangen und Höchst a. M.

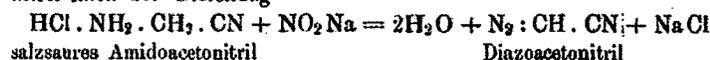
425. Th. Curtius: Diazoacetonitril, $N_2 : CH . CN$.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

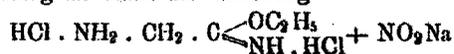
(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. R. Stelzner.)

Durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Methylenamidoacetonitril¹⁾ entstehen je nach den Versuchsbedingungen salzsaures Amidoacetonitril, $HCl . NH_2 . CH_2 . CN$, oder salzsaurer Glycinimidoäther, $HCl . NH_2 . CH_2 . C \begin{matrix} \swarrow OC_2H_5 \\ \searrow NH . HCl \end{matrix}$

Salzsaures Amidoacetonitril giebt beim Versetzen mit Natriumnitrit nach der Gleichung



Diazoacetonitril; salzsaurer Glycinimidoäther geht bei derselben Behandlung im Sinne der Gleichung



salzsaurer Glycinimidoäther



Diazoessigester

in Diazoessigester über.

¹⁾ Diese Berichte 27, 59.

Das Nitril der Diazoessigsäure ist wie deren Ester oder Amid existenzfähig und verdient deshalb als erster Repräsentant der Diazonitrile der Fettreihe einiges Interesse.

Diazoacetonitril bildet ein unter vermindertem Druck unzersetztes, orangefarbenes Öl, welches alle charakteristischen Reactionen eines Diazomethanderivates zeigt. Mehr als Diazoessigester ist Diazoacetonitril gegen Oxydationsmittel empfindlich.

Experimentelles.

Salzsaures Amidoacetonitril, $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$.

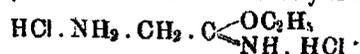
30 g fein gepulvertes Methylenamidoacetonitril (1 Mol.) werden mit etwas mehr als der einem Molekül Chlorwasserstoff entsprechenden Menge alkoholischer Normal-Salzsäure übergossen. Die Substanz wird durch heftiges Umschütteln möglichst schnell in Lösung gebracht, damit die Ausscheidung des salzsauren Amidoacetonitrils nicht eher beginnt, als alles Methylenamidoacetonitril gelöst ist. Man filtrirt nach 3 Stunden das auskrystallisirte salzsaure Amidoacetonitril ab, wäscht mit Alkohol und Aether und trocknet auf Thon im Vacuum-exsiccator. Durch Zusatz von Aether kann man aus dem Filtrat noch beträchtliche Mengen des Salzes ausfällen. Man gewinnt 85–88 pCt. analysenreines Salz.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 38.29, N 30.33.

Gef. » 37.98, » 30.24.

Das Salz beginnt sich bei etwa 135° allmählich röthlich zu färben, wird bei 155° rothbraun und schmilzt bei 165° unter Schwärzung und Zersetzung.

Glycinimidoäther bichlorhydrat,



Behandelt man Methylenamidoacetonitril mit gesättigter alkoholischer Salzsäure, so löst sich die Substanz ebenfalls auf; es scheidet sich ebenfalls ein krystallinischer, feiner Niederschlag ab, der wie oben angegeben, behandelt wird. Dieser Körper ist aber zum grossen Theil das Bichlorhydrat des Glycinimidoäthers, vermischt mit salzsaurem Amidoacetonitril und salzsaurem Glycinester. Da aus diesem Gemisch das Chlorhydrat des Imidoäthers nur schwierig rein erhalten werden kann, verfährt man zur Darstellung dieses Körpers besser in der Art, dass man vom salzsauren Amidoacetonitril ausgeht. 2 g salzsaures Amidoacetonitril werden mit wenig absolutem Alkohol fein verrieben und mit 50 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten alkoholischen Salzsäure (etwa 10-fach normal) unter Kühlung versetzt. Sobald die Ausscheidung des Imidoäthers beginnt, filtrirt man schnell von der ziemlich erheblichen Menge unveränderten salzsauren Amidoacetonitrils ab.

Das Filtrat scheidet im Verlaufe einiger Stunden schneeweisse, flimmernde Blättchen aus, welche filtrirt, mit Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator über Kali getrocknet werden. Ausbeute: 1.7 g = 45 pCt. der Theorie.

$\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$.

Ber. C 25.98, H 5.44, N 30.33, Cl 38.29.

$\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{HCl}) \text{OC}_2\text{H}_5$. » » 27.42, » 6.90, » 16.04, » 40.50.

Gef. » 26.38, » 7.03, » 16.43, » 40.72, 40.65.

Dieses Salz hat die angegebene Constitution. Wäre dasselbe als salzsaures Amidoacetonitril + Alkohol = $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ aufzufassen, so würde nur ein Molekül Salzsäure mit der Base verbunden sein können. Das Salz enthält aber zwei Moleküle Salzsäure und liefert beim Diazotiren kein Diazonitril.

Glycinimidoätherbichlorhydrat ist zerfliesslich, aber in geringerem Maasse, als salzsaures Amidoacetonitril; es löst sich in kaltem Wasser unter Erwärmung, ist ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und fällt auf Aetherzusatz wieder aus. Glycinimidoätherbichlorhydrat wird bei etwa 165° gelbgrau und schmilzt, je nach der Erwärmungsgeschwindigkeit, zwischen 170° und 183° unter Gasentwicklung.

Diazoacetonitril, $\text{N}_2 : \text{CH} \cdot \text{CN}$.

Diazoacetonitril kann aus salzsaurem Amidoacetonitril nach demselben Verfahren dargestellt werden, wie Diazoessigester aus salzsaurem Glycinester¹⁾. Zur Vermeidung von Gasentwicklung muss die Temperatur der Flüssigkeit möglichst tief gehalten werden. Die wässrige Lösung färbt sich nach mehreren Stunden dunkelbraun, bleibt aber vollkommen klar. Die Reaction verläuft äusserst langsam, meist dauert sie mehrere Tage. Zusatz geringer Mengen verdünnter Schwefelsäure, wie bei der Darstellung des Diazoessigesters, beschleunigt zwar sehr den Verlauf der Reaction, das so dargestellte Diazoacetonitril enthält aber 10–16 pCt. zu wenig Diazostickstoff. Die ätherische Lösung wird mit Soda und Wasser gereinigt, über Chlorcalcium getrocknet und bei vermindertem Druck destillirt. Im Destillationsgefäss hinterbleibt wenig zäher, dunkelbrauner, schwach nach Blausäure riechender Rückstand. Die Ausbeute ist schlecht, da Diazoacetonitril sehr unbeständig, in Wasser ziemlich löslich und mit Aetherdämpfen viel flüchtiger ist, als Diazoessigester. Da Diazoacetonitril in Berührung mit Kupferoxyd bei Zimmertemperatur ausserordentlich heftig explodirt, konnte nur der Diazostickstoff auf nassem Wege bestimmt werden²⁾.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$. Ber. N₂ 41.8. Gef. N₂ 38.5; 38.5.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 401.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 417.

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung ermittelt.

$C_2H_3N_3$ Ber. 67. Gef. 67.6, 70.0.

Diazoacetonitril ist eine orangegelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich in Wasser leichter löst als Diazoessigester; frisch bereitet, besitzt es einen angenehmen, an Acetonitril erinnernden Geruch, der jedoch nach einigen Augenblicken Nasen- und Augen-Schleimhäute unangenehm reizt. Siedepunkt 46.5° bei 14—15 mm (Badtemperatur 61°); erstarrt nicht bei -18° .

Diazoacetonitril ist viel unbeständiger als Diazoessigester; in Berührung mit Luft beginnt es schon nach 3—4 Stunden sich zu bräunen, zeigt jedoch noch nach mehreren Tagen fast genau denselben Diazostickstoffgehalt, wie unmittelbar nach der Darstellung; schliesslich verharzt es unter schwacher Blausäureentwicklung; die hierbei sich entwickelnden Dämpfe greifen Kork an. Mässig concentrirte, wasserfreie, ätherische Lösungen sind wochenlang haltbar. Tropft man die Substanz auf fein gepulvertes Kupferoxyd, so tritt nach einigen Minuten eine beispiellos heftige Explosion ein. Als die Verbindung zufällig mit Seide in Berührung kam, entzündete sich die letztere. Angezündet verbrennt Diazoacetonitril momentan mit grosser leuchtender Flamme und hinterlässt einen geringen braunen Rückstand. Aehnlich wie Diazoessigester bildet es ein explosives Quecksilbersalz und wird durch verdünnte Säuren, gasförmigen Chlorwasserstoff und Jod unter lebhafter Stickstoffentwicklung zersetzt. Beim Erwärmen mit concentrirter Natronlauge entsteht eine tiefbraune Lösung.

Diazoessigester aus salzsaurem Glycinimidoäther.

Das salzsaure Salz wird vorsichtig ohne Schwefelsäurezusatz wie salzsaurer Glycinester mit Natriumnitrit behandelt. Es entsteht keine Spur des Diazonitrils, sondern reiner Diazoessigester mit allen charakteristischen Eigenschaften. Die Ausbeute ist befriedigend. Der erhaltene Diazoessigester wurde in das charakteristische Dijodacetamid¹⁾ übergeführt.

Für die Ausführung der beschriebenen Versuche spreche ich Hrn. Dr. Mohr auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 434.

426. Th. Curtius und E. Mohr: Ueberführung von Nicotinsäure in β -Amidopyridin.

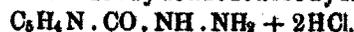
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Steilzner.)

Nicotinsäurehydrazid, $C_5H_4N.CO.NH.NH_2$.

Aequimolekulare Mengen Nicotinsäureester und Hydrazinhydrat werden unter Umschütteln gelinde erwärmt (2—5 Minuten), bis die anfangs sich nicht mischenden Flüssigkeiten plötzlich eine klare Lösung bilden. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Letzterer bildet nach dem Absaugen und Auswaschen Nadeln, welche aus wenig verdünntem Alkohol oder viel Benzol umkrystallisirt werden; Ausbeute quantitativ. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol. Schmp. 158—159°. Reducirt in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur Fehling'sche Lösung.

$C_5H_7N_3O$. Ber. C 52.50, H 5.14, N 30.70.
Gef. » 52.83, 52.92, » 5.28, 5.14, » 31.13, 30.59.

Nicotinsäurehydrazidchlorhydrat,



Nicotinsäurehydrazid wird in möglichst wenig eiskaltem Wasser gelöst und mit 2 Mol.-Gew. rauchender, alkoholischer Salzsäure unter Abkühlung versetzt; aus der Lösung wird das Salz durch Zusatz von Aether in schneeweissen, verfilzten Nadelchen gefällt. Schmp. 227°; Ausbeute über 90 pCt. der Theorie.

$C_5H_9N_3OCl_2$. Ber. Cl 33.75. Gef. Cl 33.08.

Benzalnicotinsäurehydrazid, $C_5H_4N.CO.NH.N:OH.C_6H_5$.

Nicotinsäurehydrazid wird in kaltem Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd durchgeschüttelt; der weisse Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Schmp. 149—152°.

$C_{13}H_{11}N_3O$. Ber. C 69.28, H 4.92, N 18.70.
Gef. » 69.41, » 4.89, » 18.49.

Nicotinsäureazid, $C_5H_4N.CO.N_3$.

Zu einer Lösung von Nicotinsäurehydrazidchlorhydrat in wenig Wasser lässt man unter Umrühren und guter Kühlung langsam eine eiskalte, wässrige Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit fließen; man äthert die wässrige Lösung mehrere Male aus, schüttelt den Gesamtauszug mit Sodalösung bis zur bleibenden alkalischen Reaction, wäscht mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Azid als eine weisse, stechend riechende Krystallmasse, die bei 47—48° schmilzt. Auf dem Platinblech über freier Flamme erhitzt, schmilzt es unter starker Gasentwicklung und verbrennt schliesslich mit lauger, helleuchtender Flamme ohne Knall.

β -Pyridylurethan, $C_5H_4N \cdot NH \cdot CO_2C_7H_5$.

Die über Chlorcalcium getrocknete ätherische Nicotinsäureazid-lösung wird mit reichlich absolutem Alkohol gemischt und am Rückflusskühler gekocht, bis kein Stickstoff mehr entweicht; nach dem Abdestilliren der Lösungsmittel erstarrt der Rückstand in sternförmig oder kugelig verwachsenen Nadelbüscheln, welche aus Ligroin umkrystallisirt werden. β -Pyridylurethan ist leicht löslich in heissem und kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Wasser; aus Ligroin krystallisirt es in Büscheln von langen, äusserst dünnen Nadeln. Es ist schwer löslich in kalter, verdünnter Natronlauge, leicht löslich in kalter, verdünnter Salzsäure. Schmp. 86—87°.

$C_8H_{10}N_2O_2$. Ber. C 57.78, H 6.06, N 16.90.
Gef. » 57.76, » 5.32, » 17.62, 17.50, 17.56.

Di- β -pyridylharnstoff, $(C_5H_4N \cdot NH)_2CO$.

Nicotinsäureazid wird unter Umschütteln in heisses Wasser eingetragen und erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Nach dem Erkalten krystallisirt der Harnstoff in Büscheln von langen, äusserst dünnen Nadeln aus. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser; leicht löslich in kaltem und siedendem absolutem Alkohol; krystallisirt aus der verdunstenden alkoholischen Lösung in Drusen von kurzen, dicken, vierseitigen, meist schief abgeschnittenen Prismen; schwer löslich in kaltem und siedendem Aether und Benzol; leicht löslich in kalter, verdünnter Salzsäure und in kaltem Eisessig; aus der sauren Lösung fällbar durch Natronlauge und Ammoniak in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln. Schmp. 217° unter Bräunung und Gasentwicklung.

$C_{11}H_{10}N_4O$. Ber. N 26.21. Gef. N 26.49.

 β -Amidopyridinchlorhydrat, $C_5H_4N \cdot NH_2 + 2HCl$.

β -Pyridylurethan wird mit rauchender Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Di- β -pyridylharnstoff wird mit rauchender Salzsäure im Einschmelzrohr auf 125° erhitzt. Die farblosen Flüssigkeiten werden im Vacuum zur Trockne eingedampft; das Salz ist sofort rein. Der Körper zeigt die schon früher beschriebenen Eigenschaften¹⁾; der Schmelzpunkt wurde bei 173.5—174.5° gefunden.

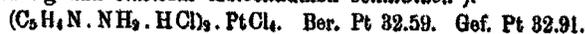
Platindoppelsalze des β -Amidopyridins,

$(C_5H_4N \cdot NH_2 + HCl)_2 \cdot PtCl_4$ und $(C_5H_4N \cdot NH_2 + 2HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

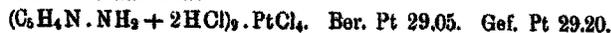
Salzsaures β -Amidopyridin wird in schwach salzsaurer Lösung mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Der gelbe Niederschlag wird aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt; compacte orange-

¹⁾ Pollak, Monatsh. f. Chem. 16, 56.

röthe Prismen oder Tafeln von anscheinend monoklinem Habitus, welche bei etwa 210° sich zu bräunen begannen und bei 223° unter Schwärzung und starkem Aufschäumen schmolzen¹⁾.



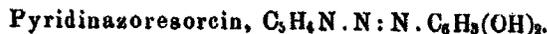
Dieses Salz verliert beim Liegen an der Luft oder im Vacuum-exsiccator Chlorwasserstoff. Krystallisirt man es jedoch aus rauchender Salzsäure um, so erhält man ein Salz, welches 2 Moleküle Chlorwasserstoff mehr enthält als das bei 223° schmelzende. Gelbe, schiefwinkelige Tafeln, welche erst bei 239° unter Schwärzung und starkem Aufschäumen schmelzen.



427. E. Mohr: Ueber β -Diazopyridin und β -Diazoamidopyridin.

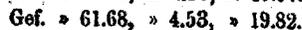
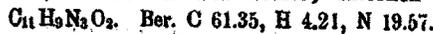
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)



Salzsaures β -Amidopyridin lässt sich in ganz normaler Weise in die Diazochloridlösung überführen; dieselbe wurde in alkalischer Lösung mit Resorcin gekuppelt; aus der rothbraunen Flüssigkeit wurde der Farbstoff durch Kohlensäure gefällt, in Ammoniakwasser gelöst, durch Kohlensäure wieder gefällt und aus 25-procentiger Essigsäure umkrystallisirt.

Pyridinazoresorcin bildet braune, durchsichtige, schiefwinkelige Tafeln oder Prismen mit deutlich violettem Reflex, welche bei 190° dunkler werden und bei etwa 218° unter Schwärzung und starkem Aufschäumen schmelzen. Pyridinazoresorcin löst sich in verdünnter, kalter Salzsäure mit gelb- bis oliv-brauner Farbe, in kalter, verdünnter Natronlauge oder Ammoniak mit dunkelrothbrauner Farbe. Ueberschüssige kalte Essigsäure fällt den Farbstoff aus der alkalischen Lösung als gelbes Pulver, welches in Alkohol leicht löslich, schwerlöslich in Benzol, Chloroform und Aether, unlöslich in Wasser ist.



Wolle und Seide werden im sauren und alkalischen Bade schön goldig gelbbraun gefärbt.



2 Mol.-Gew. salzsaures β -Amidopyridin werden in verdünnter, gut gekühlter Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und dann mit Natriumacetatlösung versetzt, so lange noch ein gelbbrauner Niederschlag aus-

¹⁾ Pollak, Monatsh. f. Chem. 16, 56.

fällt. Letzterer wird abfiltrirt, gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt. Hellgelbe, äusserst dünne Nadeln oder drusenförmig verwachsene Prismen mit violettem Reflex. Schmelzpunkt 173—174° unter Gasentwicklung.

Diazoamidopyridin ist löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Aether und Ligroin; entwickelt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nur träge Stickstoff.

$C_{10}H_9N_3$. Ber. N 35.23.

Gef. » 35.07.

Bei mehrstündigem Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin (2 Stunden auf 40°, dann 2 Stunden auf 60°, dann 2 Stunden auf 90°) scheint vorwiegend Amidoazobenzol zu entstehen.

Benzal- β -Pyridylhydrazin, $C_5H_4N.NH.N:CH.C_6H_5$.

Diazopyridinlösungen scheinen auch bei guter Kühlung während der Reduction durch Zinnchlorür und Salzsäure zersetzt zu werden; glatter scheint die Reduction der mittels Natriumsulfit zunächst bereiteten Diazosulfosäure durch Zinkstaub und Eisessig zu verlaufen. Die so gewonnene Lösung von salzsaurem Pyridylhydrazin wurde mit Benzaldehyd unter Zusatz von Natriumacetat ausgeschüttelt. Die flockig ausgefallene Benzalverbindung wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, konnte jedoch wegen Substanzmangel noch nicht vollständig analysirt werden. Benzal- β -Pyridylhydrazin bildet terracottabris fleisch-farbene, pyramidenartig oder sternförmig verwachsene Nadeln vom Schmelzpunkt 163—164°.

$C_{11}H_{11}N_3$. Ber. N 21.36.

Gef. » 20.71.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

428. W. Marckwald: Ueber Hydrazine und Azoverbindungen in der Pyridinreihe.

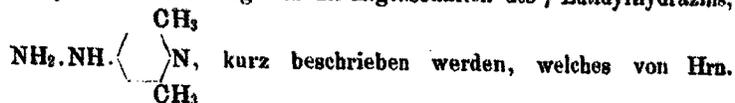
[Vorläufige Mittheilung aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]
(Eingegangen am 14. October; vorgetragen in der Sitzung vom 25. April.)

Durch frühere Untersuchungen¹⁾ in der Pyridinreihe hatte ich die ersten einfachen Amidopyridine kennen gelehrt, und es ist im Anschluss hieran auch die Einführung der Nitrogruppe in den Pyridinring gelungen. Dagegen hatte das Studium der Amidopyridine gezeigt, dass die Amidogruppe in der α - und γ -Stellung des Pyridins der Diazotirung insofern unzugänglich ist, als die Diazoverbindungen schon im Entstehungszustande weitere Umwandlungen erleiden. Nur die β -Amidopyridine sind zur Bildung von Diazoverbindungen befähigt.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2187; 27, 1317.

Durch diese Beobachtungen schien der in der aromatischen Reihe übliche Weg zur Gewinnung von Hydrazinen und Azoverbindungen in der Pyridinreihe, wenigstens für α - und γ -Verbindungen, verschlossen. Es stand zu erwarten, dass man zu Hydrazinen des Pyridins durch eine ähnliche Umsetzung der α - oder γ -Chlorpyridine mit Hydrazin gelangen würde, wie aus ihnen mit Hilfe von Ammoniak die Amidopyridine entstehen. Der Versuch hat nun gezeigt, dass sich diese Umsetzung sowohl in der Pyridin-, wie in der Chinolinreihe überraschend leicht vollzieht. Während Ammoniak auf α - oder γ -Chlor-Pyridine oder -Chinoline im Allgemeinen erst oberhalb 200° einwirkt, setzt sich Hydrazin mit diesen Körpern schon bei 150° in einigen Stunden quantitativ um.

Da die Einzelheiten dieser Untersuchungen aus äusseren Gründen erst später veröffentlicht werden können, so mögen hier nur als Beispiel die Darstellung und die Eigenschaften des γ -Lutidylhydrazins,



W. Iffland auf meine Veranlassung untersucht worden ist. γ -Chlor- $\alpha\alpha'$ -lutidin wird mit der dreifachen Menge Hydrazinhydrat zwei Stunden lang auf ca. 150° erhitzt, wobei es in Lösung geht. Aus dem Reactionsproduct wird das überschüssige Hydrazinhydrat im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt, worauf eine weisse Krystallmasse hinterbleibt, welche aus einem Gemenge von salzsaurem Hydrazin und salzsaurem Lutidylhydrazin besteht. Die Salzmasse wird mit Alkohol angerieben, abgesogen, in Wasser gelöst und mit starker Alkalilauge versetzt. Alsbald scheidet sich das Lutidylhydrazin in weissen Krystallen aus. Es ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem, sowie in Alkohol leicht, in Aether, Ligroin und kaltem Benzol schwer, in heissem Benzol leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel wurde es zur Analyse umkrystallisirt und schmolz dann bei 115—116°.

0.1749 g Sbst.: 0.3946 g CO₂, 0.1322 g H₂O.

0.1354 g Sbst.: 36.0 ccm N (22°, 770 mm).

C₇H₁₁N₃. Ber. C 61.3, H 8.0, N 30.6.

Gef. » 61.5, » 8.0, » 30.7.

Ebenso wie Hydrazin setzt sich nun auch Phenylhydrazin mit dem γ -Chlorlutidin unter Bildung einer Hydrazoverbindung um, welche sich weiter zur Azoverbindung oxydiren lässt. Durch analoge Reactionen gelingt es, auch zwei Pyridinringe durch die Azogruppe zu verketten.

Berlin, den 12. October 1898.

429. Richard Willstätter: Abbau des Egonins
zum Suberon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie
der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. October.)

Zur Geschichte des Nachweises des Kohlenstoffsieben-
ringes in den Alkaloiden der Tropingruppe und deren
stickstofffreien Spaltungsproducten.

Durch Spaltung der Jodmethylate von Egonin und Anhydro-
egonin hat A. Einhorn¹⁾ in Gemeinschaft mit Y. Tahara, A.
Friedländer und R. Willstätter drei Carbonsäuren von der em-
pirischen Formel $C_8H_8O_2$ dargestellt, die als *p*-Methylendiohydro-
benzoësäuren, in neuerer Zeit als Tropilidencarbonsäuren²⁾ bezeichnet
wurden; ein ähnliches, aber um zwei Wasserstoffatome reicheres
Abbauprodukt, die Hydrotropilidencarbonsäure³⁾, habe ich im vorigen
Jahre durch erschöpfende Methylierung von Hydroegonidin gewonnen.
Die Natur dieser Spaltungssäuren ist im Laufe dieses Jahres aufge-
klärt worden; dabei traten dieselben in einen intimen Zusammenhang
mit den Isophenyllessigsäuren, welche E. Buchner⁴⁾ als Umwandlungs-
producte der von ihm und Th. Curtius⁵⁾ bei der Einwirkung von
Diazoesigester auf Benzol erhaltenen Pseudophenyllessigsäure aufge-
funden hat. Die letzten Abhandlungen von E. Buchner⁶⁾, Buchner
und A. Jacobi, Buchner und F. Lingg, veranlassen mich dazu,
einen kurzen Rückblick auf die Ermittlung des Cycloheptanringes in
den Alkaloiden Atropin und Cocain und in ihren stickstofffreien Ab-
bauprodukten zu veröffentlichen.

Die ersten Bemerkungen über die Aehnlichkeit zwischen den
p-Methylendiohydrobenzoësäuren und den isomeren Säuren Buchner's
und über die Analogie in dem Verhalten bei der Reduction äusserte
ich in der Discussion nach dem Vortrag E. Buchner's »Ueber
Pseudophenyllessigester« auf der Frankfurter Naturforscherversamm-
lung (1896). Hierauf folgte erst im März dieses Jahres in einer
Mittheilung von E. Buchner und A. Jacobi⁷⁾ »Ueber Derivate des

¹⁾ Diese Berichte 26, 324 und 1482; diese Berichte 27, 2823 und Ann.
d. Chem. 280, 96.

²⁾ cfr. R. Willstätter, diese Berichte 31, 1546.

³⁾ R. Willstätter, diese Berichte 30, 702.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 106; 30, 632. E. Buchner und F. Lingg, diese
Berichte 31, 402 und 2247. Siehe auch Verhandlungen d. Gesellsch. d. Na-
turforscher u. Aerzte 1896, II, 85.

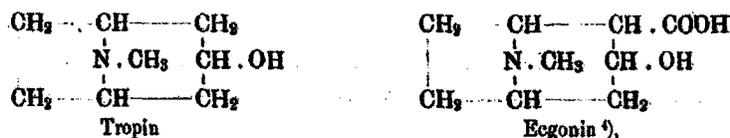
⁵⁾ Diese Berichte 18, 2377.

⁶⁾ Diese Berichte 31, 2004, 2241, 2247.

⁷⁾ Diese Berichte 31, 399.

Cycloheptans eine Notiz, welche auf die grosse Aehnlichkeit der von Einhorn und mir¹⁾ durch Reduction von *p*-Methyldihydrobenzoesäure dargestellten sogen. *N*-Aethylcyclopentencarbonsäure mit der *N*-Suberencarbonsäure von A. Spiegel²⁾ hinweist; die genannten Autoren kommen aber auf Grund einer Schmelzpunktdifferenz bei den Amidem zu dem Schluss, dass die Säuren doch nicht identisch zu sein scheinen, wie ja auch Einhorn und ich die Säuren für verschieden gehalten hatten. Da wir übrigens in unserer Untersuchung über die *p*-Methyldihydrobenzoesäure genöthigt waren, in dieser Substanz und in ihren Reductionsproducten verschiedenartig constituirte Verbindungen anzunehmen, so hätte sich auch aus der Identität der angeführten Säuren keine positive Folgerung hinsichtlich der Constitution des Ausgangsmaterials ergeben können.

Einige Monate nach dem Erscheinen der citirten Mittheilung von Buchner und Jacobi habe ich eine Arbeit³⁾ »Ueber die Constitution der Spaltungsproducte von Atropin und Cocaïn« veröffentlicht, worin ich durch den stufenweisen Abbau der bei der Oxydation von Tropin und von Egonin entstehenden Tropinsäure zur normalen Pimelinsäure den Nachweis führte, dass die Alkaloide der Tropin- und Egonin-Gruppe die unverzweigte Kette dieser aliphatischen Dicarbonsäure in Form des Kohlenstoffsebenringes enthalten und dass diesen Pflanzenbasen ein cyclisches System eigenthümlich ist, welches die Combination von *N*-Methylpyrrolidin und *N*-Methylpiperidin aufweist. Aus dieser neuen Constitutionsauffassung, die in nachstehenden Structurformeln für Tropin und Egonin Ausdruck gefunden hat:



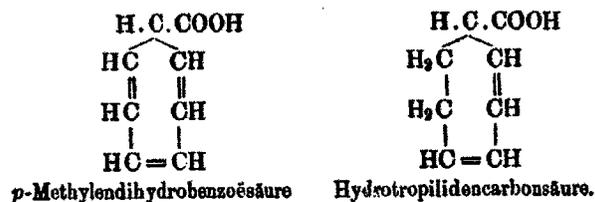
leitete ich den nothwendigen Schluss ab, dass in zahlreichen, auf glatten Wegen entstehenden Abbauproducten dieser Alkaloide ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Ketone und Carbonsäuren des Cycloheptans vorliegen, dass z. B. Tropiliden und Hydrotropiliden: Cycloheptatrien und Cycloheptadien, Hydrotropilidencarbonsäure: Cyclohepta-

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 186. ²⁾ Ann. d. Chem. 211, 119.

³⁾ Diese Berichte 31, 1534.

⁴⁾ Die in dieser Formel des Egonins angenommene Stellung von Carboxyl und Hydroxyl wurde durch eine gemeinschaftlich mit Hrn. Wilhelm Müller ausgeführte Untersuchung ermittelt, welche demnächst veröffentlicht werden soll.

diäncarbonensäure und die *p*-Methylenhydrobenzoësäuren: Cycloheptatriäncarbonensäuren sind, entsprechend den Formeln:



Da somit der Annahme einer isolirten oder einer brückenartig gebundenen Methylengruppe in der *p*-Methylenhydrobenzoësäure alle Voraussetzungen entzogen waren, wurde auch die früher von Einhorn und mir gegebene Interpretation ihrer Reductionsproducte hin-fällig: ich sprach nun die naheliegende Folgerung aus, dass auch diese Hydrosäuren (>Aethylcyclopentancarbonensäuren<) den Kohlenstoff-siebenring enthalten.

Endlich machte ich gleichzeitig darauf aufmerksam, dass eine von Buchner als β -Isophenyllessigsäure beschriebene Substanz über-raschend ähnlich und vermuthlich identisch sei mit der schon früher eingehend untersuchten Spaltungssäure des Ecgonins.

Um für diese Anschauungen eine endgültige Bestätigung zu er-bringen, schien es mir erforderlich, den Cycloheptanring aus einem der angeführten Alkaloide auf möglichst glatte Weise herauszuschälen und in einen ganz genau bekannten Abkömmling überzuführen: dieses Ziel habe ich erreicht durch den Abbau des Ecgonins zum Suberon, und eine Mittheilung darüber in einem Vortrag >Ueber die Constitution des Ecgonins< auf der Naturforscherversammlung zu Düsseldorf (Sept. 1898) veröffentlicht ¹⁾. Durch diesen Abbau war ein directer Beweis für die Structur des Tropanmoleküls und für die Constitution der ungesättigten Spaltungssäuren des Ecgonins gegeben.

Fast zu derselben Zeit erschienen in dem Ferienheft der >Ber-ichte< drei Abhandlungen von E. Buchner ²⁾, zum Theil gemeinsam mit A. Jacobi und F. Lingg, über Derivate des Cycloheptans, über Pseudophenyllessigsäure und β -Isophenyllessigsäure.

In der ersten von diesen sprechen sich auch Buchner und Jacobi für meine Auffassung von der *p*-Methylenhydrobenzoësäure und den sogen. Aethylcyclopentancarbonensäuren aus. Die Bemerkung, welche Buchner und Jacobi bei dieser Gelegenheit machen, dass Einhorn und ich bei der Aehnlichkeit der Schmelzpunkte von Su-berencarbonensäure und der sogen. Aethylcyclopentencarbonensäure die Identität früher hätten vermuthen können, halte ich für unzutreffend.

¹⁾ cfr. Chemiker-Zeitung, Cöthen 1898, S. 886.

²⁾ Diese Berichte 31, 2004, 2241 und 2247.

Hatten doch Einhorn und ich auch gleichzeitig Isomere mit genau den nämlichen Schmelzpunkten in der Hydro-*m*-toluylsäurereihe beobachtet¹⁾: die Δ^1 -Tetrahydro-*m*-toluylsäure und eine zugehörige α -Bromhexahydroensäure stimmen in dieser Hinsicht völlig überein mit Δ^1 -Suberensäure und der entsprechenden, gesättigten, α -bromirten Säure. Uebrigens war bei allen früheren Arbeiten die richtige Interpretation eben wesentlich erschwert dadurch, dass man von der für zuverlässig gehaltenen Anschauung Merling's ausging, wonach die Verbindungen der Tropingruppe den Hydrobenzolring enthalten sollten.

In einer zweiten von den citirten Abhandlungen bestätigen Buchner und Lingg die früher übersehene Identität ihrer β -Isophenyllessigsäure mit der bei 55° schmelzenden Spaltungssäure des Ecgonins (von Einhorn und Friedländer) und führen das von Einhorn und mir²⁾ mit Hilfe von alkoholischem Kali aus dieser Säure dargestellte flüssige Isomere nochmals unter der Bezeichnung γ -Isophenyllessigsäure in die Litteratur ein.

Endlich kommt E. Buchner in der dritten Mittheilung zu der Schlussfolgerung, dass seine Isophenyllessigsäuren ebenso wie nach meiner Untersuchung die Spaltungssäuren des Anhydroecgonins und Ecgonins Cycloheptatriëncarbonsäuren sind, und bespricht im Zusammenhang mit den Isophenyllessigsäuren eingehend die Constitution der drei *p*-Methylendihydrobenzoesäuren, deren gründliche Erörterung ich mir bis zur Vollendung der vorliegenden Arbeit aufgespart hatte.

Ueberführung von Hydroecgonin in Suberon.

Als ich den Abbau des Ecgonins zum Suberon in Angriff nahm, ergab sich der Weg dafür aus meiner Anschauung über die Natur der stickstofffreien Spaltungsproducte des Ecgonins und Tropins, welche beinahe ausschliesslich durch Spaltung von Jodmethylaten entstehen. Besonders leicht tritt der Zerfall unter Abspaltung von Dimethylamin ein bei den Jodmethylaten der Ecgonin- und Anhydroecgonin-Ester; aber gerade bei diesen Verbindungen entspricht die Reaction nicht dem normalen Verlauf der erschöpfenden Methylierung cyclischer Basen. Aus diesem Grunde habe ich das weit mühsamere Verfahren vorgezogen, von der Stammsubstanz der Ecgoningruppe auszugehen, dem Hydroecgonidin ($C_9H_{15}NO_2$), das ich im vorigen Jahre durch Reduction von Anhydroecgonin dargestellt und mit Hilfe der hier völlig normal wie beim *N*-Methylpiperidin nach A. W. Hofmann verlaufenden erschöpfenden Methylierung in eine ungesättigte Carbonsäure von der Zusammensetzung $C_7H_9 \cdot CO_2H$, die Hydrotropilidencarbonsäure, übergeführt habe³⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 106 und R. Willstätter, Inaugural-Dissertation München 1894, p. 114.

²⁾ Diese Berichte 27, 2827.

³⁾ Diese Berichte 30, 702.

Bei der Reduktion mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung nimmt nun letztere Säure vier Atome Wasserstoff auf unter Bildung der nämlichen gesättigten Carbonsäure $C_7H_{13} \cdot CO_2H$, welche A. Einhorn und ich¹⁾ durch Hydrirung der Tropilidencarbonsäuren erhalten haben; es bestätigt sich somit, dass letztere sowie die Hydrotropilidencarbonsäure dasselbe Kohlenstoffgerüst enthalten.

Aus der gesättigten Hydrocarbonsäure, wie bereits von Einhorn und mir gezeigt wurde, wurde durch die Bromirungsmethode von Hell-Volhard-Zelinsky die α -Bromcarbonsäure erhalten, welches mir nun bei der Behandlung mit Barytwasser ein Gemenge zweier Säuren lieferte, und zwar einer durch Abspaltung von Bromwasserstoff gebildeten ungesättigten (β) Säure $C_7H_{11} \cdot CO_2H$ und der durch Substitution von Hydroxyl an Stelle des Bromatoms derivirenden α -Oxysäure $C_7H_{13}(OH) \cdot CO_2H$. Die Oxysäure habe ich mit Hilfe der Methode Adolf von Baeyer's²⁾, nämlich durch Oxydation mit Bleisuperoxyd, glatt überführen können in das gesättigte cyclische Keton von der Formel $C_7H_{13}O$, das sich beim directen Vergleich aller Eigenschaften, mehrerer charakteristischer Derivate und bei der Oxydation mittels Salpetersäure zu normaler Pimelinsäure als identisch mit dem Cycloheptanon aus Korksäure, dem Suberon, erwies. (Die Constitution des Suberons ist bekanntlich durch die Untersuchungen von J. Wislicenus und H. Mager³⁾, sowie von W. Markownikoff⁴⁾ einwandfrei festgestellt.)

Es ist zwar eine lange Reihe von Umwandlungen, die vom Cocain zum Suberon geführt haben, allein man bedarf nur genau controllirter, glatter Reactionen, welche die sichere Folgerung erlauben, dass das Ecgonin und die übrigen Alkaloide der Tropangruppe Derivate des Cycloheptans mit der Brücke $N \cdot CH_2$ sind.

Der Abbau dieser Verbindungen zur normalen Pimelinsäure ist nun auf doppelte Weise durchgeführt worden: einmal durch Sprengung des Siebenringes, Eliminirung des Stickstoffs aus dem entstehenden Pyrrolidinderivat und Sättigung der Kohlenstoffkette und nach der zweiten Methode durch Ausschaltung des Stickstoffs, Sättigung des Cycloheptanrings und Sprengung desselben.

Ueber die stickstofffreien Spaltungssäuren des Ecgonins, Anhydroecgonins und Hydroecgonidins.

Es ist sichergestellt, dass der Reihe des Cycloheptans die im Folgenden angeführten acht Carbonsäuren angehören, welche aus Ecgonin gewonnen wurden, und zwar drei Isomere $C_7H_7 \cdot CO_2H$, eine Säure

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 140.

²⁾ Diese Berichte 29, 1909; siehe auch A. v. Baeyer, diese Berichte 30, 1962, sowie A. v. Baeyer und H. v. Liebig, diese Berichte 31, 2106.

³⁾ Ann. d. Chem. 275, 361.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 49, 409.

$C_7H_9 \cdot CO_2H$, drei Isomere von der Zusammensetzung $C_7H_{11} \cdot CO_2H$ und die gesättigte Säure $C_7H_{13} \cdot CO_2H$.

Die letztere (Sdp. 245—248° uncorr., Schmp. des Amide 195°) stellt das Endproduct der Reduction mehrerer Tropilidencarbonensäuren und der Hydrotropilidencarbonensäure dar; sie war von Einhorn und mir (Ann. d. Chem. 280, 140) als (1.4)-Aethylcyclopentancarbonensäure bezeichnet worden, ist aber identisch mit Cycloheptancarbonensäure, welche A. Spiegel¹⁾ zuerst dargestellt, aber nicht genauer beschrieben hat.

Die Säuren mit einer Doppelbindung, Cycloheptencarbonensäuren, sind in der citirten Abhandlung angeführt als: $\Gamma^a\text{-}A^2$ und $\Gamma^b\text{-}A^2$ und A^1 -Aethylcyclopentencarbonensäure (Ann. d. Chem. 280, 126, 134, 136). Eine derselben (Schmp. 50°, Schmp. des Amids 134—135°) ist identisch mit der Suberencarbonensäure von A. Spiegel und enthält die Doppelbindung in A^1 ; für die beiden übrigen (charakterisirt durch die Schmp. 158° bzw. 185° der Amide) kann der Ort der Aethylenbindung nicht angegeben werden.

Von den acht möglichen Cycloheptadiencarbonensäuren ist eine die Hydrotropilidencarbonensäure (Schmp. 74—75°), welche ich durch erschöpfende Methylierung von Hydroecgonidin gewonnen habe; auch hier ist die Stellung der Doppelbindungen unbekannt.

Endlich liegen in den *p*-Methylendihydrobenzoesäuren oder Tropilidencarbonensäuren drei von den vier möglichen Cycloheptatriencarbonensäuren vor; auch hier halte ich den Ort der Olefinbindungen für nicht sicher bekannt und möchte deshalb die Isomeren nach dem Vorschlag von E. Buchner unterscheiden als:

β -Säure vom Schmp. 55° (Schmp. des Amids 101°); von Einhorn und Friedländer aus Egonin dargestellt;

γ -Säure, flüssig (Schmp. des Amids 90°); von Einhorn und Willstätter aus den Isomeren mit alkoholischem Kali gewonnen;

δ -Säure vom Schmp. 32° (Schmp. des Amids 125.5°); von Einhorn und Tahara aus Anhydroecgonin bereitet.

Die letzte von den vier möglichen Cycloheptatriencarbonensäuren ist in Buchner's α -Isophenyllessigsäure vom Schmp. 71° gegeben; die β -Isophenyllessigsäure (55°) von Buchner und Lingg²⁾ und die flüssige γ -Isophenyllessigsäure derselben Autoren³⁾ sind, wie ich übereinstimmend mit E. Buchner für erwiesen halte, identisch mit den hier mit β und γ bezeichneten Spaltungssäuren aus Egonin.

¹⁾ Ann. d. Chem. 211, 117; cfr. E. Buchner und A. Jacobi, diese Berichte 31, 2007.

²⁾ Ann. d. Chem. 211, 119; cfr. E. Buchner und A. Jacobi, diese Berichte 31, 2008.

³⁾ Diese Berichte 31, 402.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 2249.

Wenn somit die Constitution der Tropilidencarbonsäuren und der Hydrotropilidencarbonsäure aufgeklärt ist, so wird es auch keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die entsprechenden Abbauproducte der Tropinbasen analog constituirt sind, dass also gemäss der kürzlich von mir geäusserten Ansicht die Kohlenwasserstoffe Tropiliden (C_7H_8) und Hydrotropiliden (C_7H_{10}) als Cycloheptatrien und Cycloheptadien aufzufassen sind.

Experimentelles.

Reduction der Hydrotropilidencarbonsäure zu Cycloheptancarbonsäure.

Die als Ausgangsmaterial für diese Untersuchung dienende Hydrotropilidencarbonsäure wurde durch erschöpfende Methylierung des Hydroecgonidinäthylesters nach dem im vorigen Jahre mitgetheilten Verfahren¹⁾ dargestellt. Zur Erzielung einer guten Ausbente der Spaltungssäure war es vortheilhaft, die Zersetzung des Methylhydroecgonidinerjodmethylats mit 50-procentiger Natronlauge in kleinen Portionen (von etwa $\frac{1}{2}$ g) auszuführen; so erhielt ich aus je 10 g Hydroecgonidin 3 g Hydrotropilidencarbonsäure. Die ungesättigte Säure wurde vor der weiteren Verarbeitung durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt; sie bildete farblose Nadeln vom Schmp. 74–75°.

Die Reduction der Hydrotropilidencarbonsäure lässt sich mit Hilfe von Natrium am leichtesten in amyalkoholischer Lösung ausführen; da indessen die so gewonnene Hydrosäure gewöhnlich eine Verunreinigung durch Isovaleriansäure zeigt, habe ich es vorgezogen, in äthylalkoholischer Lösung zu reduciren, und zwar unter diesen Umständen mit grossem Ueberschuss von Natrium.

Je 5 g Hydrotropilidencarbonsäure wurden in 300 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 75 g Natrium bearbeitet und die Reduction unter allmählichem Zusatz von weiteren 350 ccm Alkohol zu Ende geführt. Das isolirte Reductionsproduct habe ich ein zweites Mal der gleichen Behandlung unterworfen und die wieder in Freiheit gesetzte Säure, die noch einen geringen Antheil ungesättigter Verbindung enthielt, von dieser Beimengung nach der Methode A. von Baeyer's mit Hilfe von Kaliumpermanganat befreit. Nach dieser Behandlung war die gesättigte Hydrosäure rein; sie erwies sich bei directem Vergleich mit dem aus Tropilidencarbonsäure vom Schmp. 32° von Einhorn und mir dargestellten Reductionsproduct als identisch, was insbesondere die Untersuchung des charakteristischen Amids erkennen liess.

Das Cycloheptancarbonsäureamid wurde durch Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des Gemenges

¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 30, 702.

von Säurechlorid und Phosphoroxchlorid in kaltes, concentrirtes, wässriges Ammoniak dargestellt und mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Es bildete krystallwasserfreie, farblose, lebhaft glänzende, flache Nadeln, die bei 195° schmelzen, gleichzeitig mit einer Probe des Einhorn-Willstätter'schen Amids¹⁾. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, auch in warmem ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich.

0.2103 g Sbst.: 0.5229 g CO₂, 0.2021 g H₂O.

C₈H₁₅ON. Ber. C 68.09, H 10.64.

Gef. » 67.81, » 10.68.

α -Bromcycloheptancarbonsäure, C₇H₁₃Br · CO₂H.

Diese bereits von Einhorn und mir²⁾ beschriebene und neuerdings auch von Buchner und Jacobi³⁾ untersuchte Verbindung wurde nach der Volhard'schen Methode dargestellt und vor der weiteren Verwendung dreimal aus concentrirter Ameisensäure umkrystallisirt. Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 93—94°. (Nach Buchner und Jacobi Schmp. 89—91° der einmal umkrystallisirten Substanz.)

0.1987 g Sbst.: 0.1682 g AgBr.

C₈H₁₃O₂Br. Ber. Br 36.20. Gef. Br 36.02.

α -Oxycycloheptancarbonsäure, C₇H₁₃(OH) · CO₂H.

In der citirten Arbeit über die *p*-Methylendihydrobenzoesäure wurde eine zur Analyse nicht ausreichende Menge dieser α -Oxysäure⁴⁾ in unreinem Zustande mit Hilfe von alkoholischem Kali aus der gebromten Säure erhalten. Die Darstellung der Oxysäure in guter Ausbeute und in reinem Zustande aus der α -Bromsäure bot Schwierigkeiten; bei zahlreichen Versuchen erwies sich die Einwirkung von kochendem Barytwasser als das vortheilhafteste Verfahren; doch hängt auch hierbei die Ausbeute wesentlich von der Concentration der Lösung und der Dauer des Erwärmens ab. Neben der gesättigten Oxysäure entstand regelmässig in beträchtlicher Menge die Δ^1 -Cycloheptancarbonsäure.

Je 2 g Bromcycloheptancarbonsäure habe ich mit 3 g Barythydrat und 10 g Wasser $\frac{3}{4}$ Stunden lang unter Rückfluss gekocht, das ausgeschiedene Barytsalz alsdann abgesaugt und mit ziemlich viel Wasser

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 146. ²⁾ Ann. d. Chem. 280, 149.

³⁾ Diese Berichte 31, 2008.

⁴⁾ R. Willstätter, Inauguraldissertation, München 1894, pag. 99. Der l. c. von mir notirte Schmelzpunkt dieser Substanz sollte nicht, wie es von Seiten der Hrn. Buchner und Jacobi geschieht, mit dem von Spiegel angegebenen Schmelzpunkt der reinen Verbindung verglichen werden, ohne Erwähnung, dass sich meine Angabe ausdrücklich auf ein ungereinigtes, zur Analyse nicht ausreichendes Rohproduct bezog.

ausgewaschen. Das nicht ganz reine Salz der Oxysäure wurde mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure zersetzt und die vom Baryumsulfat sowie von einem geringen Quantum beigemengter, schwer löslicher Säure abfiltrirte Lösung über Schwefelsäure eingedunstet. Die Oxycycloheptencarbonsäure hinterblieb in Form farbloser, schmaler, sechseitiger Täfelchen und wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus möglichst wenig Wasser gereinigt. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; im Vacuum über Schwefelsäure vom Krystallwasser ($\frac{1}{2}$ Mol.) befreit, schmilzt sie, wie A. Spiegel¹⁾ an giebt, bei 79° (vorher erweichend).

Wasserbestimmung. 0.2104 g Subst.: 0.0120 g H₂O.

C₈H₁₄O₃ · $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. H₂O 5.39. Gef. H₂O 5.70.

Analys. 0.1832 g Subst.: 0.4603 g CO₂, 0.1497 g H₂O.

C₈H₁₄O₃. Ber. C 60.76, H 8.87.

Gef. » 60.49, » 9.08.

Die Oxysäure entwickelt beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure Kohlensäure, mit Bleisuperoxyd oder mit Beckmannscher Chromsäuremischung liefert sie Suberon.

Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure, C₇H₁₁ · CO₂H.

Diese Säure findet sich gelegentlich der Darstellung der α -Oxysäure in den Laugen und im Waschwasser des abfiltrirten schwer löslichen Baryumsalzes und scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zur kalten, verdünnten Lösung sofort in farblosen, krystallinischen Flocken aus (ca. 0.4 g aus 2 g Bromcycloheptencarbonsäure). Wiederholt aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, bildet die ungesättigte Säure unscharf begrenzte, glänzende Blättchen, welche bei 49–51° schmelzen (zuvor erweichend) (Schmp. nach Spiegel 53–54°, nach Buchner und Jacobi 51–53°).

Die Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure stimmt in jeder Hinsicht überein mit der von Einhorn und mir unter der Bezeichnung Δ^1 -Aethylcyclopentencarbonsäure beschriebenen Substanz, was sich insbesondere bei dem Vergleich der Amide erwies.

Das Amid wurde mit Hilfe von Fünffachchlorphosphor und concentrirtem Ammoniak dargestellt und aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet seidenglänzende Blättchen, die beim Erwärmen mit Wasser schmelzen. Nach einmaligem Umkrystallisiren schmolz das Amid bei 128–129°, nach zweimaligem bei 130–131° (im Vacuum getrocknet); leider reichte die Substanz nicht zu weiterer Reinigung aus. Einhorn und ich²⁾ hatten den Schmp. 134–135°

¹⁾ Journ. chem. soc. 39, (1881) 541; vfr. E. Buchner, diese Berichte 30, 1950.

²⁾ Ann. d. Chem. 280, 139.

bei viermal umkrystallisirter Substanz gefunden; Buchner und Jacobi¹⁾ geben unter wiederholter Betonung der Differenz 125—126° an; im Uebrigen ist die Uebereinstimmung der Eigenschaften eine vollkommene.

$C_8H_{13}ON$. 0.1194 g Sbst.: 0.3012 g CO_2 , 0.1006 g H_2O .
Ber. C 69.07, H 9.35. Gef. C 68.80, H 9.36.

Suberon, $C_7H_{12}O$.

Zur Darstellung des Ketons aus der α -Bromcycloheptancarbonsäure war es unnöthig, die α -Oxysäure zu isoliren; vielmehr habe ich nach der Behandlung mit Barytwasser das schwer lösliche Barymsalz der Oxysäure von dem leichter löslichen der ungesättigten Säure getrennt und direct mit Bleisuperoxyd nach dem v. Baeyer'schen Verfahren oxydirt. Das Barytsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, Wasserdampf durchgeleitet und in kleinen Portionen Bleisuperoxyd (das Aderthalbfache der berechneten Menge) eingetragen, welches jedesmal unter lebhafter Kohlensäureentbindung einwirkte. Das Keton destillirte zusammen mit einer unbeträchtlichen Menge ungesättigter Säure mit dem Wasserdampf über, während eine ziemlich geringe Quantität nicht näher untersuchter, schwer löslicher Säure zurückblieb. Das Suberon habe ich aus dem Destillat durch Zusatz von kohlensaurem Kalium abgeschieden, mit Aether extrahirt und durch Eindunsten und Trocknen über frisch geglühter Pottasche in reinem Zustand und in einer Ausbeute von über 40 pCt. der Theorie (1.6 g aus 7.5 g bromirter Säure) isolirt.

Das durch den Abbau des Ecgonins gewonnene Suberon unterscheidet sich von einem zum Vergleich aus dem Calciumsalz der Korksäure dargestellten Präparate nur durch seine grössere Reinheit, die sich z. B. in der Farblosigkeit und in dem angenehmen, intensiven, pfefferminzartigen Geruch äussert. Es destillirt bei genau der nämlichen Temperatur wie das Controllpräparat, nämlich bei 178.5—179.5° (corr.), was mit der Beobachtung von Markownikoff²⁾ (178—179° bei 750 mm) in Einklang steht. Es ist leichter als Wasser und darin schwer löslich, aber nicht unlöslich, leichter löslich in Säuren, z. B. ziemlich leicht in der bei der Oxydation zu Pimelinsäure angewandten Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.3.

¹⁾ Diese Berichte 31, 400 und 2007. Aus meiner Bemerkung über die wahrscheinliche Identität mit Suberencarbonsäure schliessen die HH. Buchner und Jacobi, ich hielte es offenbar für sehr möglich, dass meine Schmelzpunktangabe um 8° zu hoch ausgefallen sei. Mir scheint aber in meiner damaligen Bemerkung durchaus nicht zu liegen, dass ich meinen Schmelzpunkt für den unrichtigen halte.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 49, 413.

0.1503 g Sbst.: 0.4115 g CO₂, 0.1471 g H₂O.

C₇H₁₂O. Ber. C 75.00, H 10.71. Gef. C 74.72, H 10.88.

Um die Identität des Ketons, das sich übrigens von den Isomeren, z. B. von den Methylcyclohexanon, augenfällig unterscheidet, mit Cycloheptanon völlig sicher zu stellen, wurden mehrere charakteristische Derivate verglichen.

Die nach der Vorschrift von O. Wallach¹⁾ mit Hilfe von Natriumalkoholat dargestellte Dibenzalverbindung krystallisierte, wie Wallach sie beschreibt, aus Holzgeist in fast farblosen Prismen und Nadeln vom Schmp. 107—108°.

Das Semicarbazon schied sich aus Methylalkohol, worin es in der Wärme sehr leicht, auch in der Kälte nicht unbeträchtlich löslich ist, in farblosen, oft sechseckigen, Blättchen und Täfelchen aus, die bei 163—164° schmolzen. (Uebereinstimmend mit der Angabe von Wallach²⁾.)

0.1845 g Sbst.: 42.1 ccm N (15°, 714 mm).

C₈H₁₅ON₂. Ber. N 24.85. Gef. N 25.08.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure lieferte mir das Keton ein Oxydationsproduct, welches, mit Hilfe seines Calciumsalzes und durch Umkrystallisiren aus Wasser und aus Benzol gereinigt, den Schmp. 104—105° und alle Merkmale der normalen Pimelinsäure aufwies.

Titration. 0.1225 g neutralisirten 15.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalkali; berechn. für C₈H₁₀(COOH)₂: 15.3 ccm.

480. A. Ladenburg: Ueber das Ozon.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bekanntlich bildet die Existenz des Ozons und ganz speciell seine Beziehungen zum Sauerstoff, d. h. seine Dichtigkeit auf Sauerstoff bezogen, eines der wichtigsten Argumente für die ganze Molekulartheorie, und es erschien mir daher schon lange eratrebenswerth, neue experimentelle Daten für die Dichtigkeit des Ozons beizubringen.

Freilich hat schon vor mehr als 30 Jahren Soret³⁾ durch zwei Versuchsreihen, die mit Recht berühmt sind, das Verhältniss der Dichtigkeiten zwischen Ozon und Sauerstoff zu 1.5 bestimmt, allein da das zu diesen Versuchen benutzte Ozon-Sauerstoff-Gemisch an Ozon sehr arm war (etwa 5 pCt.), so sind die Resultate, trotz der Sorgfalt, mit der die Versuche ausgeführt wurden und trotz der angewandten genialen Methoden doch nicht über jeden Zweifel erhaben.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1600.

²⁾ Ann. d. Chem. 289, 346.

³⁾ Ann. d. Chem. 138, 45 u. Suppl. V, 148.

Die Aufstellung eines Luftverdichtungsapparates in meinem Institut gab mir erwünschte Gelegenheit, dem Plan, die Dichtigkeit eines möglichst reinen Ozons zu bestimmen, näher zu treten.

Zur Darstellung des Ozons diente der neue Siemens'sche Ozonapparat nach Berthelot's Princip, mit 5 Röhren, der durch einen grossen Ruhmkorff und einen Elektromotor K' mit 350 Unterbrechungen in der Sekunde¹⁾ in Thätigkeit gesetzt wurde.

Auf diese Weise wurde ein 8-9-procentiges Ozon gewonnen, wie durch die Feststellung des Jods, welches ein bestimmtes Volumen dieses Gases ausschied, nachgewiesen werden konnte.

Ein solches Gemisch wird in flüssiger Luft sehr leicht zu einer tiefblauen Flüssigkeit condensirt, die zuerst von Chappuis und Hautefeuille beobachtet wurde. Dass diese blaue Flüssigkeit aber kein reines Ozon darstellt, geht schon daraus hervor, dass bei nicht zu raschem Gasstrom dieser so gut wie vollständig verflüssigt wird.

Die Condensationsröhre, welche die in Fig. 1 gezeichnete Form be-

gass, konnte gasdicht, aber ohne Anwendung von Kautschuk oder Kork mit dem Ozonapparat in Verbindung gesetzt werden²⁾ und wurde während der Verflüssigung in einer Dewar'schen Röhre gehalten, die mit flüssiger Luft gefüllt war und in welche von Zeit zu Zeit verflüssigte Luft durch einen Trichter nachgegossen wurde, was sich ohne jede Schwierigkeit bewerkstelligen lässt.

Zur Feststellung der Dichtigkeit wurde Bunsen's Methode der Bestimmung der Ausströmungszeit gewählt. Natürlich konnte aber der von Bunsen hierzu angegebene Apparat nicht verworther werden, da die Anwendung von Quecksilber absolut ausgeschlossen ist³⁾.

¹⁾ Elektrotechn. Zeitschr. 24, 340.

²⁾ Auf die zu verbindenden Glasröhren waren Messinghülsen mit Schraubengewinde gekittet, die durch eine Schraubenmutter mit Asbestdichtung fest aneinander gepresst werden konnten.

³⁾ Es giebt vielleicht kaum eine prägnantere Reaction auf Ozon, wie die Einwirkung desselben auf Quecksilber, welches durch 8-9-procentiges Ozon fast momentan als Spiegel abgeschieden wird. Uebrigens ist auch die Einwirkung auf blankpolirtes Silber sehr charakteristisch.

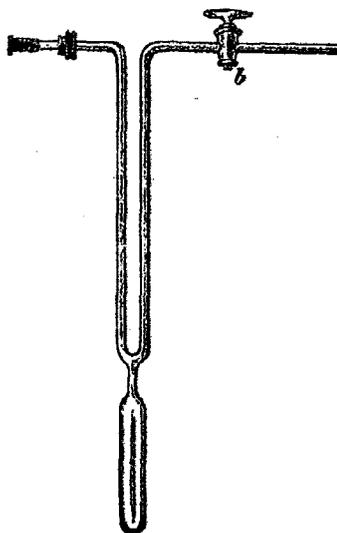


Fig. 1.

Dagegen erwies sich der Apparat von Schilling, der meist nur für Zwecke der Technik benutzt wird, auch für diesen Fall sehr brauchbar. Anfangs glaubte ich, als Sperrflüssigkeit das Wasser durch einen anderen Körper ersetzen zu müssen, da nach älteren Angaben Ozon sehr stark von Wasser absorbiert werden soll. Allein die neueren Angaben in dieser Hinsicht lauten ziemlich übereinstimmend dahin, dass Ozon in Wasser so gut wie unlöslich ist, und damit stimmen auch meine Versuche überein¹⁾.

Was andererseits die Genauigkeit der Messungen mittels des Schilling'schen Apparates betrifft, so habe ich mich durch einige Vorversuche überzeugt, dass durchaus brauchbare Resultate gewonnen werden. So fand ich z. B. die Dichtigkeit des Sauerstoffes auf Luft bezogen zu 1.10, 1.1036, 1.105, 1.106 und 1.108, im Mittel also zu 1.1045, während 1.1056 als die richtige Zahl gilt.

Bei Stickstoff fand ich 0.984 und 0.976, im Mittel 0.980, während gewöhnlich 0.972 angegeben wird.

Für meine Zwecke war also die Genauigkeit genügend.

Bei der Ausführung des Versuches wird zunächst durch Eintauchen des Condensationsgefäßes in flüssige Luft dieses mit dem Sauerstoff-Ozongemisch gefüllt, das sich als tiefblaue, durchsichtige Flüssigkeit verdichtet²⁾. Ist erst das ganze Condensationsgefäß, das 22 ccm fasst, gefüllt, wozu etwa 1 Stunde nöthig ist, so unterbricht man den Sauerstoffstrom und hebt die Condensationsröhre aus der flüssigen Luft heraus in den oberen mit Gas angefüllten Theil der Dewar'schen Röhre, schliesst den Hahn bei *b* und lässt die Flüssigkeit langsam verdunsten. Zunächst entweicht fast reiner Sauerstoff, später sind ihm wenige (3 — 8) Procent Ozon beigemischt, wie man sich durch Dichtigkeitsbestimmungen der vergasteten Flüssigkeit überzeugen kann. Schliesslich hört das Sieden und die Verdunstung der Flüssigkeit fast vollständig auf, während nur noch ein verhältnissmässig kleines Volum (etwa $\frac{1}{10}$) Flüssigkeit in der Röhre zurückbleibt. Man taucht nun die Condensationsröhre wieder in flüssige Luft und beginnt abermals mit dem Zuleiten von ozonisirtem Sauerstoff, bis die Röhre gefüllt ist, um dann wieder den Sauerstoff zu verflüchtigen. Schliesslich bleiben 2—3 ccm einer schwarzblauen, undurchsichtigen Flüssigkeit zurück, die unter den bisher gewählten Temperaturverhältnissen nicht in den Gaszustand übergeht, sondern sich

¹⁾ Ich habe gefunden, dass Wasser bei normalem Druck und gewöhnlicher Temperatur etwa 0.00002 seines Gewichts und 0.01 seines Volums absorbiert. Die entgegenstehenden Angaben von Mailfert (Compt. rend. 119, 951) vermag ich nicht zu erklären.

²⁾ Flüssiger Sauerstoff ist eine kaum gefärbte Flüssigkeit, die sich mit Leichtigkeit in flüssiger Luft darstellen lässt.

erst verflüchtigt, wenn man das Condensationsrohr wesentlich höher in der Dewar'schen Röhre aufhängt. Dann aber verdampft sie, und es wurden mit dem Gase zunächst zwei Versuche gemacht: 1. eine Dichtigkeitsbestimmung, und 2. eine Bestimmung des Procentgehaltes an Ozon.

Was den ersten Versuch betrifft, so ist darüber nicht viel zu sagen. Der Schilling'sche Apparat wird mit dem Gas gefüllt, nachdem er vorher mehrfach damit ausgespült worden war, und die Ausströmungszeit mit Hilfe eines Chromographen, der Ablesungen bis auf 0.1 Secunde gestattete, bestimmt. Sie ergab sich zu 430 Secunden, während für reinen Sauerstoff bei derselben Temperatur 367.4 Secunden gefunden worden waren.

Daraus folgt die Dichte des Gases zu 1.3698 bezogen auf Sauerstoff gleich 1.

2. Was die Bestimmung des Procentgehaltes betrifft, so wurde der Schilling'sche Apparat abermals gefüllt und das Gas zwischen den 2 Marken in eine verdünnte Jodkaliumlösung ganz langsam eingeleitet, da jede Blase eine starke Jodausscheidung bewirkt. Die Flüssigkeit wird dann auf 500 ccm verdünnt und je 50 ccm durch Hyposulfit titirt.

Es wurden so verbraucht: 1. 16 und 2. 15.9 ccm Natriumthiosulfatlösung, und daraus berechnet sich für das gesammte ausgeschiedene Jod 2.7155 g. (1 ccm der Thiosulfatlösung entsprach 0.017028 g Jod.) Dies auf Ozon ungerechnet ergibt 0.5134 g Ozon.

Das dazu verbrauchte Volum Gas wurde durch Auswägen und Ausmessen mittels Wasser zu 326.7 ccm bestimmt. Temperatur und Druck bei dem Versuch waren 16.2° und 750 mm. Rechnet man auf 0° und 760 mm Druck um, so beträgt das reducirte Volum 304.3 ccm. Da das spec. Gewicht des Gases nach Bestimmung 1 bekannt ist, so ergibt sich das Gewicht des zur Titrirung verbrauchten Gases zu 0.59580 g.

Das Gas enthält daher 86.16 Gewichtsprocente an Ozon.

Subtrahirt man von dem Gesamtgewicht des Gases 0.59580 g das Gewicht des Ozons 0.5134 g, so erhält man 0.0824 g als Gewicht des in dem Gemisch enthaltenen Sauerstoffes. Dies entspricht einem Volum von 57.64 ccm und liefert, von dem Gesamtvolumen abgezogen, für das Ozon ein Volum von 246.7 ccm. Da auch das Gewicht dieses Ozons bekannt ist, so ergibt sich daraus die Dichte des reinen Ozons auf Sauerstoff bezogen zu 1.456 g, während die Theorie bekanntlich 1.5 g verlangt.

Dieses Resultat kann in Anbetracht der Schwierigkeit des Versuches und der dadurch bedingten Versuchsfehler als eine sehr vollständige Bestätigung der Theorie angesehen werden.

Wie leicht bei solchen Versuchen Fehler vorkommen, mag übrigens das Folgende illustriren.

Nachdem die für Versuch 2 nothwendige Gasmenge gewonnen war, blieb noch eine kleine Menge der Ozonflüssigkeit im Condensationsrohr, und um diese nicht während der Dauer des bereits begonnenen Versuches zu verlieren, ward der untere Theil der Condensationsröhre wieder in die flüssige Luft getaucht und später die Bestimmung der Gasdichte wiederholt. Jetzt wurde diese zu 1.298 gefunden. Offenbar hatte sich also in der Zwischenzeit durch die Erniedrigung der Temperatur wieder Sauerstoff verflüssigt, und das Ozon verdünnt.

Um diese Versuche zu controlliren und gleichzeitig den Siedepunkt des Ozons festzustellen¹⁾, wurde jetzt eine Condensationsröhre

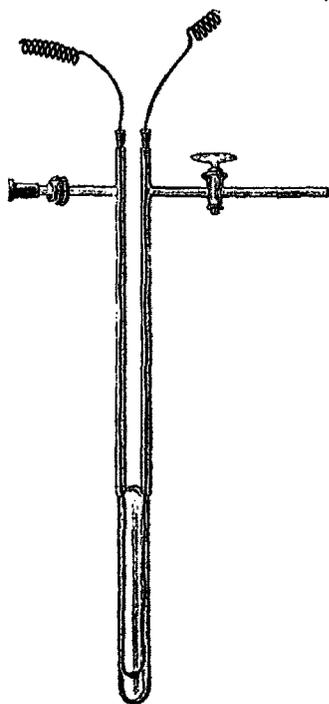


Fig. 2.

von der in Fig. 2 abgebildeten Form angewandt. Dieselbe enthielt ein wesentlich größeres Condensationsgefäß (von etwa 35 ccm Inhalt) als das frühere, und in dasselbe war ein Thermolement Eisen-Constantan angebracht²⁾, das an einem damit verbundenen Voltmeter Temperaturablesungen gestattete. Auch hier wurde wie bei dem ersten Versuch gearbeitet, d. h. das Condensationsgefäß wurde mit dem Sauerstoff-Ozongemisch gefüllt und dann der Sauerstoff abdestillirt, abermals Ozon-Sauerstoff condensirt und wieder der Sauerstoff verflüchtigt. Während der Destillation des Sauerstoffes zeigte das Thermometer die fast constante Temperatur von -186° . Dichtigkeitsbestimmungen dieses Sauerstoffes zeigten, dass er sehr wenig Ozon enthielt. So ergab eine solche Bestimmung, als das Rohr nur noch zu $\frac{1}{6}$ gefüllt war, den Werth 1.027 auf Sauerstoff bezogen, d. h. das Gas enthielt 5 Volumprocent Ozon. Schliess-

¹⁾ Während ich mit der Vorherbereitung zu diesen Versuchen beschäftigt war, erschien eine Mittheilung von Troost über den Siedepunkt des Ozons, der denselben zu -119° angibt (Compt. rend. 126, 1751), während früher Olszawaky etwa -106° angegeben hatte.

²⁾ Vergl. Holborn und Wien, Pogg. Ann. N. F. 59, 213.

lich hörte das Sieden und die Verdunstung ganz auf, es hinterblieben etwa 4—5 ccm der fast schwarzen, undurchsichtigen Flüssigkeit, die jetzt etwas höher in dem flüssigen Luftbad aufgehängt wurde. Dann fing das Thermometer an zu steigen und zwar verhältnissmässig rasch, und als es die Temperatur von -125° erreicht hatte, konnte man auf der Oberfläche eine geringe Bewegung beobachten, die für den Anfang des Siedens gehalten wurde. Im nächsten Augenblick aber entstand eine furchtbare Explosion, welche den grössten Theil der Apparate zertrümmerte, uns aber glücklicherweise nur unerheblich verletzte. Die Dewar'sche Röhre mit der flüssigen Luft und das Condensationsgefäss mit dem Ozon wurden in Glaspulver verwandelt, so dass kaum ein grösseres Stück davon gefunden wurde. Offenbar hatte sich durch irgend eine unbekannte Veranlassung das Ozon in Sauerstoff verwandelt, der bei der hohen Temperatur und in Folge der Umwandlungswärme (Ozon ist bekanntlich ein endothermischer Körper) momentan gasförmig werden musste.

Hoffentlich gelingt es, diese Untersuchungen unter Anwendung grösserer Vorsicht weiter zu führen.

Die hier mitgetheilten Versuche sind gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Krügel ausgeführt worden, dem ich auch hier meinen besonderen Dank für seine ausgezeichnete Hülfe ausspreche.

431. Otto Bleier: Erklärung.

(Eingegangen am 12. October.)

Soeben bemerke ich zufällig, dass die von mir beschriebene »neue Methode der absoluten Gasmessung«¹⁾ dem Principe nach bereits von W. Hempel in seinem »vergleichenden Berichte über eine Experimentaluntersuchung, ausgeführt zum Zweck der gebräuchlichsten Verfahrungsweisen zur Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs und Beschreibung einer in Folge dieser Arbeit ermittelten neuen exacten Methode«²⁾ beschrieben wurde. Die Priorität für diese Methode gebührt demnach nicht mir, sondern W. Hempel. Ich habe dies seinerzeit übersehen, weil das in diesen Berichten³⁾ enthaltene Referat keinerlei Andeutung darüber enthält, dass die Gasmessung nach einer neuen Methode ausgeführt wurde, und wurde seither von Niemand darauf aufmerksam gemacht.

Wien, am 10. October 1898.

¹⁾ Diese Berichte 30, 3123.

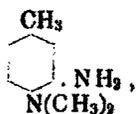
²⁾ Verhdlg. des Vereins zur Beförd. des Gewerbl. 1893, 460—483.

³⁾ Diese Berichte 26, Ref. 1018.

482. Joh. Pinnow und A. Matcovich: Ein Beitrag zu den Substitutionsregelmässigkeiten bei der Bildung von Azofarbstoffen.

(Vorgetragen von Joh. Pinnow in der Sitzung vom 25. Juli.)

In diesen Berichten war seiner Zeit (28, 3043) mitgeteilt worden, dass *m*-Amidodimethyl-*p*-toluidin:



mit Diazobenzolsulfosäure oder salpetriger Säure einen Azofarbstoff giebt, und die Bestimmung der Angriffstelle wurde in Aussicht genommen. Erfolgte der Eingriff in *o*-Stellung zur alkylierten Amidogruppe wie im Methyl-*p*-toluidin¹⁾, so musste dem bei der Spaltung des Farbstoffes auftretenden Diamidodimethyltoluidin dieselbe Constitution zukommen wie dem Reductionsproduct eines Dinitrodimethyltoluidins, welches nach der für die Darstellung des α -Dinitrodimethylanilins bewährten Vorschrift²⁾ sich erhalten liess. Oder die Azogruppe greift in *p*-Stellung zur Amidogruppe ein; in diesem Falle ist die Spaltungsbasis identisch mit derjenigen, welche aller Voraussicht nach gewonnen wird, sofern man vom *o*-Amidodimethyltoluidin ausgeht: $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NH}_2$, 1.2.4.5. Wird wie die Carboxyl-³⁾ und die Methylengruppe⁴⁾ auch Methyl abgepalten, so muss α -Diamidodimethylanilin resultiren. Differirte die Spaltungsbasis von allen genannten Körpern, so blieb ihr nur übrig die Constitution $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N}$, 1.2.3.4. Im Folgenden wird der Beweis erbracht, dass die Azogruppe in *p*-Stellung zur Amidogruppe eingreift. Zur Charakterisirung der Basen dienten die Diacetylderivate und die beim Ueberhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehenden Producte: Acetylamidotrimethylbenzimidazole.

Die aus 20.8 g sulfawilsaurem Natrium, 7.3 g reinem Natriumnitrit, 31 ccm officin. Salzsäure, 150 ccm Wasser dargestellte Diazolösung wurde zu 16 g *o*-Amidodimethyl-*p*-toluidin unter guter Kühlung hinzugegeben, mit 18 g Natriumhydrat alkalisch gemacht, durch 96 ccm Eisessig der Farbstoff gefällt (dem Ueberschuss an Eisessig verdankt der Farbstoff grössere Dichte), durch Coliren, Anreiben mit Wasser, neues Coliren und Pressen gereinigt; für die Analyse wurde aus

¹⁾ Bamberger und Wulz, diese Berichte 24, 2082.

²⁾ A. Schuster und Joh. Pinnow, diese Berichte 29, 1053.

³⁾ Ann. d. Chem. 236, 263; diese Berichte 24, 1695 und 20, 1274.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 3167.

50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt; doch resultirte, wie aus den Zahlen hervorgeht, ein leicht dissociirendes Acetat:

$C_{15}H_{18}N_4SO_4$. Ber. N 16.77.

$C_{15}H_{18}N_4SO_4, C_9H_4O_2$. » » 14.21.

Gef. » 15.25, 15.03.

Auch ohne Isolirung des Nitro- und Amido-Dimethyltoluidins liess sich der Farbstoff darstellen, wenn die nach Nitrirung des Dimethyl-*p*-toluidins in conc. Schwefelsäure erhaltene Lösung in Wasser gegossen, mit Zinkstaub der Nitrokörper reducirt und dann die Diazolösung zugegeben wurde; mit Natrium-Carbonat und -Acetat wurde der Farbstoff abgeschieden; doch musste der grösseren Salzmengen wegen das Waschen mit Wasser wiederholt werden; die Ausbeute an Diamidodimethyltoluidin war bei diesem abgekürzten Verfahren die gleiche.

Diamidodimethyltoluidin.

Der feuchte Farbstoff wurde durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure gespalten unter Verwendung von drei Vierteln der zur Reduction bei theoretischer Ausbeute nöthigen Menge, berechnet auf Amidodimethyltoluidin, also auf 65 g desselben 146.5 g Zinnchlorür und 296 ccm off. Salzsäure. Durch halbstündiges Erhitzen mit 90 g Zinn wurde das Chlorid in Chlorür übergeführt und die Base unter den bekannten¹⁾ Cautelen isolirt; wichtig ist es, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat und nicht mit Kali zu trocknen, da andernfalls Dimethylamin auftritt, die Ausbeute an roher (einmal destillirter) Base geringer ausfällt und endlich letztere wiederholt in vacuo fractionirt werden muss: Sdp. 193.5° (unc. wie die übrigen Sdp. und Schmp.) bei 40 mm Barometerstand; die Base erstarrte alsbald zu Blättern, die aus Ligroin mehrmals umkrystallisirt wurden, unter Verwerfung der am schwersten löslichen Antheile; sie schmolz nach mässiger Sinterung bei 60–61°; eine absolute Reinigung war in Anbetracht der schnellen Oxydation nicht zu erreichen. Ausbeute 26.8 g.

0.1876 g Sbst.: 0.4526 g CO₂, 0.1575 g H₂O.

0.2343 g Sbst.: 51.8 ccm N (21°, 757.4 mm).

$C_9H_{15}N_3$. Ber. C 65.45, H 9.10, N 25.45.

Gef. » 65.79, » 9.33, » 25.07.

Das Diamidodimethyltoluidinpikrat, in ätherischer Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet diamantglänzende, rhomboëdrische, gelbbraune Tafeln vom Schmp. 157–158°, ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, heissen Alkoholen, mässig in kalten Alkoholen, Essigester, Chloroform, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1053.

0.2159 g Sbst.: 0.3231 g CO₂, 0.0712 g H₂O.

C₈H₁₅N₃, 2 C₆H₃N₃O₇. Ber. C 40.45, H 3.37.

Gef. » 40.83, » 3.67.

Das Bromhydrat wurde einmal in geringer Menge beim Eindunsten einer Lösung von 1 g Base in 3 ccm Bromwasserstoffsäure von 1.49 spec. Gewicht in Tafeln erhalten, die in Wasser. Bromwasserstoffsäure und Alkohol sich spielend lösten und aus letzterer Lösung mit Aether gefällt wurden. Auf eine Analyse wurde der geringen Menge und der leichten Oxydirbarkeit wegen verzichtet.

Durch zehnstündiges Kochen des Diamidodimethyltoluidins mit der vierfachen Menge Eisessig, Fällern mit Natriumcarbonat, Waschen mit wenig Wasser, Abpressen und Umkrystallisiren aus Methylalkohol wird das

Diacetyldiamidodimethyltoluidin

in rhombischen Tafeln vom Schmp. 235—236° erhalten, die sich leicht in Eisessig, Chloroform und heissen Alkoholen, mässig in kalten Alkoholen, heissem Benzol und Essigester, schwer in den letzteren kalten Solventien, Aceton, Aether und Ligroin lösen.

0.2051 g Sbst.: 0.4733 g CO₂, 0.1467 g H₂O.

0.1770 g Sbst.: 26.9 ccm N (21°, 753.7 mm).

C₁₃H₁₉N₃O₂. Ber. C 62.65, H 7.63, N 16.87.

Gef. » 62.93, » 7.94, » 17.44.

Diamidodimethyltoluidin und Essigsäureanhydrid.

9 g Diamidodimethyltoluidin wurden mit 35 ccm Essigsäureanhydrid im Einschussrohr 6 Stunden auf 154—158° erbitzt; nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser wurde unter Kühlung mit Ammoniak gefällt, die Base abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen (Rohproduct 5.4 g) und aus Wasser oder Alkohol wiederholt umkrystallisirt: Feine, glänzende Nadeln, beim langsamen Erkalten Prismen vom Schmp. 237—238°, die sich leicht in Alkoholen Chloroform, heissem Aceton und Essigester, mässig in den letzteren kalten Solventien, Schwefelkohlenstoff, heissem Benzol und Wasser, schwer in kaltem Benzol, Wasser und Aether, nicht in Ligroin lösen. Bei der Umkrystallisation aus Alkohol muss die Lösung mit einer Kältemischung abgekühlt werden.

Bei der Fällung mit Ammoniak war deutlich der Geruch nach Methylacetat aufgetreten; durch Kochen mit Salzsäure wurde Essigsäure und eine primäre (weil diazotirbare) Base erhalten; demnach war unter Abspaltung von Methyl zwischen einer Amido- und der Dimethylamido-Gruppe Condensation eingetreten¹⁾, wodurch deren o-Stellung zu einander bewiesen ist. Zwischen den beiden Amido-

¹⁾ Diese Berichte 30, 3115.

0.1732 g Sbst.: 0.3086 g CO₂, 0.0680 g H₂O.

C₁₀H₁₃N₃, C₉H₇N₃O₇. Ber. C 47.52, H 3.96.

Gef. » 47.81, » 4.86.

0.75 g Trimethylamidobenzimidazolchlorhydrat wird in 7.5 ccm Wasser und 0.7 g officineller Salzsäure gelöst, mit 0.23 g Natriumnitrit versetzt und die Diazolösung zu 0.45 g β -Naphthylamin in 10 ccm Alkohol gegeben; mit 3 g Natriumacetat wird der Farbstoff gefällt, abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt: Feine, gelbrothe Prismen, die bei 254–257° unter Zersetzung schmelzen. Das Trimethylbenzimidazolazo- β -naphthylamin löst sich leicht in Eisessig und heissem Essigester, mässig in kaltem Essigester und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Aceton und Aether.

0.1775 g Sbst.: 33.3 ccm N (25°, 759.8 mm).

C₂₀H₁₉N₅. Ber. N 21.27. Gef. N 20.79.

m-Dinitrodimethyltoluidin

wird nach der für α -Dinitrodimethylanilin gegebenen Vorschrift gewonnen; doch tritt die Nitrirung schwerer ein, verläuft langsamer und glatter und die Ausbeute ist wesentlich günstiger, als beim Dinitrodimethylanilin, zumal wenn durch vorheriges Auskochen die (rohe) Salpetersäure von salpetriger Säure befreit ist. 70 g Dimethyl-*p*-toluidin werden in 500 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser) gelöst, man füllt auf 1 L auf und giebt bei 15–17° 1.5 L Salpetersäure von 30 pCt. hinzu; die Temperatur steigt zumeist nur um 4–6°. Wenn die Abscheidung nicht mehr zunimmt oder einige Gasbläschen sich zeigen, wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bei Zimmertemperatur getrocknet und aus Ligroin unter Verwerfung der am schwersten löslichen Antheile (durch weitergehende Nitrirung entstandenes Dinitrotolylmethylnitramin) umkrystallisirt: Dicke, feuerrothe Nadeln vom Schmp. 95°, die sich in allen organischen Solventien leicht lösen, ausgenommen kalten Alkohol und Ligroin, welche nur wenig von dem Körper aufnehmen. Aus Eisessig krystallisirt er in vierkantigen, aneinander gelagerten Prismen. Ausbeute 106.3 g. Es lag Dinitrodimethyltoluidin vor.

0.2155 g Sbst.: 0.3763 g CO₂, 0.0988 g H₂O.

0.2140 g Sbst.: 36.6 ccm N (21°, 752 mm).

C₉H₁₁N₃O₄. Ber. C 48.0, H 4.88, N 18.67.

Gef. » 47.62, » 5.09, » 19.32.

Dass das Di-*m*-dinitrodimethyltoluidin(α)¹⁾ entstanden ist, geht hervor aus der Ueberführung des Körpers in das von van Romburgh²⁾ und Gattermann³⁾ dargestellte Di-*m*-dinitrotolylmethylnitramin vom Schmp. 138–139° durch rauchende Salpetersäure.

¹⁾ Diese Berichte 30, 841.

²⁾ Rec. trav. chim. 3, 404.

³⁾ Diese Berichte 18, 1488.

0.1805 g Sbst.: 0.2505 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₈H₈N₄O₄. Ber. C 37.5, H 3.12.

Gef. » 37.84, » 3.69.

Acetylamidonitrodimethyl-*p*-toluidin.

Dinitrodimethyltoluidin (10 g) wird durch andauernde Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium (100 ccm Alkohol, 20 ccm Ammoniak von 0.91 spec. Gewicht) bei 60–70° zu Nitrodimethyltolylendiamin reducirt; die Lösung wurde vom Schwefel abfiltrirt, eingedampft, der Rückstand mit wenig Alkohol und verdünnter Salzsäure (90 ccm Wasser, 38 ccm officinelle Salzsäure) versetzt, filtrirt, die Schmierer ausgeäthert, mit Ammoniak die Base gefällt und in Aether aufgenommen; da die Base auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war (ihr in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat dissociirt leicht und neigt zur Zersetzung), wurde sie durch eintägiges Stehen in Eisessiglösung (10 ccm Eisessig, 4.1 g Base) mit Essigsäureanhydrid (6 ccm) in ihr Acetylderivat übergeführt, das mit Wasser und Ammoniak gefällt, abgesaugt, gewaschen und aus Schwefelkohlenstoff unter Zuhilfenahme einer Kältemischung umkrystallisirt wurde; fractionirte Krystallisation aus Ligroïn eignete sich minder gut zur Reinigung: Hellgelbe Nadeln, Prismen beim langsamen Krystallisiren vom Schmp. 97°, die sich in sämtlichen organischen Solventien, ausgenommen kaltes Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, leicht, theilweise spielend, lösen.

0.1930 g Sbst.: 0.8980 g CO₂, 0.1156 g H₂O.

0.1941 g Sbst.: 29.8 ccm N (19°, 757 mm).

C₁₁H₁₃N₃O₃. Ber. C 55.69, H 6.33, N 17.72.

Gef. » 55.53, » 6.65, » 17.59.

m-Diamidodimethyl-*p*-toluidin.

Die Reduction des Dinitrodimethyltoluidins (73.6 g) mit Zinn (232 g) und roher Salzsäure (432 ccm) lieferte ausser dem gewünschten Diamidodimethyl-*p*-toluidin chlorhaltige Producte, wie des Oefteren bei ähnlichen Gelegenheiten beobachtet wurde. Wie das *m*-Amidodimethyltoluidin¹⁾ wurde durch Krystallisation des Chlorhydrates und Destillation — in diesem Falle natürlich im Vacuum — die Base gereinigt. Die Isolirung des *m*-Diamidodimethyltoluidins bereitet weniger Schwierigkeiten als die des Isomeren, da es sich auch nicht im Entferntesten so leicht oxydirt. Ausbeute 42.1 g Chlorhydrat. Die Base destillirt bei 189° und 22 mm Druck; sie erstarrt schnell. Mehrmals aus Ligroïn fractionirt umkrystallisirt, bildet sie lange, weisse, schräg zugespitzte, gestreifte Prismen vom Schmp. 54.5–56.5°.

¹⁾ Diese Berichte 28, 3042.

0.2846 g Sbst.: 0.6802 g CO₂, 0.2309 g H₂O.

0.2571 g Sbst.: 60.5 ccm N (27°, 757.4 mm).

C₉H₁₅N₃. Ber. C 65.45, H 9.10, N 25.45.

Gef. » 65.18, » 9.02, » 25.82.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus officineller Salzsäure in Nadeln bzw. Prismen, die bei 221—225° schmelzen und in Wasser und Salzsäure sich viel schwerer lösen als das Isomere.

0.3109 g Sbst.: 0.3786 g AgCl.

C₉H₁₅N₃ · 2HCl. Ber. HCl 30.67.

Gef. » 30.99.

Das Pikrat, in ätherischer Lösung dargestellt, zunächst fractionirt aus Wasser, dann unter Zuhilfenahme einer Kältemischung aus wenig Methylalkohol umkrystallisirt, bildet dicke, schwefelgelbe Nadeln, die bei 142—143° schmelzen, in allen organischen Solventien, ausgenommen Aether und Ligroin, und in heissem Wasser sich leicht, in kaltem Wasser schwer lösen.

0.1920 g Sbst.: 0.2861 g CO₂, 0.0648 g H₂O.

C₁₅H₉N₃ · 2C₆H₃N₃O₇. Ber. C 40.45, H 3.37.

Gef. » 40.63, » 3.72.

Diacetyldiamidodimethyltoluidin

wurde durch 10-stündiges Kochen der Base (3.8 g mit 13 ccm Eisessig) erhalten. Der Körper fiel mit Soda schmierig aus, erstarrte aber auf Zusatz von Aether, wurde colirt, mit Aether angerieben, gewaschen und aus Essigester mehrmals umkrystallisirt: Lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 151—152°, die sich leicht in Aceton, Alkohol, Chloroform, heissem Benzol, Essigester und Wasser, schwer in Aether und Ligroin lösen.

Will man die Isolirung der Base umgehen, so erhitzt man Chlorhydrat (8.85 g) mit entwässertem Natriumacetat (8.85 g) und Eisessig (45 ccm) 1¼ Stde. zum Sieden, fügt nach dem Abkühlen Essigsäureanhydrid hinzu (6.2 ccm), fällt nach eintägigem Stehen mit Soda und etwas Ammoniak und krystallisirt die abgesaugte und gewaschene, luftrockne Substanz (7.05 g) aus Essigester um: 4.95 g.

0.1940 g Sbst.: 0.4473 g CO₂, 0.1358 g H₂O.

0.1621 g Sbst.: 25.7 ccm N (28°, 755.6 mm).

C₁₃H₁₉N₃O₂. Ber. C 62.65, H 7.63, N 16.87.

Gef. » 62.87, » 7.77, » 17.28.

m-Diamidodimethyltoluidin und Essigsäureanhydrid.

Beim 4-stündigen Erhitzen auf 160° von Diamidodimethyltoluidin (12 g) mit Essigsäureanhydrid (35 ccm) im geschlossenen Rohre entsteht in gleicher Weise wie oben N-α-2-Trimethyl-4-acetylamidobenzimidazol, das mit Ammoniak gefällt und nach dem Waschen und Trocknen wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisirt wird: Feine, lange Nadeln, welche bei 199—201° schmelzen, sich in

Eisessig, heissem Aceton und Alkoholen leicht, in kalten Alkoholen, Chloroform, Benzol und heissem Essigester mässig, in Aether und Ligroin nicht lösen.

0.2256 g Sbst.: 0.5444 g CO₂, 0.1479 g H₂O.

0.2028 g Sbst.: 35.2 ccm N (22°, 764.5 mm).

C₁₂H₁₅N₃O. Ber. C 66.36, H 6.91, N 19.86.

Gef. » 65.81, » 7.28, » 19.77.

Der Körper krystallisirt mit 1 Mol. Methylalkohol auf 2 Mol.

2 C₁₂H₁₅N₃O + CH₃.OH. Ber. CH₃.OH 6.87. Gef. CH₃.OH 7.14.

Das Pikrat, in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Eisessig umkrystallisirt, bildet feine, schwefelgelbe, vielfach zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 158—159.5° schmelzen, in heissem Eisessig sich ziemlich leicht, in kaltem Eisessig, heissem Aceton und Alkohol mässig, in den letzteren kalten Solventien und in Essigester schwer lösen.

C₁₂H₁₅N₃O.C₆H₃N₃O₇. Ber. C 48.43, H 4.04

Gef. » 48.11, » 4.22.

Trimethylamidobenzimidazol

wird wie das Isomere dargestellt und aus Methylalkohol unter Zuhilfenahme einer Kältemischung umkrystallisirt: Schmp. 129—130°. Aus Wasser wird der Körper in Nadeln erhalten, die sich in heissem Aceton und Methylalkohol leicht, mässig in den kalten Solventien und in heissem Wasser lösen; er wird wie sein Isomeres aus wässriger Lösung ausgesalzen. 2 Mol. der Base krystallisiren mit 1 Mol. Methylalkohol.

2 C₁₀H₁₃N₃ + CH₄O. Ber. CH₄O 8.38. Gef. CH₄O 8.40.

0.1907 g Sbst.: 0.4762 g CO₂, 0.1351 g H₂O.

0.1889 g Sbst.: 40.2 ccm N (25°, 759.8 mm).

C₁₀H₁₃N₃. Ber. C 68.57, H 7.43, N 24.00.

Gef. » 68.10, » 7.87, » 23.58.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus officineller Salzsäure in rechteckigen Platten, die bei 285° noch nicht schmelzen.

0.3328 g Sbst.: 0.3884 g AgCl.

C₁₀H₁₃N₃.2HCl. Ber. HCl 29.46. Gef. HCl 29.88.

Das Pikrat wird in alkoholischer Lösung dargestellt und schmilzt bei 224—225°.

0.2049 g Sbst.: 0.3561 g CO₂, 0.0790 g H₂O.

C₁₀H₁₃N₃.C₆H₃N₃O₇. Ber. C 47.52, H 3.96.

Gef. » 47.39, » 4.38.

Trimethylbenzimidazolazo-β-naphtylamin

wird wie das Isomere erhalten und gereinigt: Granatrothe Prismen mit grünem Oberflächenschimmer vom Schmp. 258—259°.

0.1393 g Sbst.: 26.3 ccm N (22°, 758 mm).

C₂₀H₁₉N₆. Ber. N 21.27. Gef. N 21.32.

***m*-Amidodimethyl-*p*-toluidin und Diazobenzolsulfosäure.**

In der beim *o*-Amidodimethyl-*p*-toluidin beschriebenen Weise wurde auch der Farbstoff aus *m*-Amidodimethyltoluidin und Diazobenzolsulfosäure gewonnen, nur dass die Lösung wesentlich concentrirter gehalten wurde. Da der Farbstoff schmierig ausfiel, wurde er in Eisessig gelöst bezw. damit angerieben und mit Wasser angespritzt; eine zur Analyse aus viel Alkohol umkrystallisirte Probe bildete würfelförmige Kryställchen vom Schmp. 205—206°, die sich in Eisessig leicht, mässig in heissem Alkohol, in kaltem Alkohol und in den übrigen Solventien nicht oder schwer lösten. Auch hier wurde ein leicht dissociirendes Acetat erhalten.

0.1855 g Sbst.: 25.1 ccm N (16°, 757 mm).

0.1816 g Sbst.: 0.1144 g BaSO₄.

C₁₅H₁₈N₄SO₃. Ber. N 16.77, S 9.58.

C₁₅H₁₈N₄SO₃ · C₉H₄O₉. Ber. N 14.21, S 8.12.

Gef. » 15.76, » 8.65.

Dass Amidodimethyl-*p*-toluidinazobenzolsulfosäure vorliegt, beweist das Verhältniss zwischen Schwefel- und Stickstoff-Atomen 1 : 4.16.

In der oben beschriebenen Weise wurde der Farbstoff gespalten und die Base isolirt; sie ging unter 49 mm Druck bei 198—202° über und stellte nach der Analyse ein Diamidodimethyltoluidin dar.

0.1765 g Sbst.: 39.8 ccm N (22°, 754 mm).

C₉H₁₅N₃. Ber. N 25.45. Gef. N 25.33.

Die Acetylierung, wie oben ausgeführt (5.5 g Base, 22 ccm Eisessig), gab ein Diacetylderivat (6.3 g) vom Schmp. 234.5—236°, das aus Methylalkohol in rhombischen Tafeln krystallisirte und auch in den Löslichkeitsverhältnissen dem aus *o*-Amidodimethyltoluidin erhaltenen Körper vollkommen entsprach.

0.2103 g Sbst.: 0.4860 g CO₂, 0.1503 g H₂O.

0.1936 g Sbst.: 30 ccm N (23°, 756.9 mm).

C₁₅H₁₉N₃O₃. Ber. C 62.65, H 7.63, N 16.87.

Gef. » 63.02, » 7.94, » 17.38.

Mit Essigsäureanhydrid (12 ccm) 5 Stdn. im Einschmelzrohr auf 155—158° erhitzt, gab das eben beschriebene Diamidodimethyltoluidin (2.1 g) ein Acetylamidotrimethylbenzimidazol vom Schmp. 237—238°, das in Nadeln aus Methylalkohol krystallisirte und also mit dem aus *o*-Amidodimethyltoluidin erhaltenen identisch ist.

0.1356 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.0898 g H₂O.

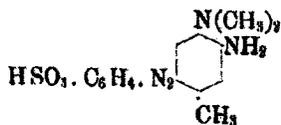
0.1256 g Sbst.: 22.3 ccm N (27°, 760.7 mm).

C₁₂H₁₅N₃O. Ber. C 66.36, H 6.91, N 19.36.

Gef. » 66.07, » 7.35, » 19.59.

Sind aber die Derivate und mithin die aus den beiden Farbstoffen erhaltenen Diamidodimethyltoluidine identisch, so muss in An-

betracht der bekannten Constitution der letzteren dem aus *m*-Amido-dimethyltoluidin erhaltenen Farbstoff nachstehende Formel zukommen, also die Diazogruppe in *p*-Stellung zur Amidogruppe eingegriffen haben und in *m*-Stellung zur Dimethylamidogruppe, welche in diesem Falle keine dirigirende Wirkung ausübt:



433. R. Stoermer: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf secundäre aromatische Amine.

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

(Eingegangen am 14. October.)

Bekanntlich wirkt die salpetrige Säure auf secundäre und tertiäre Amine unter Einführung der Nitrosogruppe, sei es am Stickstoff oder am Kohlenstoff. Aber bei beiden Arten von Aminen kann die Wirkung eine andere werden, was besonders von den tertiären schon genauer bekannt ist, je nach der Art des Amins und je nach den Versuchsbedingungen. Gelegentlich der Darstellung des Methylphenmorpholins durch R. Stoermer und Brockerhof¹⁾ liess man zu Oxydationszwecken gasförmige salpetrige Säure auf die Base einwirken. Nach ganz kurzer Zeit der Einwirkung fiel aus der alkoholischen Lösung ein Nitronitrosamin aus, was die Veranlassung zu den nachfolgenden Versuchen wurde. Beim Studium der Literatur zeigte sich, dass eine solche nitrirende Wirkung der Säure an Kohlenwasserstoffen²⁾ und secundären Aminen nur äusserst selten beobachtet worden ist, dass sie dagegen bei tertiären Aminen in einer ganzen Reihe von Fällen constatirt wurde. So sind von secundären Aminen, so viel ich habe finden können, nur das Tetrahydrochinaldin von Möller³⁾ und einige isomere Dimethyltetrahydrochinoline von Ferratini⁴⁾ vermittelt Salzsäure und Natriumnitrit in Nitronitrosoverbindungen übergeführt worden, ohne dass die Reaction genauer studirt worden wäre. Bei den tertiären Aminen tritt die Nitrogruppe in die Para-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1639.

²⁾ L. H. Friedburg und John A. Mandel, Am. Journ. 12, 7—12 und 54—57.

³⁾ Ann. d. Chem. 242, 314.

⁴⁾ Gaz. chim. 23 [2], 113, 122, 421.

Stellung ¹⁾, wenn diese frei ist; ist sie besetzt, in die Ortho-Stellung ²⁾, seltener in die Meta-Stellung ³⁾ zum Stickstoff. Die Reaction ist fast ausschliesslich so angestellt worden, dass die in einer Säure gelöste Base mit überschüssigem Nitrit behandelt wurde. Was die nitrirende Wirkung der salpetrigen Säure sonst angeht, so sei kurz erwähnt die interessante und seltener beobachtete Thatsache, dass durch die Säure bezw. deren Salze in aromatischen, gebromten oder sulfonirten tertiären Aminen ein directer Ersatz von Brom oder SO_3H stattfinden kann ⁴⁾.

Ich habe nun in Gemeinschaft mit den HHrn. P. Hoffmann und K. Dragendorff die von Stoermer und Brockerhof beobachtete Reaction auf die secundären Amine der Benzolreihe bezw. auf die ringförmigen secundären Amine systematisch ausgedehnt und gefunden, dass erstere alle bei längerer Einwirkung von Salpetrigsäuregas in Nitro- oder sogar Dinitro-Verbindungen übergehen. Die einkernigen heterocyclischen secundären Amine, wie das Piperidin, liefern keine Nitroverbindungen, und von den mehrkernigen nur die, welche einen Benzolkern enthalten und ausgesprochene Basen sind, also den stickstoffhaltigen Ring vollständig hydriert enthalten; nicht also das Methylindol, wohl aber sehr leicht das Hydromethylindol. Bemerkenswerth ist der Unterschied zwischen diesen Aminen und den secundären Basen der Benzolreihe: während erstere oft schon nach Verlauf weniger Minuten in die gut kristallisirenden Nitronitrosoverbindungen übergehen, müssen letztere oft stundenlang mit salpetriger Säure behandelt werden, um das gewünschte Resultat zu liefern. Bei diesen ist die Art und Stellung der sonst noch im System vorhandenen Gruppen von grossem Einfluss.

Nach O. N. Witt besteht bekanntlich die gasförmige salpetrige Säure aus einem Gemisch von N_2O_4 und NO . Dass die nitrirende Wirkung der Säure wohl im Wesentlichen auf der Gegenwart von N_2O_4 beruht, geht daraus hervor, dass letzteres in reinem

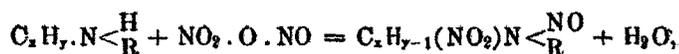
¹⁾ Grimaux und Lefèvre, Compt. rend. 112, 727—30; Hübner, Ann. d. Chem. 210, 371; Pinnow, diese Berichte 30, 2857. Hierher gehört wohl auch St. Niementowski, diese Berichte 20, 1890.

²⁾ Wurster und Schobig, diese Berichte 12, 1811; Michler und Pattinson, diese Berichte 17, 118; Rügheimer und Hoffmann, diese Berichte 18, 2982; J. Pinnow, diese Berichte 27, 3161; 28, 3041.

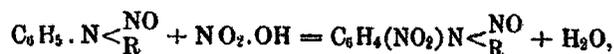
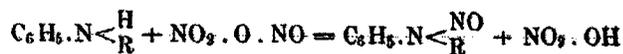
³⁾ Ed. Koch, diese Berichte 20, 2460. Wohl auch Wurster und Sondtner, diese Berichte 12, 1804.

⁴⁾ Wurster und Scheibe, diese Berichte 12, 1816; Michler und Walden, diese Berichte 14, 2176; Koch, diese Berichte 20, 2360. Die nitrirende Wirkung bei Phenolen ist auch öfters beobachtet worden. Schall, diese Berichte 16, 1901; Friedburg und Mandel, Am. Journ. 12, 7—12, 54—57; Oliveri und Tortorici, Gaz. chim. 28 [1], 305.

Zustände die gleiche Umsetzung meist noch sehr viel schneller bewirkt. Man würde danach wohl folgende Gleichung dafür annehmen können:



und in der That scheint die ausserordentlich schnelle Wirkung der salpetrigen Säure bei den ringförmigen Aminen für den gleichzeitigen Eintritt von NO und NO₂ zu sprechen. Da bei den secundären Aminen der Benzolreihe indessen fast immer intermediär die Bildung eines Nitrosamins zu constatiren ist, so kann in dieser Reihe der Vorgang vielleicht folgender sein:

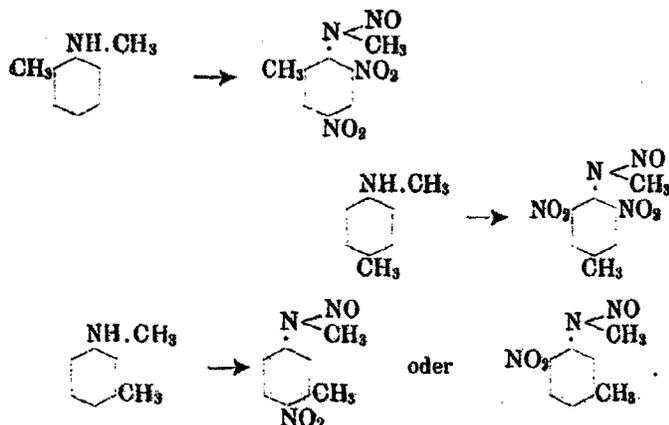


sodass die nitrirende Wirkung der salpetrigen Säure der der Salpetersäure gleichkäme. Es muss aber dem gegenüber hervorgehoben werden, dass, wie besondere Versuche beim Diphenylamin festgestellt haben, ein Nitrosamin bei Ausschluss von Wasser in einem indifferenten Lösungsmittel durch reines Stickstofftetroxyd sehr glatt und schnell in einen Nitrokörper übergeführt wird.

Die salpetrige Säure wurde für den vorliegenden Zweck immer aus As₂O₃ und roher Salpetersäure entwickelt, enthielt also ziemliche Mengen von N₂O₄. Als Lösungs- bzw. Verdünnungs-Mittel für die secundären Basen wurde, ausser Ligroin, Chloroform, Aether und Eisessig, auch Alkohol verwendet. Die besten Ausbeuten entstehen bei manchen Aminen der Benzolreihe bei Suspension in Wasser; am schnellsten erfolgt die Umsetzung meist in Alkohol, natürlich weil diese Mittel sich selbst am Process betheiligen¹⁾. Die indifferenten Lösungsmittel geben aber auch zuweilen gute Resultate, ja selbst ganz ohne Lösungsmittel bekommt man, z. B. beim Monomethylanilin, recht glatt Nitronitrosomethylanilin. Aether anzuwenden, ist nicht sehr zweckmässig, da Nebenreactionen neben her laufen; in einem Falle wurden als Oxydationsproduct des Aethers erhebliche Mengen von Oxalsäure isolirt.

Aus denjenigen secundären Aminen, welche im Benzolkern keinen Substituenten enthalten, entstehen in glatter Weise Paranitrophenylalkylnitrosamine, bei den Monomethyltoluidinen verläuft die Reaction verschieden. Monomethyl-*o*- und -*p*-Toluidin liefern Dinitronitrosokörper, das Methyl-*m*-toluidin eine Mononitronitrosoverbindung:

¹⁾ O. N. Witt, diese Berichte 11, 756.



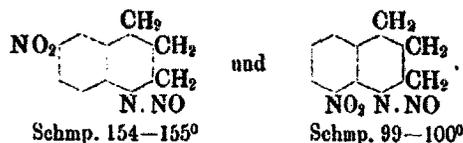
Von den methylirten Chloranilinen liefern die *o*- und die *m*-Verbindung normal eine Nitronitrosoverbindung, ebenso das *m*-Chlor-*o*-toluidin, $C_6H_3(NH.CH_3)(CH_3)Cl$, Monomethyl-*p*-Chloranilin dagegen als Hauptproduct ein Dinitronitrosamin, neben einer kleinen Menge *o*-Nitromethyl-*p*-Chloranilin. Hierbei ist wohl während der Reaction in weiter unten zu erörternder Weise die Nitrosogruppe herausgespalten worden. Das Diphenylamin lieferte in alkoholischer Lösung in sehr glatter Reaction zunächst *p*-Nitronitrosodiphenylamin, eine Substanz, die direct bisher mittels salpetriger Säure nicht hat rein erhalten werden können¹⁾. Bei längerer Einwirkung in Chloroformlösung entsteht *p*-Dinitrodiphenylamin der Hauptsache nach, neben etwas Trinitrodiphenylamin.

Auch bei den secundären Aminen tritt also die Nitrogruppe in die Parastellung, und nur wenn diese besetzt, in Orthostellung zum Stickstoff. Nicht mit Sicherheit ermittelt wurde die Stellung der Nitrogruppe beim *m*-Chloranilin und *m*-Chlor-*o*-Toluidin, weil einmal eine die Nitrogruppe in die *m*-Stellung zum Chloratom dirigirende Wirkung dieses letzteren nicht ausgeschlossen erscheint, und dann, weil bei den Reductionsproducten die Diaminreactionen nicht einwandfrei auftraten.

Von besonderem Interesse waren die Nitroproducte bei den heterocyclischen basischen Ringsystemen. Tetrahydrochinolin lieferte ein Product, das nach Aussehen und Schmelzpunkt durchaus dem schon bekannten Nitronitrosotetrahydrochinolin (dargestellt aus dem Nitrosamin mit Salpetersäure) glich. Es zeigte sich aber bald, dass

¹⁾ Friedburg und Mandel, Am. Journ. 12, 7—12 u. 54—57, O. N. Witt, diese Berichte 11, 756 (nur mit Salpetersäure und Amylnitrit), Meldola, diese Berichte 11, 351.

dieses von L. Hoffmann und Königs¹⁾ beschriebene Product vom Schmp. 137—138° ein Gemisch von Isomeren darstellt, die sich durch sorgsame fractionirte Krystallisation trennen lassen. Nach den bisherigen Erfahrungen war man berechtigt, anzunehmen, dass hier eine Para- und eine Ortho-Verbindung gleichzeitig entstanden waren:



Dieses gleichzeitige Auftreten von Isomeren, das bei den Aminen der Benzolreihe auch nicht ein einziges Mal beobachtet werden konnte, hatte auch statt beim Tetrahydrotoluchinolin, Tetrahydrochin-aldin und beim Hydromethylketol. Beim Hydrophenylindol konnten Isomere nicht aufgefunden werden.

Was die Abspaltung der Nitrosogruppe anlangt, so wurde, um zu den Nitroaminen zu gelangen, fast ausschliesslich die rauchende Salzsäure mit Erfolg angewandt, da das Anilinchlorhydrat²⁾ die Bildung von Nebenproducten zuweilen zulässt. Von Interesse war es, dass bei einzelnen, in der Orthostellung zum Stickstoff nitrirten, ringförmigen Basen die Nitrosogruppe sich vom Stickstoff schon beim Kochen mit Alkohol in sehr glatter Weise ablöste und so die gewünschten Nitrobasen in grosser Reinheit sich erhalten liessen. Aus dem Paranitrosotetrahydrochinolin konnte die Nitrosogruppe durch Erhitzen mit Alkohol unter Druck gleichfalls abgesprengt werden.

Diese Abspaltung der Nitrosogruppe kann, wie oben schon kurz angedeutet, auch sehr glatt und durchaus vollständig durch die Salpetersäure bewirkt werden, wenn in der *p*-Stellung eine Nitrogruppe oder vielleicht ein Chloratom steht, wobei aber dann, selbst wenn man verdünnte Salpetersäure anwendet, zugleich eine Nitrogruppe in die *o*-Stellung zur Amidogruppe tritt. Hr. P. Hoffmann hat auf meine Veranlassung, um den Reactionsverlauf aufzuklären, zahlreiche Versuche angestellt; denn es schien nicht ausgeschlossen, dass zunächst eine Umlagerung der Nitrosogruppe in die *o*-Stellung im Sinne der O. Fischer-Hepp'schen Reaction³⁾ und danach erst eine Oxydation derselben zu Nitro einträte.

In der That reicht die zur Oxydation von NO zu NO₂ nothwendige Menge (also $\frac{2}{3}$ Mol.) Salpetersäure in verdünnter Form hin, um fast die ganze Menge des *p*-Nitrophenylmethylnitrosamins,

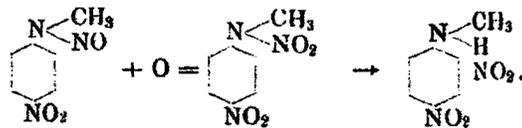
¹⁾ Diese Berichte 16, 730.

²⁾ O. N. Witt, diese Berichte 10, 1309; 11, 757; R. Henriques, diese Berichte 17, 2672.

³⁾ Diese Berichte 19, 2991; 20, 1247.

dessen man sich ausschliesslich zu diesen Versuchen bediente, in *o-p*-Dinitromethylanilin überzuführen. (Erhalten 88.2 pCt. der theoretischen Ausbeute.) Freilich konnte eine vorherige directe Umlagerung der NO-Gruppe in die *o*-Stellung im Sinne von Fischer und Hepp weder mit alkoholischer Salzsäure noch mit Schwefelsäure bewerkstelligt werden. Würde die Nitrosogruppe durch die verdünnte kochende Salpetersäure erst zu Nitro oxydirt, so würde eine Umlagerung in die *o*-Stellung nach den Untersuchungen von Bamberger¹⁾ bei Gegenwart von Mineralsäuren nichts Unerwartetes mehr haben. Begreiflicherweise liess sich unter diesen Umständen der *N*-Methylester der *p*-Nitrodiazobenzolsäure nicht isoliren.

Die zweite Möglichkeit ist die, dass die verdünnte Salpetersäure direct nitrirend wirkt, unter vorheriger oder nachfolgender Abspaltung der Nitrosogruppe. Im ersteren Falle wäre nicht einzusehen, warum *p*-Nitromonomethylanilin für sich keinen Dinitrokörper liefert. Auch aus *p*-Nitromethylacetanilid wird unter den eingehaltenen Bedingungen²⁾ nur die Acetylgruppe abgespalten, ohne dass Nitrirung eintritt. Wird aber die Nitrosogruppe erst nach eingetretener theilweiser Nitrirung durch noch vorhandene Salpetersäure abgespalten, so muss dann die weitere Nitrirung durch die Bildung von Untersalpetersäure bezw. Stickstofftrioxyd erklärt werden, wobei freilich die grosse Ausbeute von 88 pCt. Dinitrokörper keine ausreichende Erklärung findet. Mir scheint die Oxydation der Nitrosogruppe zu Nitro und die Umlagerung nach Bamberger die plausibleste Erklärung für den Vorgang, also



Experimenteller Theil.

Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf secundäre Amine der Benzolreihe.

(Gemeinsam mit Paul Hoffmann.)

p-Nitronitrosomethylanilin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{NO} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$

Leitet man in die wässrige Suspension von 25 g Monomethylanilin unter starker Kühlung einen lebhaften Strom von salpetriger Säure, aus Arsenik und roher Salpetersäure entwickelt, so beginnt das in kurzer Zeit in das Nitrosamin übergehende Oel nach etwa

¹⁾ Diese Berichte 26, 490; 27, 361; 28, 401; 30, 1252.

²⁾ Für alle diese Versuche wurde immer nur $\frac{2}{3}$ Mol. Salpetersäure verwendet.

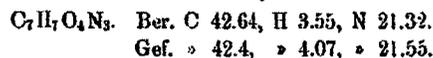
2 Stunden zu erstarren. Eine Reinigung kann man vornehmen, indem man die Masse auf Thon streicht und ölige Verunreinigungen mit wenig heissem Alkohol auszieht. Schneller verläuft die Reaction beim Lösen des Methylanilins in Alkohol; auch aus wasserfreiem Ligroin, Chloroform, Aether und Eisessig wurde der Körper leicht erhalten.

Zur Reinigung krystallisirt man aus ziemlich viel heissem Alkohol, woraus er in langen Nadeln anschiesst; aus Eisessig prachtvolle Rhomboëder von schwach gelblicher Farbe. Ausbeute bei Anwendung von Wasser oder Alkohol 70 pCt. der Theorie. Der corrigirte Schmelzpunkt, am Normalthermometer bestimmt, liegt bei 100 - 101°. Fischer und Hepp¹⁾ geben an 104°, Meldola und Salmon²⁾ 100° und Bamberger³⁾ 101--102°.



Leitet man reines Stickstofftetroxyd in eine eisgekühlte, absolut ätherische Lösung von Methylanilin und lässt nach einiger Zeit aus der dunklen Lösung den Aether verdunsten, so hinterbleiben gleichfalls Krystalle von Nitronitrosomethylanilin.

Kochen mit rauchender Salzsäure führt in *p*-Nitromethylanilin vom Schmp. 152° über. Beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure (1 Th. concentrirte Salpetersäure, 2 Th. Wasser) entsteht nahezu quantitativ *o-p*-Dinitromethylanilin. Man erwärmt so lange, bis das anfangs geschmolzene Nitronitrosamin erstarret. Weiteres Kochen verschmiert. Aus heissem Eisessig erhält man kanariengelbe Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer. Schmp. 176--177° (corr.), Bamberger und Voss⁴⁾ 174.5--175°, Leymann⁵⁾ 178°.



Kocht man 1 g Nitronitrosamin mit 1.66 g 13.9-procentiger Salpetersäure ($\frac{1}{3}$ Mol.-Gew.) unter häufigem Umschütteln 7 Stdn. auf dem Wasserbade, so erhält man unter Entweichen von Stickoxyden 0.96 g Dinitromethylanilin (neben 0.12 g eines schmierigen Productes), was einer Ausbeute von 88.2 pCt. der Theorie entspricht. Kocht man unter genau denselben Bedingungen 1 g *p*-Nitromethylanilin mit der entsprechenden Menge derselben Salpetersäure, so findet die Bildung des Dinitrokörpers nicht statt.

Acetyl-*p*-Nitromethylanilin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, entsteht, wenn man 5 g Nitromethylanilin mit 25 g Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr 14 Stunden auf 175° erhitzt. Man krystallisirt

¹⁾ Diese Berichte 19, 2993.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 53, 776.

³⁾ Diese Berichte 30, 1252.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 1257.

⁵⁾ Diese Berichte 15, 1234.

das Product zweimal aus kochendem Alkohol und erhält ein graues krystallinisches Pulver vom Schmp. 152—153°. Da der Schmelzpunkt derselbe war, wie der des nichtacetylierten Körpers, so wurde durch bekannte Reactionen der Nachweis des Acetyls erbracht.

$C_9H_{10}O_3N_2$. Ber. N 14.33. Gef. N 14.70.

Gasförmige salpetrige Säure spaltet die Acetylgruppe ab, unter Ersatz durch die Nitrosogruppe. Kocht man den Körper mit der einem Mol.-Gew. entsprechenden Menge 13.9-procentiger Salpetersäure, so tritt keine Nitrirung ein und das Acetyl wird abgespalten, da es in dem entstandenen Product durch die Essigesterreaction nicht mehr nachweisbar ist.

Kocht man *p*-Nitronitrosomethylanilin mit Wasserstoffsperoxyd, so bleibt es unverändert. Dasselbe ist der Fall beim Behandeln mit alkalischer Ferricyankaliumlösung und Chromsäure-Eisessig. Eine Oxydation von NO_2 zu Nitro kann also auf diesem Wege nicht erreicht werden.

Löst man das Nitronitrosamin in einem grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol, welcher $1\frac{1}{2}$ pCt. Salzsäure enthält, so ist nach dreiwöchigem Stehen keine Veränderung eingetreten. Beim Kochen damit wird die Nitrosogruppe abgespalten. Löst man 5 g des Körpers in 200 g wasserfreiem Aether und fügt 100 ccm gesättigte, absolut alkoholische Salzsäure hinzu, so ist nach 24 Stunden keine Veränderung zu bemerken, nach vierwöchigem Stehen ist nur noch *p*-Nitromethylanilin vorhanden.

Kalte, concentrirte Schwefelsäure ist vollständig ohne Einwirkung, ebenso kochende, verdünnte.

o-p-Dinitronitrosomethylanilin, $NO_2.C_6H_3(NO_2)N\begin{matrix} NO \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix}$,

bildet sich, wenn man 3 g des nach obigen Angaben darstellbaren Dinitromethylanilins in 20 ccm Alkohol löst, und unter Eiskühlung salpetrige Säure einleitet, wobei sich nach kurzer Zeit lange Nadeln abscheiden, die abfiltrirt werden. Man verdunstet das Filtrat im Vacuum und erhält so sehr gute Ausbeute; lässt man es dagegen an der Luft verdunsten, so wird immer eine gewisse Menge der Ausgangssubstanz zurückgebildet, die dann schwer von dem Nitrosamin zu trennen ist. Die Nitrosogruppe sitzt ausserordentlich locker, und wird durch alkoholische Salzsäure, durch verdünnte Salpetersäure, sowie durch heissen Eisessig schon abgespalten. Aus heissem Alkohol erhält man es in flachen, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 85—86°.

$C_7H_6O_5N_4$. Ber. C 37.17, H 2.66, N 24.78.
Gef. » 37.67, » 2.78, » 24.98.

p-Nitronitrosoäthylanilin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Der Körper wird in derselben Weise wie die Methylverbindung dargestellt. Ausbeute sehr gut. Aus heissem Alkohol lange, strohgelbe Nadeln vom Schmp. 119—120°.

Die daraus durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure erhältliche *o-p*-Dinitroverbindung, die schon verschiedentlich auf anderen Wegen dargestellt ist¹⁾, bildet blassgelbe Kryställchen vom Schmp. 113—114°. Das Nitrosamin daraus entsteht wie das obige Dinitro-nitrosomethylanilin und bildet goldgelbe Krystallblättchen vom Schmp. 51.5—52.5°. Die Nitrosogruppe ist ebenso leicht abspaltbar, wie bei der genannten Verbindung.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_4$. Ber. N 23.33. Gef. N 23.28.

Verhalten der salpetrigen Säure gegen die methylieren Chloraniline.

Was die Darstellung der drei methylieren Chloraniline anlangt, so wurde sie in der bekannten Weise durch Behandeln der primären Amine mit Jodmethyl und Reinigung über die Nitrosamine vorgenommen. Das zur Darstellung von *o*-Chloranilin nothwendige *o*-Chlor-nitrobenzol verdanken wir der Liberalität der Chemischen Fabrik Griesheim.

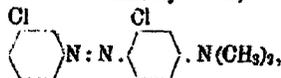
Methyl-*o*-chloranilin entsteht in guter Ausbeute und bildet eine schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit vom Sdp. 215—216° (corr.) bei 764 mm. Spec. Gewicht bei 11.5° = 1.1735. Das Nitrosamin ist flüchtig, sein spec. Gewicht bei 15° = 1.266.

Methyl-*m*-chloranilin bildet sich in erheblich geringerer Ausbeute, weil Nebenreactionen neben her laufen²⁾. Sdp. 234.5—235.5° (corr.) bei 764 mm. La Coste und Bodewig³⁾ geben 240° an. Spec. Gewicht bei 11.5° = 1.174. Das zugehörige Nitrosamin krystallisirt in bräunlichen Krystallblättchen vom Schmp. 34—35°.

Aethyl-*m*-chloranilin entstand wegen des Ausbleibens von Nebenreactionen in einer Ausbeute von 66 pCt. Bräunliche Flüssig-

¹⁾ Van Romburgh, Rec. 2, 104; Norton, Allen, diese Berichte 18, 1997; Hempel, Journ. f. prakt. Chem. [2] 30, 199.

²⁾ Als Nebenproducte wurden zwei Körper isolirt: eine geringe Menge schwerer, in Alkohol löslicher, orangegelber Nadeln vom Schmp. 84—85°, die sich als Chlorbenzol-azo-chlordimethylanilin,



herausstellten (Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Cl}_2$ Proc. N 14.29, gef. N 14.76), etwas unreinigt mit einer andern, in dunkelrothen Säulen krystallisirenden Substanz vom Schmp. 92—93°.

³⁾ Diese Berichte 18, 430.

keit vom Sdp. 243—244° (corr.) bei 760 mm. Spec. Gewicht = 1.120 bei 19°. Die Nitroverbindung ist ein Oel vom spec. Gewicht = 1.227 bei 20°.

Methyl-*p*-chloranilin. Ausbeute 15 g aus 50 g *p*-Chloranilin. Oel vom Sdp. 239—240° bei 764 mm. Spec. Gewicht = 1.169 bei 11.5°. Das Nitrosamin krystallisirt in bis 1 1/3 cm langen Säulen vom Schmp. 51°).

Methyl-*m*-chlor-*o*-toluidin, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, wurde aus dem zufällig zur Verfügung stehenden zugehörigen Nitrochlorotoluol dargestellt und ist eine anfangs farblose, später sich grünlich färbende Flüssigkeit vom Sdp. 248.5—249.5° bei 760 mm. Spec. Gewicht = 1.138 bei 19°. Das Nitrosamin ist ein Oel vom spec. Gewicht = 1.226 bei 20°.

p-Nitronitrosomethyl-*o*-chloranilin.

Man löst 5 g Methyl-*o*-chloranilin in 20 cem Alkohol und leitet unter Eiskühlung salpetrige Säure ein. Nach einer Stunde scheiden sich reichlich Krystalle ab; man giesst in viel Wasser, neutralisirt mit Soda und filtrirt. Ausbeute nahezu quantitativ. Flache, weissgelbe Nadeln vom Schmp. 94.5—95.5°.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 38.98, Cl 16.47.
Gef. *) 38.29, » 16.25.

Kocht man die Nitronitrosoverbindung mit rauchender Salzsäure bis zur vollständigen Lösung, so erhält man bei der Neutralisation Nitrochlormethylanilin in vollkommener Reinheit. Kleine, schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 116—117°.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 45.04, N 15.01.
Gef. *) 45.06, » 15.34.

Nitronitrosomethyl-*m*-Chloranilin

bedurfte zu seiner Gewinnung fast zweitägigen Einleitens von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung. Der Körper krystallisirt aus heissem Alkohol in prachtvollen, schwach bräunlichen Säulen, die bis 1.5 cm Länge erreichen. Schmp. 67.5—68.5°.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 38.98. Gef. C (nach Messinger) 38.70.

Die Nitroverbindung, mit rauchender Salzsäure gewonnen, bildet kanariengelbe Nadelchen vom Schmp. 106—107°.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 45.04. Gef. C (nach Messinger) 44.59.

*) Koch, diese Berichte 20, 2460.

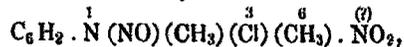
*) Nach Messinger; nach der üblichen Art wurde stets viel zu wenig Kohlensäure gefunden.

Nitronitrosoäthyl-*m*-Chloranilin

bildet sich schon nach 8-stündigem Einleiten von N_2O_3 in die alkoholische, eisgekühlte Lösung. Aus heissem Alkohol kleine, mattgelbe Nadeln vom Schmp. 72.5–73.5°.

$C_8H_9O_3N_2Cl$. Ber. C 41.83, N 18.3.
Gef. (nach Messinger) » 42.72, » 18.59.

Die Nitroverbindung bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 75.5–76.5°. Bei der Redaction mit Zinn und Salzsäure entstand eine Base, die an der Luft sehr schnell in eine schwarze Schmiere überging, sodass Diaminreactionen zwecks Ermittlung der Stellung der eingetretenen Nitrogruppe nicht ausführbar waren.

Nitronitrosomethyl-*m*-Chlor-*o*-Toluidin,

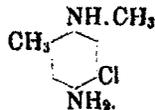
bildet sich nach sechsstündigem Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung der secundären Base. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in grossen, dicken, weissgelben Blättern vom Schmp. 80.5–81.5°.

$C_8H_9O_3N_2Cl$. Ber. C 41.83, N 18.3.
Gef. (nach Messinger) » 41.15, » 18.54.

Die zugehörige Nitroverbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen, intensiv gelben Nadelchen vom Schmp. 185–186°.

$C_8H_9O_3N_2Cl$. Ber. N 13.97 Gef. N 14.15.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde ein in bräunlichen Nadeln krystallisirendes Diamin vom Schmp. 85° erhalten, das sich in saurer Lösung mit Nitrit braun färbte. In salzsaurer Lösung, mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid behandelt, lieferte es eine sehr schöne Violetfärbung, sodass man nach dieser Reaction geneigt sein dürfte, folgende Constitution für den Körper anzunehmen:



Danach wäre der Eintritt der Nitrogruppe in normaler Weise vor sich gegangen.

o-*o*-Dinitronitrosomethyl-*p*-Chloranilin

entsteht nach 14-stündigem Einleiten von Salpetrigsäuregas in die eisgekühlte alkoholische Lösung von *p*-Chlormethylanilin. Man giesst in Wasser, neutralisirt mit Soda und filtrirt ab. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol ergaben sich zwei Körper, die, da von dem einen nur sehr wenig gebildet war, durch Auslesen getrennt werden mussten.

Der Hauptmenge nach bildet sich die in mattgelbweissen, flachen Nadeln krystallisirende Dinitronitrosoverbindung vom Schmp. 99—99.5°.

$C_7H_5O_5N_4Cl$. Ber. C 32.25, N 21.5.

Gef. (nach Messinger) » 31.98, » 21.48.

Der in geringer Menge auftretende Nebenkörper krystallisirt in glänzenden, rothbraunen, sehr spitzen Pyramiden vom Schmp. 109—110°. Seine Löslichkeit in kalter, rauchender Salzsäure liess auf einen Nitrokörper schliessen, aus dem die Nitroso-Gruppe bereits abgespalten war. In der That stimmt der Schmelzpunkt fast genau mit dem von Bamberger und Stingelin¹⁾ dargestellten *o*-Nitromethyl-*p*-Chloranilin überein (108—109°). Die Stickstoffbestimmung ergab freilich anstatt 15.02 pCt. Stickstoff 17.97 pCt., doch konnte sie nur mit geringer Substanzmenge ausgeführt werden, die zudem wohl noch etwas mit dem stickstoffreicheren Dinitrokörper verunreinigt war.

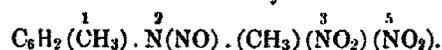
Dinitromethyl-*p*-chloranilin bildet sich leicht aus dem Nitrosokörper mit concentrirter Salzsäure und stellt sehr schöne, orange-farbene Nadeln vom Schmp. 100—100.5° dar.

$C_7H_5O_4N_3Cl$. Ber. C 36.29, N 18.14.

Gef. (nach Messinger) » 35.82, » 18.48.

Salpetrige Säure und die methylirten Toluidine.

Dinitronitrosomethyl-*o*-toluidin,



Methyl-*o*-toluidin liefert nach zweistündiger Einwirkung von salpetriger Säure den obigen Dinitronitrosokörper vom Schmp. 94—95°, der nach dem Umkrystallisiren schöne, glänzende, schwach gelb gefärbte Rhomboëder bildet.

$C_8H_5O_5N_4$. Ber. C 40.00. Gef. (nach Messinger) C 39.48.

Bestätigt wurde die dafür angenommene Constitution durch Ueberführung in den Dinitrokörper, der von Bamberger und Seitz²⁾ durch Umlagern des *N*-Methylesters der *m*-Nitrodiazo-*o*-toluolsäure bereits dargestellt war. Aus heissem Alkohol krystallisirt, bildet dieser leuchtend gelbe Nadelchen, für die der Schmp. 126.5—127.5° gefunden wurde. (Bamberger und Seitz: 128°.)

$C_8H_5O_4N_3$. Ber. C 45.50, N 19.91.

Gef. (nach Messinger) » 45.18, » 19.33.

Nitronitrosomethyl-*m*-toluidin, $C_6H_3(CH_3)^1.N(NO)^3.(CH_3)^6(NO_2)^6$.

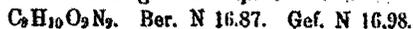
Entsteht nach sechsständiger Einwirkung als allmählich erstarrendes Oel. Lange, sehr breite Krystallblätter von schwach gelblicher Farbe, Schmp. 73—74°.

$C_8H_5O_4N_3$. Ber. C 49.23. Gef. (nach Messinger) C 48.57.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1261.

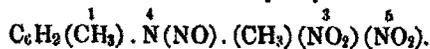
²⁾ Diese Berichte 30, 1255.

Durch Abspalten der Nitrosogruppe entsteht eine Nitroverbindung, die in derben, gelbbraunen Blättern krystallisirt und schöne blaue Oberflächenfarben zeigt. Schmp. 92—93°.



Durch Reduction entsteht ein schwarzes, schmieriges Product.

Dinitronitrosomethyl-*p*-toluidin,



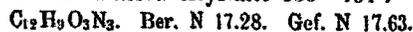
Entsteht nach sechsständiger Einwirkung in nahezu quantitativer Ausbeute. Der Schmelzpunkt lag bei 125°, wie Gattermann¹⁾, der die Verbindung zuerst dargestellt hat, angiebt. Die zugehörige Nitroverbindung bildet gelbrothe Krystalle und schmilzt, wie gefordert, bei 129—130°.

Salpetrige Säure und Diphenylamin.



Dieser Körper, den Witt²⁾ nur mittelst Amylnitrit und Salpetersäure rein darstellen konnte, entsteht leicht in folgender Weise.

5 g Diphenylamin, gelöst in 20—25 ccm Alkohol, werden unter Eiskühlung 20 Minuten mit Salpetrigsäuregas behandelt, wobei reichliche Krystallauscheidung stattfindet. Man giesst Alles in Wasser, neutralisirt mit Soda und erhält eine fast quantitative Ausbeute. Schmelzpunkt der fast weissen Krystalle 133—134°.



Lässt man etwa 3 Stunden einwirken, so entsteht eine orange-farbene krystallinische Masse, die sich schwer in Alkohol löst und zwischen 156 und 170° schmilzt. Vielleicht liegt derselbe Körper vor, den Meldola³⁾ durch Einleiten von salpetriger Säure in eine eis-sigsäure Lösung von Diphenylamin erhielt.

Der Nitronitrosokörper entsteht auch leicht, wenn man zu einer Lösung von Nitrosodiphenylamin in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff einige Tropfen reines Stickstofftetroxyd giebt und kurze Zeit stehen lässt. An den Wandungen des Gefässes scheidet sich der Nitronitrosokörper in schönen, langen Nadeln vom richtigen Schmelzpunkt aus.

Arbeitet man in Chloroformlösung, so erfolgt nach 2 Stunden eine Ausscheidung von Krystallen, die im Wesentlichen aus

symm. p-Dinitrodiphenylamin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, besteht, die aber hartnäckig eine rothbraune Verunreinigung zurückhält. Schmp. 214—214.5°. Aus heissem Alkohol gelbe Nadeln mit blauem Reflex.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1487.

²⁾ Diese Berichte 11, 756.

³⁾ Diese Berichte 11, 351.

$C_{19}H_{19}O_4N_3$. Ber. N 16.22. Gef. N 16.45.

Bei einem anderen Versuch entstand eine geringe Menge gelber Nadeln vom Schmp. 156.5—157°. Dieser stimmt mit dem von Willgerodt¹⁾ für *unsymm. o-p*-Dinitrodiphenylamin angegebenen (156—157°) überein. Wegen Substanzmangel konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden.

Anserdem konnte noch ein bei 170—173° schmelzender Körper isolirt werden, dessen Analyse auf ein Trinitrodiphenylamin hinweist.

$C_{12}H_8O_6N_4$. Ber. N 18.42. Gef. N 18.83, 18.86.

Verdünnte Salpetersäure führt, ebenso wie salpetrige Säure, den *p*-Nitronitrosokörper in *p*-Dinitrodiphenylamin über.

Einwirkung von Salpetrigsäuregas auf heterocyclische secundäre Basen.

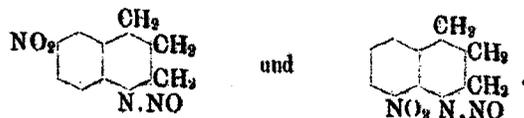
(Gemeinsam mit Kurt Dragendorff.)

Salpetrige Säure und Tetrahydrochinolin: Nitronitrosotetrahydrochinolin.

Ein Product, das dem von L. Hoffmann und Königs²⁾ beschriebenen durchaus ähnlich ist, bildet sich leicht, wenn man salpetrige Säure auf Tetrahydrochinolin, das mit der doppelten Menge Wasser oder noch besser mit 2½ Vol. Alkohol versetzt ist, einwirken lässt. In beiden Fällen erhält man unter Umständen sogleich ein gut krystallisirendes Product, manchmal aber ist es aus unaufgeklärten Gründen sehr stark verschmiert und dann nur mühsam zu reinigen. Oberflächlich gereinigt, besitzt es den Schmp. 137—138°. Bei dem vielfach vorgenommenen Umkrystallisiren zeigte es sich aber, dass ein Gemisch zweier verschiedener Körper von gleicher Zusammensetzung vorlag, die sich durch ihre Farbe und etwas durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Aus heissem Alkohol krystallisirt leichter eine schöne, gelbe Verbindung, deren Schmp. allmählich bis auf 154—155° hinaufging, während in den Mutterlaugen eine Substanz zurückbleibt, die in braunen, derben Nadeln vom Schmp. 99—100° erhalten werden kann. Es ist somit wohl anzunehmen, dass das von Hoffmann und Königs beschriebene Product, das aus dem Nitrosamin durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure erhalten war, gleichfalls ein Gemisch dieser beiden Isomeren darstellt. Nach den allgemeinen Annahmen über Schmelzpunktregelmässigkeiten ist man berechtigt, die höher schmelzende Verbindung als die *p*-, die niedriger schmelzende als die *o*-Nitroverbindung anzusehen:

¹⁾ Diese Berichte 9, 977.

²⁾ Diese Berichte 16, 730.



Die in schönen, gelben, glänzenden Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 154—155° gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_9H_9O_3N_3$. Ber. C 52.17, H 4.34, N 20.28.
Gef. » 52.44, » 3.57, » 20.63.

Die Analysen dieser Verbindungen machten erhebliche Schwierigkeiten, insbesondere die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen, sodass die Resultate manchmal viel zu wünschen übrig lassen. Die Stickstoffbestimmungen liessen sich meist bei einer vorgelegten Silberspirale ganz gut ausführen.

Die in rothbraunen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 99—100° lieferte folgende Analysenzahlen:

$C_9H_9O_3N_3$. Ber. C 52.17, H 4.34, N 20.28.
Gef. » 52.22, » 4.62, » 20.29.

Das Gemisch der Nitronitrosoverbindungen, aus dem der niedriger schmelzende Körper wegen sich bildender Verunreinigungen manchmal garnicht oder nur sehr schwer abzuscheiden war, entsteht auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine absolut ätherische Lösung von Tetrahydrochinolin, sowie in eine wässrige Suspension von reinem Nitrosamin. Reines Stickstofftetroxyd reagirt im unverdünnten Zustande sehr heftig mit Tetrahydrochinolin, weniger stürmisch beim Zugeben zu einer absolut ätherischen Lösung, oder beim Einleiten des gasförmigen Oxydes in die Base. In allen drei Fällen liessen sich die beiden Isomeren auffinden. Das Paranitronitrosamin konnte durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure nicht, wie das *p*-Nitronitrosomethylanilin, in eine Dinitroverbindung übergeführt werden; es resultirte ein Harz, das nur verunreinigtes Nitronitrosamin darstellte.

Behandelt man die beiden Isomeren mit rauchender Salzsäure so gehen sie allmählich in Lösung, und Wasser fällt dann die entsprechenden Nitroverbindungen aus.

Paranitrotetrahydrochinolin bildet dunkelgelbe Nadeln, mit bläulich-metallischem Reflex, vom Schmp. 163—164°.

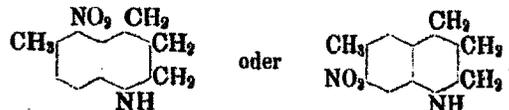
$C_9H_{10}O_2N_2$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.38.

Orthonitrotetrahydrochinolin krystallisirt in leuchtend rothen Nadeln vom Schmp. 82—83°.

$C_9H_{10}O_2N_2$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.89.

Beide Verbindungen sind schwache Basen, die *o*-Verbindung noch schwächer, als die *p*-Verbindung; sie lösen sich in Säuren und fallen auf Zusatz von Wasser oder Soda unverändert wieder aus. Mit Natronlauge tritt meist Verschmierung ein.

Leider war die Ausbeute sehr gering und trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, mehr davon zu erhalten. Der Körper löste sich leichter in Salzsäure, als der isomere, war also eine stärkere Base, und wurde nicht durch Wasser, sondern erst durch Soda ausgefällt. Nach den Untersuchungen von Lellmann¹⁾ ist nun bei den *m*-Nitroaminen der basische Charakter durch die Nitrogruppe am wenigsten geschwächt, sodass man hier vielleicht einen der wenigen²⁾ Fälle hat, wo die Nitrogruppe bei besetzter Parastellung in Meta zum Stickstoff tritt:



Kocht man den Nitronitrosokörper vom Schmp. 122° mit Alkohol drei Stunden am Rückflusskühler, so färbt sich die zuerst gelbe Lösung allmählich tief roth, und beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibt der reine Nitrokörper vom Schmp. 103—105°. Die Loslösung der Nitrosogruppe findet hier noch sehr viel leichter statt, als bei der entsprechenden Tetrahydrochinolinverbindung. Der durch concentrirte Salzsäure erhaltene Körper ist natürlich identisch mit diesem.

p-Nitronitrosotetrahydro-*o*-toluchinolin.

Entsteht in recht guter Ausbeute beim Einleiten von N_2O_3 in die alkoholische Lösung der nach Bamberger und Wulz³⁾ dargestellten Tetrahydroverbindung. Es bildet kleine, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 100—102°, ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht in einem Gemisch von Alkohol und Benzol.

$C_{10}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 19.00. Gef. N 19.30.

Hier konnte das Auftreten von Isomeren nicht beobachtet werden. Durch Salzsäure lässt sich leicht die Nitrosogruppe abspalten, und der Nitrokörper fällt dann aus der sauren Lösung durch Wasser aus. Schwache Base, dunkelgelbe Krystalle mit schwach bläulichem, metallischem Glanz vom Schmp. 142°. Leicht löslich in Alkohol.

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 14.63. Gef. N 15.09.

Salpetrige Säure und Tetrahydrochinaldin.

Beim Einleiten von N_2O_3 -Gas in eine alkoholische Lösung der Base entsteht nach etwa 20 Minuten eine Nitronitrosoverbindung in citronengelben Krystallen, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol (und wenig Benzol) den Schmp. 152—153° zeigten und mit

¹⁾ Diese Berichte 17, 2719.

²⁾ Koch; diese Berichte 20, 2460.

³⁾ Diese Berichte 24, 2061.

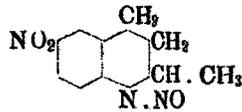
der von Möller¹⁾ beschriebenen Verbindung identisch sind. Sie sind in Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht in Aether und Benzol.

$C_{10}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 19.00. Gef. N 19.27.

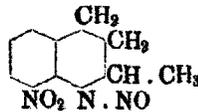
Aus der Mutterlauge liess sich noch spurenweise eine zweite isomere Verbindung vom Schmp. 105–107° isoliren, deren Krystalle etwas dunkler gefärbt waren, als die der ersten. Leider reichte die Menge nur zu einer Stickstoffbestimmung hin.

$C_{10}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 19.00. Gef. N 19.34.

Den beiden Verbindungen dürften folgende Formeln zukommen:



Schmp. 152–153°.



Schmp. 105–107°.

Aus der ersteren Verbindung konnte durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure leicht die NO-Gruppe abgespalten werden. Die Nitroverbindung, die bei 130–132° schmilzt, krystallisirt in dunklen, braunrothen, prachtvoll metallisch glänzenden Krystallen.

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 14.63. Gef. N 14.76.

Salpetrige Säure und Hydromethylketol.

Die Hydrirung des Methylketols geschah nach der von Jackson²⁾ angegebenen Methode und lieferte die ölige Hydroverbindung in guter Ausbeute. Sdp. 227–228°.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure lässt sich die Nitro-nitrosoverbindung leicht isoliren. Sie bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 135°.

$C_9H_9O_3N_3$. Ber. N 20.28. Gef. N 20.50.

Aus der Mutterlauge konnte in kleinen Mengen ein Isomeres in dunkelgelben Krystallen erhalten werden, die nach häufigem Umkrystallisiren den Schmp. 103° besaßen.

$C_9H_9O_3N_3$. Ber. N 20.28. Gef. N 20.33.

Die Isomerie ist vermuthlich dieselbe wie beim Tetrahydrochinaldin. Aus der höher schmelzenden Verbindung konnte leicht der zugehörige Nitrokörper vom Schmp. 82° gewonnen werden, der in braunen, schönen Metallglanz zeigenden Nadeln krystallisirte.

$C_9H_{10}O_3N_2$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.41.

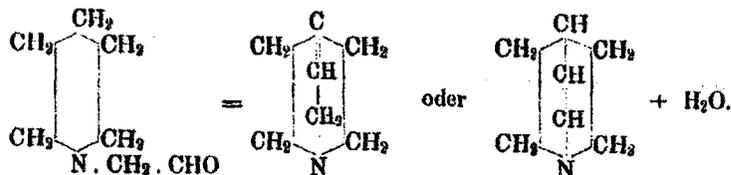
Salpetrige Säure und Hydrophenylindol.

Das Hydrophenylindol wurde nach den Angaben von E. Fischer und Schmidt³⁾ aus α -Phenylindol mit Zink und Salzsäure, noch besser fast mit Zinn und Salzsäure dargestellt und zeigte sogleich den

¹⁾ Ann. d. Chem. 242, 314.

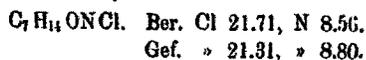
²⁾ Diese Berichte 14, 383.

³⁾ Diese Berichte 21, 1075.



Die verschiedensten Condensationsmittel, so Chlorzink in Eisessiglösung, Natriumäthylat etc., versagten aber vollständig, vielmehr verlief die Reaction immer in anderer Weise, nämlich so, dass der Aldehydrest abgespalten und Piperidin regenerirt wurde.

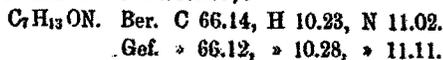
Was den Aldehyd anlangt, den auf meine Veranlassung im hiesigen Institut Herr Dr. Schneider dargestellt hat, so lässt er sich aus dem von mir und Burkert¹⁾ gewonnenen Piperidoacetal durch Verseifung mit conc. Salzsäure erhalten. Man erwärmt das Acetal mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflusskühler und saugt dann Wasser und überschüssige Säure im Exsiccator bei 50° ab. Die zunächst nach einer Woche syrupös erstarrende Masse kann krystallinisch nur durch häufig wiederholtes Verreiben mit absolutem Aether erhalten werden. Einmal krystallinisch geworden, bildet der salzsaure Piperidoaldehyd vollständig luftbeständige, weisse Krystalle vom Schmp. 103°.



Das Platindoppelsalz bildet prachtvoll krystallisirende, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 121—122°, das Goldsalz kleine, gelbe Krystalle vom Schmp. 109—111°.

Bemerkenswerth ist, dass auch der freie Piperidoaldehyd aus dem salzsauren Salz als krystallisirende Substanz erhalten werden kann, wenn man dies mit Natronlauge versetzt und ausäthert. Die zuerst salbenartig erhaltene Masse erstarrt auf Thon bald krystallinisch und wird am besten aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, kaum in Wasser, in welchem die Krystalle beim Erwärmen schmelzen. Nach einiger Zeit zersetzt sich der freie Aldehyd.

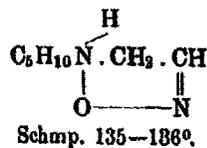
Analyse (des Hrn. Dr. Schneider):



Ein krystallisirendes Oxim des Aldehyds kann so erhalten werden, dass man eine essigsäure Lösung des salzsauren Salzes mit salzsaurem Hydroxylamin und allmählich mit so viel Natronlauge versetzt, dass in der Flüssigkeit eine kleine Menge freier Säure verbleibt. Dabei scheidet sich allmählich das Oxim in weissen Flocken aus, die man

¹⁾ Diese Berichte 27, 2016; 28, 1247.

zur Reinigung in Alkohol löst und mit wasserfreiem Aether fällt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Chloroform. Offenbar liegt eine Art inneres Salz vor:



Analyse (des Hrn. Dr. Schneider):

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{ON}_2$. Ber. N 19.71. Gef. N 19.82.

Sehr leicht liess sich auch ein gut krystallisirendes Semicarbazon gewinnen, das natürlich noch eine starke Base darstellt. Schmp. 76°.

Rostock; October 1898.

485. A. Wohl: Zur Geschichte des Phenylhydroxylamins.

(Eingegangen am 14. October.)

In dem letzter erschienenen Heft dieser Berichte giebt Hr. H. Ley¹⁾ als Einleitung zu einer Arbeit: »Ueber Oxyamidoxime, eine neue Klasse von Hydroxylaminderivaten« eine kurze Uebersicht über die primären Hydroxylaminverbindungen und citirt dabei als typischen Vertreter derselben in der aromatischen Reihe das »Phenylhydroxylamin Bamberger's«. So sehr ich die Verdienste des letztgenannten Forschers um die weitere Bearbeitung des Gebietes der aromatischen Hydroxylaminderivate anerkenne, so muss ich doch Einspruch erheben gegen eine Bezeichnung, durch die Hrn. Bamberger zu Unrecht und sicherlich auch ohne sein Wissen und Willen die Priorität für die Entdeckung dieser Körperklasse zugeschrieben wird.

Die neutrale Reduction von aromatischen Nitroverbindungen zu Hydroxylaminderivaten im Allgemeinen und das Phenylhydroxylamin im Besonderen ist in der ersten Hälfte des Jahres 1893 von mir aufgefunden und am 6. bzw. 12. Juli desselben Jahres zum Patent angemeldet worden. (D. R.-P. 84138/1893.) Fast ein Jahr später hat Hr. Bamberger das Phenylhydroxylamin unabhängig von mir auch erhalten und darüber in den Berichten²⁾ Mittheilung gemacht.

¹⁾ Diese Berichte 81, 2126.

²⁾ Diese Berichte 27, 1347 (1894).

Berichtigungen.

- Jahrg. 31, Heft 11, S. 1801, Z. 10 und Z. 3 v. u. lies: »Silva« statt »Silone.
» 31, » 11, » 1802, Z. 4 und Z. 6 v. o. lies: »Silva« statt »Silone«
» 31, » 13, » 2025, Z. 14 v. o. lies: »alkalischer« statt »alkoholischer«.
» 31, » 13, » 2091, Z. 3 v. o. lies: »Natriumdralit« statt »Natrium-
hydrat«.

Sitzung vom 24. October 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. T. E. Thorpe aus London.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Megerle, W., Plattenstr. 19, Zürich (durch A. Werner und C. Schall);

Lauenstein, Dr. O., Peine (Hannover) }
Gutmann, Dr. Aug., Hirschapotheke, } (durch R. Wein-
Fürth bei Nürnberg } land und C. Mai);

Tigges, Dr. H., Kantstr. 143, }
Charlottenburg } (durch P. Jacobson und
Alapont, Prof. José, Valencia } R. Stelzner);
(Spanien)

Kreuder, Dr. W., pharmakolog. Institut, Berlin (durch W. Traube und R. Stelzner);

Seuffert, Otto, Arcisstr. 1, } München (durch J. Thiele
v. Liebig, Hans Freiherr, } und W. Koenigs);
Türkenstr. 93,

Ebers, Anton, Hunnenstr. 26, Greifswald (durch Th. Posner und R. Stelzner).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie; fortges. von Carl Hell. Lfrg. 82. (Stilbazoline—Stromzin.)
703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 91—94. Hamburg, Leipzig 1898.
773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausg. von F. B. Ahrens. III. Bd., Heft 6. Edmund Jensch, Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. Heft 7—8: W. Herz. Ueber die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. Stuttgart 1898.

943. Dammer, O. Handbuch der chemischen Technologie. 4. Bd. Stuttgart 1898. (Von Hrn. Dr. Börnstein.)
944. Ost, H. Lehrbuch der technischen Chemie. 3. Aufl. Hannover 1898.
945. Windisch, Wilhelm. Das chemische Laboratorium des Brauers. 4. Aufl. Berlin 1898.
946. Heyne, Paul. Praktisches Wörterbuch der Elektrotechnik und Chemie. I. Theil. Deutsch-englisch-spanisch. Dresden 1898.
947. Kekulé-Bibliothek. Bücherverzeichnis der Bibliothek der Farnefabriken vorm. Fried. Bayer & Cie. in Elberfeld. Elberfeld 1898.
450. Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie. I. Bd. III. Abthlg.: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper. 2. Hälfte (Schluss des I. Bandes). Braunschweig 1898.
813. Das Buch der Erfindungen, Gewerbe und Industrien. 9. Aufl. Bd. II. Die Kräfte der Natur und ihre Benutzung. Leipzig 1898.
948. Maercker, M. Anleitung zum Brenneibetrieb. Berlin 1898.
949. Haber, F. Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage. München und Leipzig 1898.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
I. V.
C. Schotten.

Mittheilungen.

436. Emil Fischer: Ueber Hydrinphosphorsäure¹⁾.

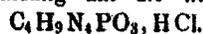
(Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.)

(Eingegangen am 10. October.)

Die Hoffnung, aus dem Trichlorpurin, $C_3HN_4Cl_3$, durch Reduction mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium direct das freie Purin, $C_3H_4N_4$, zu gewinnen, hat sich nicht erfüllt, denn die Reaction, welche bei den Oxy- und Amino-Halogenpurinen so leicht stattfindet, nimmt hier einen sehr merkwürdigen Verlauf. Das Halogen des Trichlorpurins wird allerdings mit grösster Leichtigkeit durch den Jodwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur entfernt, aber gleichzeitig löst sich ein Kohlenstoffatom ab und es entsteht eine phosphor- und jodhaltige Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_4H_{12}N_4PO_4J$. Dieselbe ist ein jodwasserstoffsäures Salz, und die Formel kann in

¹⁾ Der Berliner Akademie vorgelegt am 4. November 1897. Vergl. Sitzungsberichte 44, 932.

$C_4H_9N_4PO_3$, $HJ + H_2O$ aufgelöst werden. Das Krystallwasser liess sich freilich nicht direct bestimmen, weil die Verbindung das Trocknen bei höherer Temperatur nicht verträgt, aber die entsprechende Chlorverbindung hat die wasserärmere Formel



Beide Verbindungen sind unzweifelhaft Salze einer Base $C_4H_9N_4PO_3$. Da die Letztere selbst nicht die Reactionen der Phosphorsäure zeigt, aber durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Phosphorsäure abspaltet, so betrachte ich sie als ein den Amidophosphorsäuren vergleichbares Derivat einer Base $C_4H_8N_4$. Ich gebe ihr deshalb die Formel $C_4H_7N_4, PO_3H_2$ und den Namen Hydurinphosphorsäure. Leider ist es mir bisher nicht gelungen, das freie Hydurin zu isoliren, weil es bei der Hydrolyse der phosphorhaltigen Substanz zerstört wird. Aus diesem Grunde unterlasse ich auch alle Speculationen über seine Constitution und bemerke nur, dass die Formel $C_4H_8N_4$ sich von derjenigen des Purins, $C_4H_4N_4$, durch den Mehrgehalt von 4 Wasserstoff und den Mindergehalt von 1 Kohlenstoff unterscheidet.

Jodhydrat. 5g fein gepulvertes Trichlorpurin werden in 50g farblosem Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.96 unter Kühlung mit Eiswasser eingetragen, ein Ueberschuss von gepulvertem Jodphosphonium zugefügt und die Mischung erst eine Stunde unter Eiskühlung und zeitweisem Schütteln aufbewahrt. Die eintretende Reaction giebt sich sofort durch Braunfärbung kund. Wenn die erste Einwirkung vorüber ist, lässt man die Mischung sich auf Zimmertemperatur erwärmen und schüttelt sie mit einer Maschine etwa 24 Stunden, bis kein Freiwerden von Jod mehr bemerkbar ist. Da während der Reaction etwas Gas entwickelt wird, so ist es vortheilhaft, das Gefäss mehrmals zu öffnen. Man erwärmt schliesslich auf etwa 40° , um alle organische Substanz zu lösen, giesst von dem überschüssigen Jodphosphonium ab und verdampft die schwach gelbliche Flüssigkeit unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von $40-50^\circ$. Der amorphe Rückstand wird mit 25 ccm Wasser übergossen, wobei er grösstentheils in Lösung geht. Verdampft man, ohne zu filtriren, wiederum bei derselben Temperatur, so beginnt sehr bald die Krystallisation des Jodhydrats, und schliesslich ist der Rückstand fast vollständig erstarrt. Derselbe wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, das zurückbleibende Salz abfiltrirt und dann in einer Mischung von 20 ccm Wasser und 2 ccm Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 in gelinder Wärme gelöst. Beim Abkühlen fällt das Salz in klaren, ziemlich dicken, vierseitigen Platten aus, welche zunächst noch rosa gefärbt sind. Die Ausbeute beträgt 50—60 pCt. des angewandten Trichlorpurins. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus demselben verdünnten Jodwasserstoff unter Zusatz von etwas Thierkohle wird das Salz ganz farblos erhalten. Zur Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2477 g Sbst.: 0.1295 g CO₂, 0.0802 g H₂O.

0.1856 g Sbst.: 26.1 ccm N (18°, 766 mm).

0.2758 g Sbst.: 0.1936 g AgJ.

0.2004 g Sbst.: 0.0675 g Mg₂P₂O₇.

C₄H₁₃N₄PO₄J. Ber. C 14.20, H 3.55, N 16.57, P 9.17, J 37.58.

Gef. » 14.26, » 3.59, » 16.36, » 9.40, » 37.93.

Wie erwähnt, war die Bestimmung des Krystallwassers nicht möglich, weil die Verbindung sich schon bei 100° unter starker Färbung zersetzt.

Das Salz löst sich in warmem Wasser ziemlich leicht, aber die Flüssigkeit färbt sich dabei sehr schnell roth. Diese Veränderung wird durch Zusatz von etwas Jodwasserstoff verhindert, vorausgesetzt, dass man die Temperatur nicht über 60° steigen lässt. Die wässrige Lösung des Salzes giebt sofort mit Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber, ein Beweis, dass das Jod nicht fester gebunden ist.

Zur Bereitung des Hydrochlorats wird das Jodhydrat in der 25-fachen Menge Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure bei mässiger Wärme gelöst, rasch abgekühlt und mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, bis die Lösung kein Jod mehr enthält, dann das schwach rosa gefärbte Filtrat unter vermindertem Druck bei etwa 40° auf $\frac{1}{5}$ seines Volumens eingeengt. Dabei scheidet sich das Hydrochlorat als farbloses, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe wird nach dem Erkalten filtrirt und über Schwefelsäure getrocknet.

0.2068 g gaben 0.1575 CO₂ und 0.0812 g H₂O.

0.2033 g Sbst.: 0.1285 g AgCl.

0.2102 g Sbst.: 0.1040 g Mg₂P₂O₇.

C₄H₁₀N₄PO₃Cl. Ber. C 21.01, H 4.37, Cl 15.53, P 13.56.

Gef. » 20.77, » 4.52, » 15.63, » 13.81.

Das Salz ist nicht so schön krystallisirt wie das Jodhydrat. Es löst sich in Wasser von etwa 50° ziemlich leicht auf. Will man die Färbung der Lösung vermeiden, so ist auch hier der Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure nöthig. Beim Abkühlen fällt es aber sehr unvollständig aus der wässrigen Lösung heraus, man muss dieselbe vielmehr wieder im Vacuum einengen.

Das Salz ist, ebenso wie das Jodhydrat, ausgezeichnet durch die Neigung, in stark gefärbte Producte überzugehen. Schon die wässrige Lösung färbt sich bei mässiger Temperatur schön roth, die Farbe geht allmählich in Tiefroth über und beim Kochen entsteht ziemlich bald ein fast schwarzer, amorpher Niederschlag, während die Purpurfarbe allmählich in ein schmutziges Braunroth umschlägt. In verdünntem Alkali lösen sich die Salze schon in der Kälte sofort. Beim Erwärmen wird die Flüssigkeit ebenfalls tiefroth, es entweicht Ammoniak und schliesslich verändert sich die schöne rothe Farbe in Braun.

Viel schöner noch ist die Färbung durch Ammoniak. Dasselbe löst in der Kälte erst farblos, aber bald wird die Flüssigkeit violettroth und schliesslich tief purpur, wie eine Lösung von Kaliumpermanganat. Auch in kaltem, stark verdünntem Barytwasser lösen sich die Salze zunächst farblos, bald aber tritt Rosafärbung ein, welche beim gelinden Erwärmen immer stärker wird, während gleichzeitig ein Niederschlag, wahrscheinlich von Baryumphosphat, entsteht. Gegen Oxydationsmittel sind die Salze sehr empfindlich. Die ammoniakalische Silberlösung reduciren sie schon in der Kälte. Die alkalische Lösung färbt sich auf Zusatz von Fehling'scher Flüssigkeit sofort dunkelviolet, nimmt beim Kochen verschiedene Farbentöne an und scheidet einen schmutzigen Niederschlag ab.

Versetzt man die kalte, wässrige Lösung des Hydrochlorats mit Natriumnitrit, so färbt sie sich sofort dunkel und scheidet sehr bald einen dunkelgefärbten Niederschlag aus.

Beim einstündigen Erwärmen mit der zehnfachen Menge Salzsäure von 14 pCt. auf dem Wasserbade wird das Hydrochlorat total zerstört. Die farblose Lösung enthält grosse Mengen von Chlorammonium und viel Phosphorsäure, dagegen konnte in derselben keine phosphorige Säure nachgewiesen werden.

Die leichte Verwandlung der Hydurinphosphorsäure in stark gefärbte Producte erinnert einerseits an die Murexidbildung aus Allozan, Uramil und ähnlichen Derivaten des Malonylharnstoffs, noch mehr aber dürfte sie der Farbstoffbildung bei der Reduction des Adenins und Hypoxanthins¹⁾ zu vergleichen sein. Leider sind alle diese gefärbten Producte recht unbeständig und deshalb schwer zu isoliren.

Ungleich merkwürdiger ist aber die Entstehung der Hydurinphosphorsäure. Zwar hat schon C. Graebe eine phosphorhaltige Säure, $C_{15}H_{17}PO_3$, bei der Reduction des Dibenzylketons mit Jodwasserstoff und Phosphor erhalten²⁾; aber dieselbe entsteht erst bei 180°, enthält keinen Stickstoff und unterscheidet sich von der Hydurinphosphorsäure durch die viel grössere Beständigkeit.

¹⁾ Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 12, 252 und E. Fischer, diese Berichte 30, 2241.

²⁾ Diese Berichte 7, 1627.

487. Emil Fischer: Ueber das Purin und seine Methyl-
derivate.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

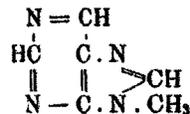
(Vorgetragen in der Sitzung.)

Als es mir vor 15 Jahren gelang, aus der β -Methylharnsäure (jetzt 9-Methylharnsäure) sämmtlichen Sauerstoff zu eliminiren und eine Chlorverbindung, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{Cl}_3$, zu gewinnen, in welcher das Halogen in mannigfaltigster Weise durch andere Radicale substituirt werden konnte, hielt ich es für zweckmässig, alle diese Producte ebenso wie die Harnsäure als Derivate der sauerstofffreien Verbindung $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$ zu betrachten, und wählte für diese den Namen Purin¹⁾, welcher aus den Wörtern purum und uricum combinirt war. Diese Auffassung hat sich im Laufe der späteren Untersuchungen bewährt und insbesondere die Benennung der zahlreichen synthetischen Producte, welche mit der Harnsäure und den Xanthinbasen zusammenhängen, wesentlich erleichtert. Aber in demselben Maasse, wie das Purin als der hypothetische Stammvater einer immer grösseren Zahl von Verbindungen figurirte, musste der Wunsch, diese Verbindung selbst kennen zu lernen, wachsen. Ich habe mich deshalb seit der Auffindung des Trichlorpurins unablässig bemüht, dasselbe in die Wasserstoffverbindung überzuführen; aber gerade diejenige Methode, welche bei den halogenhaltigen Oxy- und Amino-Purinen die Entfernung des Halogens so leicht gestattet, liess hier im Stich. Wird nämlich das Trichlorpurin bei gewöhnlicher Temperatur mit starkem Jodwasserstoff und Jodphosphonium behandelt, so verliert es nicht allein das Halogen, sondern auch ein Kohlenstoffatom und verwandelt sich in ein Product, welches ich Hydurinphosphorsäure²⁾ genannt habe, und welches in der vorhergehenden Abhandlung genauer beschrieben ist. Da nach allen Erfahrungen in dieser Gruppe die Methylderivate experimentell leichter zu behandeln sind, so habe ich den Reducationsvorgang zunächst bei dem 7-Methyl-2,6-dichlorpurin von neuem studirt, und hier gelang es in der That, direct durch Behandlung mit starkem Jodwasserstoff und Jodphosphonium die sauerstofffreie Base $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4$, das Methylpurin, zu gewinnen. Nur war die Ausbeute an diesem Product verschwindend klein; aber ermuthigt durch dieses Resultat, habe ich den Versuch in der mannigfaltigsten Weise modificirt, und schliesslich gelang es, aus dem 7-Methyldichlorpurin durch Behandlung mit Jodwasserstoff bei niederer Temperatur in grosser

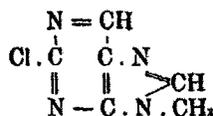
¹⁾ Diese Berichte 17, 329.

²⁾ Sitzungsberichte der Berliner Akademie 1897, 932.

Neben dem oben erwähnten Methylderivat, welches das Alkyl in der Stellung 7 enthält, war nach den früheren Erfahrungen noch ein zweites Methylpurin von der Formel:



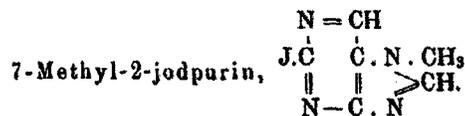
zu erwarten, welches aus dem 9-Methyltrichlorpurin entstehen musste. Die Gewinnung dieser Base nach dem gleichen Verfahren stiess allerdings auf Schwierigkeiten, weil bei der Behandlung des Trichlorids mit kaltem Jodwasserstoff und Jodphosphonium nur ein Theil des Chlors entfernt wird. Aber das Ziel wurde schliesslich auf folgendem Umwege erreicht. Das Trichlorid verliert beim Kochen mit Wasser und Zinkstaub schon zwei Chloratome und liefert das Methylchlorpurin, welches aller Wahrscheinlichkeit nach das Halogen auch in der Stellung 2 enthält und mithin die Structur:



hat. Diese Verbindung wird dann bei der Behandlung mit Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in das entsprechende Methyljodpurin verwandelt, und letzteres lässt sich wieder durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser in das 9-Methylpurin überführen.

In der gleichen Weise kann das 7-Methyltrichlorpurin, sowie das 7-Methyl-2,6-dichlorpurin durch Zinkstaub und Wasser recht glatt zu 7-Methyl-2-chlorpurin reducirt werden, und da diese Monochlorverbindungen das Halogen bei der Behandlung mit Alkali oder Ammoniak leicht abgeben, so ist man nun auch in der Lage, die bisher nicht zugänglichen 2-Oxy- und 2-Amino-Methylpurine leicht darzustellen.

Die zuvor geschilderte partielle Reduction der Trichlor- und Dichlorpurine lässt sich auch noch auf manche Oxy- und Amino-Chlorpurine ausdehnen, worüber ich bei späterer Gelegenheit berichten werde.



10 g fein gepulvertes 7-Methyl-2,6-dichlorpurin¹⁾ werden mit 100 g entfärbter Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) übergossen, welche in einer Kältemischung zuvor gekühlt ist, dann 2 g gepulvertes

¹⁾ Diese Berichte 30, 2402.

Jodphosphonium hinzugefügt und das Ganze in einer Flasche, welche in Eis verpackt ist, mit einer Maschine heftig geschüttelt. Nach etwa 5 Stunden werden wieder 0.7 g Jodphosphonium und nach abermals 2 Stunden weitere kleine Mengen (im Ganzen etwa 0.6 g) allmählich hinzugefügt, bis eine Probe der Masse, in Wasser gegossen, fast farblos ist. Jedenfalls ist ein grösserer Ueberschuss des Phosphoniumjodids zu vermeiden. Während der Operation findet keine Lösung statt, sondern an Stelle des Chlorkörpers tritt ein schwer lösliches, jodhaltiges Product. Die Flüssigkeit ist anfangs roth gefärbt, zum Schluss aber nur noch schwach gelbroth. Sie wird sammt dem Niederschlag in 150 ccm Wasser, welches auf 0° abgekühlt ist, eingegossen, wobei Phosphorwasserstoff entweicht und ein farbloser, flockiger Körper ungelöst bleibt. Derselbe wird nach einigem Stehen filtrirt und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Er enthält das Jodwasserstoffsäure Methylpurin. Man suspendirt ihn in etwa 30 ccm Wasser, fügt unter guter Abkühlung allmählich überschüssige, verdünnte Natronlauge hinzu und verreibt die dicke Masse sorgfältig. Schliesslich wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zur Neutralisation des noch anhaftenden Alkalis umkrystallisirt.

Die Ausbeute an reiner Base beträgt 60—70 pCt. des angewandten Methylchlorpurins. Für die Analyse wurde das Product noch einmal aus Wasser umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

0.2001 g Sbst.: 0.2040 g CO₂, 0.0368 g H₂O.

0.1746 g Sbst.: 32.4 ccm N (17°, 753 mm).

0.2018 g Sbst.: 0.1840 g AgJ.

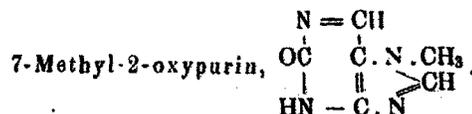
C₆H₆N₄J. Ber. C 27.69, H 1.92, N 21.54, J 48.85.

Gef. » 27.80, » 2.04, » 21.33, » 49.27.

Die Verbindung schmilzt bei 223° (corr. 229°) zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Joddämpfen verkohlt. Sie löst sich in ungefähr 35 Theilen siedendem Wasser und fällt beim Erkalten rasch in farblosen, ziemlich grossen, meist spindelförmigen Krystallen aus, welche kein Krystallwasser enthalten. Von siedendem Alkohol verlangt sie ungefähr 40 Theile zur Lösung. Viel leichter als von Wasser wird sie von verdünnter Mineralsäure gelöst. Bei genügender Concentration krystallisirt beim Erkalten das Hydrochlorat in farblosen, feinen Nadelchen und das Nitrat in schwach gefärbten, etwas derberen, häufig plattenartigen Gebilden, während das Sulfat als farbloses Pulver ausfällt, welches aus äusserst feinen, unter dem Mikroskop gerade noch erkennbaren Nadelchen besteht. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 zerstört die Base in der Hitze sehr rasch unter Entwicklung von Jod. Schwer löslich in kaltem Wasser ist das Jodhydrat; es krystallisirt aus heissem Wasser in äusserst kleinen Nadelchen. Aus Jodwasser-

stoffsäure scheidet sich ein anderes Salz, wahrscheinlich mit mehr Säure, in farblosen, langgestreckten Blättchen aus, welches aber durch Wasser in das Erstere verwandelt wird.

Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen krystallinischen Niederschlag, welcher in viel heissem Wasser löslich ist und beim Erkalten in feinen, eigenthümlich gezackten Blättchen ausfällt. Die salpetersaure Lösung wird ebenfalls durch Silbernitrat krystallinisch gefällt. Das Product ist in sehr verdünnter, heisser Salpetersäure recht schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadelchen.



Das zuvor beschriebene 7-Methyl-2-jodpurin wird von starken wässrigen Alkalien rasch angegriffen. Erhitzt man 2g fein gepulverte Substanz mit 15.3 ccm Normalkalilauge (2 Mol.-Gew.) zum Sieden, so geht sie rasch in Lösung, und nach weiterem $\frac{1}{2}$ -ständigem Erwärmen im Wasserbade ist die Reaction beendet. Man übersättigt jetzt schwach mit Essigsäure, wobei die fast farblose Flüssigkeit schwach rothbraun wird, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und behandelt den Rückstand mit wenig kaltem Wasser. Dabei bleibt das Methyloxypurin als krystallinisches Pulver zurück. Die Ausbeute an Rohproduct betrug ungefähr die Hälfte des angewandten Jodkörpers. Man löst zur Reinigung zunächst in wenig sehr verdünnter Natronlauge, entfärbt kochend mit Thierkohle und übersättigt das Filtrat schwach mit Essigsäure. Das hierbei ausfallende Methyloxypurin wird nach dem Erkalten filtrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Für die Analyse wurde der Körper bei 120° getrocknet. Die lufttrockne Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 120° völlig entweicht.

0.1668 g Sbst. verloren 0.0179 g H₂O.

C₈H₆N₄O + H₂O. Ber. H₂O 10.71. Gef. H₂O 10.73.

Die bei 120° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1606 g Sbst.: 0.2813 g CO₂, 0.0615 g H₂O.

0.1416 g Sbst.: 43.6 ccm N (13°, 773 mm).

C₈H₆N₄O. Ber. C 48.00, H 4.00, N 37.93.

Gef. » 47.77, » 4.25, » 37.03.

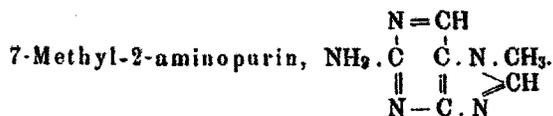
Die Verbindung sintert, im Capillarrohr erhitzt, über 300° und schmilzt unter totaler Zersetzung gegen 323° (uncorr.). Sie löst sich in 10—15 Theilen kochendem Wasser und fällt daraus beim Erkalten in kleinen, derben Kryställchen von wenig charakteristischer Form aus. Sie unterscheidet sich von dem isomeren 7-Methyl-8-oxypurin

durch den viel höheren Schmelzpunkt und von dem 7-Methyl-6-oxypurin durch die viel geringere Löslichkeit in kaltem Wasser.

Ihr Nitrat krystallisirt aus verdünnter Salpetersäure, worin es in der Wärme sehr leicht löslich ist, in farblosen, häufig büschelförmig verwachsenen Nadeln oder Prismen. Das Hydrochlorat ist ebenfalls recht leicht löslich und fällt bei starker Concentration in der Kälte als körnig-krystallinische Masse aus. Versetzt man die concentrirte Lösung des Hydrochlorats mit Platinchlorid, so scheidet sich langsam das Chloroplatinat in schön ausgebildeten, fast würfelähnlichen Platten oder dicken Säulen ab. Das Aurochlorat krystallisirt aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure langsam in feinen, gelben Nadeln oder Prismen. In kalt gesättigtem Barytwasser löst sich das 7-Methyl-2-oxypurin beim Erwärmen recht leicht, und beim Abkühlen krystallisirt bald das Barymsalz in sehr feinen, biegsamen Nadelchen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Die wässrige Lösung der Base giebt mit Silbernitrat einen farblosen, amorphen Niederschlag; derselbe löst sich in viel Ammoniak, zumal in der Wärme, auf; ebenso löst er sich in warmer Salpetersäure, und beim Erkalten krystallisiren dann kleine, glänzende Blättchen.

Aehnlich den Alkalien wirkt eine wässrige Lösung von Kaliumhydrosulfid auf das 7-Methyl-3-jodpurin. Verwendet man einen grösseren Ueberschuss von Normallösung und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, so geht die Jodverbindung ganz in Lösung, und beim Uebersättigen mit Essigsäure scheidet sich der Thiokörper krystallinisch ab. Derselbe krystallisirt aus Wasser in dünnen, gelben, glänzenden Blättchen, die sich gegen 280° braun färben und gegen 295° stürmisch zersetzen.



2 g 7-Methyl-2-jodpurin werden mit 40 ccm alkoholischem Ammoniak, welches bei gewöhnlicher Temperatur halb gesättigt ist, im Luftbad 3 Stunden auf 145—150° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Reactionsproduct in hübschen, compacten Krystallen ab. Zur Isolirung der Base wurde die gesammte Masse ohne Filtration verdampft, der Rückstand mit etwa 20 ccm warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss von starker Natronlauge versetzt. Nach einigem Stehen schied sich die Base in feinen, farblosen Blättchen ab, welche filtrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurden. Für die Analyse wurde sie zweimal aus heissem 80-procentigem Alkohol umkrystallisirt und bei 120° getrocknet.

0.2034 g Sbst.: 0.3595 g CO₂, 0.0887 g H₂O.

0.1740 g Sbst.: 72.0 ccm N (15°, 734 mm).

C₈H₇N₆. Ber. C 48.32, H 4.69, N 46.98.

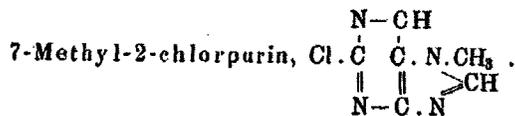
Gef. » 48.20, » 4.84, » 46.78.

Die Verbindung erweicht, im Capillarrohr erhitzt, gegen 270° und schmilzt bei 274° (corr. 283°) ohne Zersetzung. Sie löst sich schon in weniger als der gleichen Menge siedendem Wasser, fällt aber beim Erkalten sofort wieder aus. Aus der doppelten Menge Wasser lässt sie sich deshalb ohne grossen Verlust umkrystallisiren und bildet dann meist feine, lange, glänzende Nadeln, welche öfters sternförmig verwachsen sind. Durch die grosse Löslichkeit in heissem Wasser unterscheidet sich die Base scharf von den beiden isomeren 7-Methylaminopurinen, welche die Aminogruppe in Stellung 6 oder 8 enthalten. Aus dieser Verschiedenheit ziehe ich den Schluss, dass hier die Aminogruppe die Stellung 2 hat. Der directe Beweis dafür, welcher durch Abspaltung von Guanidin geliefert werden könnte, fehlt aber bis jetzt. In absolutem Alkohol und Benzol ist die Verbindung auch in der Siedehitze schwer löslich. Aus 80-procentigem Alkohol krystallisirt sie in feinen, seidenglänzenden Nadeln, welche beim Stehen an der Luft trübe und dabei im Laufe von einigen Tagen völlig trocken werden.

Das Hydrochlorat ist in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen Blättchen. Das in der Wärme ebenfalls recht leicht lösliche Nitrat krystallisirt beim Abkühlen ziemlich rasch in kleinen, schmalen, oft büschelförmig verwachsenen Prismen, welche sich bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in derbe, durchsichtige und ziemlich gut ausgebildete Krystalle verwandeln. Das Sulfat ist sehr leicht löslich. Das Chloroplatinat fällt aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid in kleinen, häufig federartig verwachsenen Nadelchen aus; es löst sich in heisser, verdünnter Salzsäure verhältnissmässig leicht und scheidet sich dann langsam daraus in gelbrothen, derben, unregelmässig ausgebildeten Krystallen ab. Das Aurochlorat ist in warmer, verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in feinen, gelben Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser ist die Quecksilberchloridverbindung; aus heissem Wasser, wovon sie auch ziemlich viel zur Lösung verlangt, krystallisirt sie in kleinen, farblosen Nadeln, welche unter dem Mikroskop wie unregelmässig ausgebildete, feine Prismen aussehen.

Für die Darstellung des 7-Methyl-2-aminopurins kann man auch statt der Jodverbindung das 7-Methyl-2-chlorpurin anwenden, welches leichter darzustellen ist; nur erfolgt die Reaction wegen der festeren Bindung des Chlors etwas langsamer.

4 g 7-Methyl-2-chlorpurin wurden mit 120 ccm halb gesättigtem, alkoholischem Ammoniak 4 Stunden im Rohr auf 145–150° erhitzt, dann der Rohrinhalt in Eis abgekühlt und die abgeschiedene Krystallmasse filtrirt und aus 80-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist hier, besonders auch wegen des geringeren Molekulargewichtes der Chlorverbindung grösser, sie betrug 65 pCt. des angewandten Chlorkörpers.



Dasselbe ist viel leichter darzustellen als das 7-Methyl-2-jodpurin; denn es entsteht in reichlicher Menge durch Reduction des 7-Methyl-2-6-dichlorpurins mit Zinkstaub in wässriger Lösung. 10 g Methylchlorpurin wurden in 800 ccm Wasser heiss gelöst und nach Zusatz von 35 g Zinkstaub $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann das Filtrat unter vermindertem Druck stark eingedampft und der Rückstand mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak versetzt. Dabei entsteht zuerst eine klare, roth gefärbte Lösung, aber nach kurzer Zeit beginnt bei genügender Concentration die Abscheidung feiner Nadeln. Trotzdem wird am besten die ganze Masse im Vacuum zur Trockne verdampft und der Rückstand mehrmals mit Chloroform ausgekocht. Beim Verdampfen des Chloroforms krystallisirt das Methylchlorpurin schon in der Wärme, und schliesslich bleibt es als fast farblose Masse übrig. Die Ausbeute an diesem Product betrug nach dem Trocknen 6.5 g. Dasselbe wurde aus ca. 30 ccm Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, woraus es sich beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln oder Prismen abschied. Die Ausbeute an reinem Product betrug 5 g. Für die Analyse wurde es nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die lufttrockne Substanz verlor bei 110° nicht mehr an Gewicht.

0.2017 g Sbst.: 0.3159 g CO₂, 0.0587 g H₂O.

0.2104 g Sbst.: 0.1786 g AgCl.

0.1803 g Sbst.: 49.6 ccm N (11°, 768 mm).

C₅H₅N₄Cl. Ber. C 42.73, H 2.97, Cl 21.07, N 33.23.

Gef. » 42.71, » 3.23, » 21.00, » 33.15.

Die Verbindung schmilzt bei 197–198° (corr. 200–201°) ohne Zersetzung. Sie löst sich in weniger als 5 Theilen kochendem Wasser, auch von siedendem Alkohol wird sie ziemlich leicht aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten in ziemlich langen Nadeln. Von verdünnten Alkalien wird sie in der Kälte nicht leichter gelöst als von Wasser. Dagegen verbindet sie sich mit Mineralsäuren. Das Hydrochlorat und das Sulfat sind sehr leicht löslich; das Nitrat, welches sich ebenfalls in der Wärme leicht löst, krystallisirt aus ver-

dünnter Salpetersäure beim Erkalten in farblosen, kleinen Prismen, welche häufig rosettenförmig verwachsen sind. Das Chloroplatinat fällt sofort als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, es löst sich in heisser, verdünnter Salzsäure und scheidet sich daraus in der Kälte langsam in ziemlich grossen, rothen, derben, manchmal spiessartigen Krystallen ab. Das Aurochlorat fällt aus der salzsauren Lösung durch Goldchlorid zuerst ölig, erstarrt aber bald zu feinen, gelben Nadeln, welche sich in der Wärme wieder ziemlich leicht lösen. Silbernitrat erzeugt in der verdünnten, wässrigen Lösung keinen Niederschlag, bei grösserer Concentration scheiden sich dagegen hübsche, farblose Blättchen ab, welche beim Erwärmen wieder in Lösung gehen. Besonders schön ist die Quecksilberchloridverbindung; sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche bei $206-207^{\circ}$ zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, nachdem vorher schwache Sinterung stattgefunden hat.

Bildung des 7-Methyl-2-chlorpurins aus 7-Methyltrichlorpurin.

Dieselbe erfolgt unter ähnlichen Bedingungen wie die zuvor beschriebene Reaction und kann ebenfalls recht gut zur Darstellung des 7-Methyl-2-chlorpurins dienen.

1 Theil 7-Methyltrichlorpurin wird in kochendem Wasser gelöst, wozu ungefähr 320 Theile nöthig sind, dann wird Zinkstaub (5 Theile) zugegeben und 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Verarbeitung des Filtrates geschieht in der zuvor beschriebenen Weise. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 0.5 Theile oder 70 pCt. der Theorie. Das Product wurde durch den Schmelzpunkt, die Löslichkeit und den Schmelzpunkt der Quecksilberchloridverbindung identificirt.

Verhalten des 7-Methyl-2-chlorpurins gegen Alkalien.

Das Methylchlorpurin wird ebenso wie die entsprechende Jodverbindung von Alkali zum grösseren Theil in das 7-Methyl-2-oxy-purin verwandelt; das Letztere lässt sich auf diesem Wege wegen der leichten Beschaffung der Chlorverbindung am bequemsten darstellen; aber nebenher entsteht, in Folge einer complicirteren Reaction, ein schwer lösliches Product, welches die empirische Formel $C_5H_7N_4Cl$ hat. Die Trennung beider Körper bietet keine Schwierigkeiten, wie folgender Versuch zeigt.

2 g 7-Methyl-2-chlorpurin wurden mit 24 ccm Normalkalilauge (2 Mol.-Gew.) $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei entstand zunächst eine klare, gelbe Lösung, aus welcher sich später farblose, schöne Nadeln der Verbindung $C_5H_7N_4Cl$ abschieden. Dieselben wurden nach dem Erkalten filtrirt, ihre Menge betrug 0.4 g. Zur Reinigung wurde dieses Product in ca. 35 Theilen heissem Alkohol

gelöst, mit Thierkohle gekocht und das concentrirte Filtrat der Krystallisation überlassen. Es schieden sich glänzende, meist schief abgeschnittene Prismen ab, welche gegen 251° unter Braunfärbung und nachfolgender Gasentwicklung schmolzen. Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

I. 0.2163 g Sbst.: 0.3014 g CO_2 , 0.0903 g H_2O .

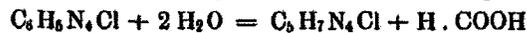
II. 0.1398 g Sbst.: 41.6 ccm N (17° , 767 mm).

III. 0.1597 g Sbst.: 0.1457 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_4\text{Cl}$. Ber. C 37.85, H 4.42, N 35.33, Cl 22.40.

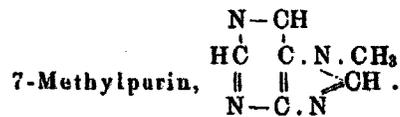
Gef. » 38.00, » 4.64, » 34.86, » 22.57.

Da die Formel $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_4\text{Cl}$ bisher nicht durch Molekulargewichtsbestimmungen oder weitere Verwandlungen controllirt ist, so wäre es möglich, dass sie verdoppelt werden muss. Offenbar entsteht diese Verbindung aus dem Methylchlorpurin durch Ablösung von einem Kohlenstoffatom, welches vielleicht zur Bildung von Ameisensäure verwendet wird. Wenn diese Voraussetzung, welche ich übrigens nicht durch den Versuch controllirt habe, zutrifft, so würde die Entstehung der neuen Verbindung sich nach der Gleichung:



vollziehen. Mangel an Material hat mich verhindert, den Vorgang genauer zu studiren.

Um das 7-Methyl-2-oxypurin, welches in der alkalischen Mutterlauge sich befindet, zu gewinnen, übersättigt man schwach mit Essigsäure, wobei eine rothbraune Färbung eintritt, verdampft dann auf dem Wasserbade zur Trockne und wäscht den gelbbraunen Rückstand mit wenig kaltem Wasser. Seine Menge beträgt etwa 50 pCt. des angewandten Methylchlorpurins. Zur Reinigung wird er in wenig verdünnter Natronlauge gelöst, mit Thierkohle gekocht und aus dem Filtrat durch Essigsäure wieder abgeschieden. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man das Methyloxypurin rein.



Die Base entsteht in kleiner Quantität als Nebenproduct bei der früher beschriebenen Darstellung des 7-Methyl-2-jodpurins und findet sich in den jodwasserstoffsäuren Mutterlauge. Um sie daraus zu gewinnen, wird die Flüssigkeit im Vacuum verdampft, der Rückstand mit Ammoniak schwach übersättigt, wieder im Vacuum zur Trockne verdampft und der Rückstand mit warmem Chloroform ausgelaut. Beim Verdunsten des Chloroforms bleibt das Methylpurin zurück. Die Ausbeute ist aber sehr gering. Sehr viel leichter wird die Base

durch Reduction des 7-Methyl-2-jodpurins mit Zinkstaub und Wasser erhalten. Löst man 4 g des Letzteren in 140 ccm heissem Wasser, fügt 15 g Zinkstaub hinzu und kocht 1 Stunde am Rückflusskühler, so ist die Abspaltung des Halogens beendet. Das Filtrat, welches sich spontan schwach trübt, wird mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt und im Vacuum bei 35—40° verdampft. Der Rückstand wird mit 100 ccm Chloroform und etwa 2 ccm höchst concentrirter Natronlauge übergossen, dann kräftig geschüttelt, die Lösung abgegossen und das Auslaugen mit derselben Menge Chloroform noch 4—5 Mal wiederholt, bis eine Probe desselben beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt. Beim Verdampfen des Chloroforms im Vacuum bleibt das Methylpurin als krystallinische, schmutzig gelbe Masse zurück. Die Ausbeute beträgt 1.5 g oder 73 pCt. der Theorie. Es wird zuerst in etwa 10 ccm Wasser gelöst, in der Wärme mit Thierkohle grösstentheils entfärbt, das Filtrat im Vacuum zur Trockne verdampft und der Rückstand aus etwa 9 Theilen siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle unkrySTALLISIRT. Für die Analyse diente ein zweimal aus Benzol krySTALLISIRTES Präparat, welches bei 100° getrocknet war.

0.2015 g Sbst.: 0.3960 g CO₂, 0.0829 g H₂O.

0.1737 g Sbst.: 60.6 ccm N (15°, 772 mm).

C₆H₆N₄. Ber. C 53.73, H 4.48, N 41.79.

Gef. » 53.60, » 4.57, » 41.52.

Die Verbindung schmilzt bei 181° (corr. 184°) ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie ist selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich, durch sehr concentrirtes Alkali wird sie daraus gefällt; auch in heissem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht und krySTALLISIRT beim Erkalten in feinen, biegsamen, zum Theil verfilzten Nadeln. Erheblich schwerer löslich ist sie in Benzol.

Nitrat, Hydrochlorat und Sulfat sind in Wasser sehr leicht löslich, das Erstere scheidet sich aus concentrirter, kalter Lösung langsam in Prismen oder Tafeln ab. Das Hydrojodat krySTALLISIRT leicht aus heisser, methylalkoholischer Lösung in farblosen, glänzenden Nadeln. Das Chloroplatinat fällt aus der nicht zu verdünnten, salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid in schönen, gelben Nadeln; es löst sich in der Wärme wieder ziemlich leicht, scheidet sich dann aber beim Abkühlen in der Regel nicht mehr in Nadeln, sondern in kleinen Krystallkörnern ab. Das Aurochlorat fällt unter den gleichen Bedingungen erst als Oel, welches sich aber bald in ein Haufwerk von feinen, gelben Nadeln verwandelt. Die wässrige Lösung der Base giebt mit Silbernitrat, wenn sie verdünnt ist, keinen Niederschlag; wenn sie dagegen concentrirt ist, bildet sich ziemlich bald ein farbloser Niederschlag, welcher aus mikroskopisch kleinen, zuweilen wetzsteinförmig, meist aber wie flache Doppelpyramiden aussehenden

dünntem Ammoniak heiss gelöst; beim Wegkochen des Ammoniaks fällt dann das Dijodpurin als schwach gelbes, krystallinisches Pulver aus. Die Ausbeute an diesem Product beträgt 65—70 pCt. des angewandten Trichlorpurins. Zur völligen Reinigung dient das Ammoniumsalz. Zu seiner Bereitung suspendirt man den Jodkörper in der zehnfachen Menge heissem Wasser, fügt starkes Ammoniak bis zur völligen Lösung hinzu und behandelt die heisse Lösung mit Thierkohle. Aus dem erkalteten Filtrat krystallisirt das Ammoniumsalz langsam in glänzenden, ziemlich compacten, flächenreichen Formen. Ist dasselbe noch gelb, so wird es nach Entfernung der Mutterlauge von Neuem in heissem, verdünntem Ammoniak gelöst und durch abermalige Behandlung mit Thierkohle völlig entfärbt. Löst man das reine Salz wieder in verdünntem Ammoniak und versetzt heiss mit Schwefelsäure, so fällt das reine Dijodpurin als farbloses, krystallinisches Pulver aus. Die Ausbeute betrug 40 pCt. des Trichlorpurins; aus den Mutterlauge wurden noch 15 pCt. gewonnen. Für die Analyse wurde das Präparat bei 110° getrocknet.

0.2255 g Sbst.: 0.1392 g CO₂, 0.0195 g H₂O.

0.2482 g Sbst.: 31.7 ccm N (17°, 766 mm).

0.1964 g Sbst.: 0.2492 g AgJ.

C₅H₇N₄J₂. Ber. C 16.13, H 0.54, N 15.06, J 68.28.

Gef. » 16.88, » 0.96, » 14.95, » 68.57.

Die Substanz schmilzt gegen 224° (uncorr.) unter Zersetzung. Sie löst sich in ungefähr 800—900 Theilen siedendem Wasser und etwa 65 Theilen siedendem Alkohol. Auch in warmer, starker Salzsäure ist sie noch ziemlich schwer löslich. Warme Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 zerstört sie alsbald unter Abscheidung von Jod. In verdünnten Alkalien ist sie leicht löslich, concentrirte Laugen fällen daraus die Alkalisalze. Die Natriumverbindung bildet ein krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop wie Combinationen von Prisma mit Doma aussieht. Das Kaliumsalz krystallisirt aus der warmen Lösung in äusserst feinen Nadelchen, welche meist kugelig verwachsen sind. Das Baryumsalz ist ebenfalls sehr leicht löslich.

Verwandlung des Dijodpurins in Xanthin: Wird die feingepulverte Jodverbindung mit der 10-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 im geschlossenen Rohr 1 Stunde unter zeitweisem Umschütteln auf 100° erhitzt, so findet zwar keine klare Lösung statt, aber trotzdem erfolgt völlige Umwandlung. Der grössere Theil geht dabei über in Xanthin, indem gleichzeitig Jodwasserstoff entsteht. In Folge einer Nebenreaction, welche ich nicht aufgeklärt habe, bildet sich aber auch freies Jod, dessen Quantität bei einem Versuch zu 40 pCt. der gesammten Jodmenge gefunden wurde.

Verdünnt man die salzsaure Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, so enthält der Niederschlag den grösseren Theil des Xanthins und das freie Jod, während ein Rest der Base in der Salzsäure gelöst bleibt. Bequemer für die Isolirung derselben ist es deshalb, die salzsaure Flüssigkeit direct zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in verdünnter Natronlauge zu lösen, mit Thierkohle zu kochen und das Filtrat mit Essigsäure in der Hitze zu fällen. Die Menge des so erhaltenen, farblosen, körnigen Pulvers betrug 30 pCt. des angewandten Dijodpurins. Für die Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

0.1214 g Subst.: 38.4 ccn N (18°, 759 mm).

$C_5H_4N_4O_2$. Ber. N 36.84. Gef. N 36.49.

Es zeigte gegen Silberlösung und Salpetersäure das bekannte Verhalten des Xanthins, gab sehr schön die Murexidreaction und das krystallisirende Nitrat. Da aber alle diese Proben auch bei einigen anderen Purinkörpern eintreffen, so halte ich sie für den sicheren Nachweis des Xanthins nicht für ausreichend und empfehle für den Zweck vielmehr folgende Verwandlung in Caffeinderivate.

Erkennung des Xanthins.

Die Methylierung des Xanthins zu Caffein lässt sich zwar auf trockenem wie auf nassem Wege ausführen, geht aber nicht glatt genug, um mit kleinen Mengen, d. h. als analytische Probe, benutzt zu werden. Ungleich leichter erfolgt diese Methylierung beim Bromxanthin. Das hierbei entstehende Bromcaffein ist leicht zu isoliren, besitzt einen scharfen Schmelzpunkt und lässt sich ausserdem auch bequem in Aethoxy- und Hydroxy-Caffein verwandeln, welche ebenfalls beide charakteristische Eigenschaften besitzen. Um den Werth der Probe zu zeigen, will ich den Versuch, welcher zur Identificirung des aus dem Dijodpurin erhaltenen Xanthins diente, ausführlich beschreiben.

0.5 g Xanthin wurden mit 2.5 g trockenem Brom im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 100° erhitzt, dann das geöffnete Rohr zur Entfernung des Broms zuerst auf dem Wasserbade und schliesslich im Oelbade $\frac{1}{2}$ Stunde auf 140—145° erwärmt. Das Rohproduct wurde zunächst mit schwefliger Säure in gelinder Wärme behandelt, um den Rest des addirten Broms wegzunehmen, dann der Rückstand nach dem Abfiltriren in warmem Ammoniak gelöst und mit heisser, verdünnter Schwefelsäure wieder gefällt. Eine weitere Reinigung des gelbbraunen Präparates ist nicht nöthig. Seine Menge betrug 0.4 g. Die Methylierung gelingt ebenso leicht wie bei dem Chlorxanthin¹⁾. Obige 0.4 g wurden zu dem Zweck in 5.2 ccn Normalkalilauge gelöst und nach Zusatz von 0.9 g Jodmethyl (kleine Mengen von solchen

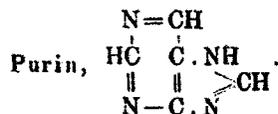
¹⁾ Diese Berichte 30, 2287.

Flüssigkeiten wie Jodmethyl werden am besten aus einem Tropfglase abgemessen, nachdem man das Gewicht des einzelnen Tropfens durch einen besonderen Versuch festgestellt hat) im geschlossenen Rohr unter dauernder Bewegung der Flüssigkeit 2 Stunden auf 80° erwärmt. Schon nach etwa 1/2 Stunde begann die Abscheidung des Bromcaffeins. Dasselbe wurde nach beendeter Operation und Abkühlen der Lösung filtrirt, von der gelbbraunen Farbe durch Waschen mit wenig sehr verdünnter Natronlauge befreit und schliesslich aus reinem, siedendem Wasser umkrystallisirt. Das reine Product, dessen Menge 0.18 g betrug, zeigte den Schmp. 206° und bildete die feinen, farblosen, häufig besenförmig verwachsenen Nadelchen des Bromcaffeins.

Zur weiteren Umwandlung in Aethoxycaffein wurden 0.15 g der Bromverbindung mit 1 g alkoholischer 10-procentiger Kalilauge etwa 5 Minuten gekocht, wobei die Substanz in Lösung ging, während Bromkalium sich abschied. Beim Verdünnen mit dem dreifachen Volumen Wasser ging das Salz in Lösung, und nach kurzer Zeit fiel das Aethoxycaffein in feinen, farblosen Nadeln aus. Nach dem Abkühlen in Eis betrug ihre Menge 0.1 g, und das Präparat zeigte, nach weiterem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, den Schmelzpunkt 140° des Aethoxycaffeins.

Diese Menge wurde jetzt noch durch Kochen mit 1 cem 10-procentiger Salzsäure in Hydroxycaffein verwandelt, dessen Schmelzpunkt bei 345° gefunden wurde.

Dieses Verfahren erscheint in der Beschreibung complicirter, als in der Ausführung. Die Probe lässt sich in 24 Stunden zu Ende führen und liefert dann einen unanfechtbaren Beweis für das Vorhandensein von Xanthin. Ich empfehle sie deshalb ganz besonders für die Untersuchung von synthetischen Producten, wo die bisherigen Xanthinproben eine Verwechslung mit anderen Purinderivaten oder ähnlichen Gliedern verwandter Gruppen zulassen.



1 Theil sorgfältig gereinigtes Dijodpurin wird in 900 Theilen heissen Wassers gelöst und mit 6 Theilen Zinkstaub 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Es empfiehlt sich, während dieser Zeit einen ziemlich lebhaften Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit zu leiten, um einerseits die Luft abzuhalten und andererseits das Absetzen des Zinkstaubes zu verhindern. Nach beendeter Operation ist das Purin vollständig als unlösliche Zinkverbindung gefällt, während die Flüssigkeit das Halogen als Jodzink enthält. Dieser Umstand erleichtert die Isolirung der Verbindung, denn es genügt, den Zinkstaub

abzufiltriren, mit ungefähr der fünffachen Menge Wasser auf dem Wasserbade zu erhitzen und $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln. Dadurch wird die Zinkverbindung zerlegt, und die filtrirte Flüssigkeit enthält das Purin fast frei von anorganischen Substanzen. Beim Verdampfen im Vacuum bleibt es als nahezu farblose Masse zurück. Es wird zunächst in wenig warmem Wasser gelöst und die Flüssigkeit 12 Stunden der Krystallisation überlassen. Dabei scheidet sich in geringer Menge ein chlorhaltiges Product ab, wenn das für den Versuch verwendete Dijodpurin nicht ganz sorgfältig gereinigt war. Die Mutterlauge wird abermals im Vacuum verdampft. Die Ausbeute an dem hierbei resultirenden Rohpurin beträgt etwa 20 pCt. des angewandten Jodkörpers oder 65 pCt. der Theorie. Das Präparat enthält aber noch kleine Mengen einer Jodverbindung, von welcher es am besten durch Verwandlung in das Nitrat befreit wird.

Man erwärmt zu dem Zweck die Rohbase mit der fünffachen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.16 rasch bis zum Sieden und fügt dann, um die weitere Einwirkung der Salpetersäure zu verhindern, das doppelte Volumen Alkohol hinzu. Beim Abkühlen krystallisirt das Purinitrat, welches nach einstündigem Verweilen der Flüssigkeit in einer Kältemischung filtrirt wird. Das Salz ist gelbbraun gefärbt, und seine Menge beträgt etwa 22—25 pCt. des angewandten Dijodpurins. Dasselbe wird zunächst in wenig heissem Wasser gelöst, mit etwas Thierkohle gekocht und das Filtrat mit der doppelten Menge Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Nitrat alsbald in kleinen, noch gelb gefärbten, kugeligen Krystallaggregaten ab. Da die völlige Entfärbung des Salzes durch weitere Krystallisation nicht gelingt, so wird es zur Umwandlung in die Base in warmem Wasser gelöst und mit einer warmen Lösung der doppelten Menge reinen Barythydrats versetzt. Hierbei entsteht ein geringer, flockiger Niederschlag, welcher abfiltrirt wird. Die gelbe Mutterlauge wird zunächst zur Entfernung des Baryts mit Kohlensäure behandelt, dann zur Beseitigung des Farbstoffes mit Thierkohle gekocht und das schliesslich resultirende, ganz schwach gelbe Filtrat im Vacuum zur Trockne verdampft. Beim Auskochen des Rückstandes mit Alkohol geht das Purin leicht in Lösung, während Baryumnitrat zurückbleibt. Die alkoholische Flüssigkeit hinterlässt die Base beim Verdampfen als schwach gefärbte, krystallinische Masse, welche nahezu rein ist. Ein ganz farbloses Präparat gewinnt man daraus am raschesten durch Umkrystallisiren aus Toluol. Zu dem Zweck kocht man mit der 500-fachen Menge des Lösungsmittels etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler, lässt das Filtrat durch Abkühlen krystallisiren und benutzt die Mutterlauge, um den Rest der Rohbase auszulaugen. Bei dieser Operation bleibt die gelbe Beimengung des Purins ungelöst. So gewinnt man das reine Purin in farblosen, mikroskopisch kleinen

Nädelchen, welche häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Durch die umständliche Reinigung und die grosse Zahl der Operationen wird die Ausbeute sehr vermindert, sodass 90 g Trichlorpurin oder 35 g Dijodpurin nicht mehr als 2 g reines Purin gaben.

Für die Analyse war das Präparat im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0.1863 g Sbst.: 0.3402 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

II. 0.1157 g Sbst.: 47.6 ccm N (21°, 753 mm).

C₅H₄N₄. Ber. C 50.00, H 3.33, N 46.66.

Gef. » 49.80, » 3.58, » 46.40.

Die Base schmilzt bei 211—212° (corr. 216—217°), nachdem vorher schwache Sinterung stattgefunden hat. Erhitzt man rasch weiter, so verflüchtigt sie sich zum Theil unzersetzt, während der andere Theil unter Abscheidung von Kohle zerstört wird. Sie löst sich schon in kaltem Wasser ausserordentlich leicht und reagirt weder auf Lakmus noch auf Curcuma. In warmem Alkohol löst sie sich ebenfalls sehr leicht und krystallisirt daraus recht langsam in mikroskopisch kleinen, dicht verwachsenen Nädelchen. Schwieriger wird sie von heissem Essigester und Aceton, sehr schwer von Aether und Chloroform aufgenommen. Von den Verbindungen mit Säuren sind das Nitrat und Pikrat charakteristisch. Das erstere ist in heissem Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol dagegen ziemlich schwer löslich; aus Wasser krystallisirt es in knolligen Aggregaten. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure färbt es sich rasch gelb, bleibt aber dabei zum grössten Theil unverändert. Es hat die Zusammensetzung C₅H₄N₄.HNO₃ und schmilzt gegen 205° unter Zersetzung.

0.2324 g Sbst.: 0.2860 g CO₂, 0.0632 g H₂O.

C₅H₄N₄.HNO₃. Ber. C 32.79, H 2.73.

Gef. » 33.56, » 3.02.

Das Pikrat ist in Wasser schwer löslich; es verlangt davon in der Siedehitze ungefähr 20 Theile und krystallisirt in gelben, glänzenden Blättchen, welche gegen 208° schmelzen.

0.1426 g Sbst.: 33.6 ccm N (16°, 763 mm).

C₅H₄N₄.C₆H₅(OH)(NO₂)₂. Ber. N 28.0%. Gef. N 27.58.

Hydrochlorat: Uebergiesst man die Base mit wenig Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19, so löst sie sich, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Salz in farblosen, unregelmässig ausgebildeten Nadeln oder Prismen ab, welches in Wasser und auch in 20-procentiger Salzsäure ausserordentlich leicht löslich ist. Die Zusammensetzung des Salzes wurde nicht ermittelt; vielleicht ist dasselbe ein saures Salz.

Aehnlich ist das Verhalten gegen Jodwasserstoff. Die Base löst sich in der rauchenden Säure beim gelinden Erwärmen mit gelbrother Farbe und beim Erkalten scheiden sich lange, schwach gefärbte Nadeln ab, welche wieder in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind.

Das Sulfat ist so leicht löslich, dass es erst nach mehrtägigem Stehen in feinen, dicht verwachsenen Nadelchen krystallisierte. Das Chloroplatinat scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zu einer ziemlich concentrirten Lösung des Hydrochlorats bald in feinen, gelben Nadeln ab. Es löst sich in der Wärme leicht, beim Erkalten scheidet sich aber an Stelle der hübschen Krystalle eine gelbe, nicht deutlich krystallisierte Masse ab.

Goldchlorid erzeugt in der Lösung des Hydrochlorats zunächst einen öligen oder harzigen Niederschlag, welcher sich nach einiger Zeit in eine feste, gelbe, körnige Masse verwandelt und beim Erwärmen leicht wieder in Lösung geht.

Ebenso wie seine Halogenderivate bildet das Purin Metallsalze. Die Natriumverbindung ist in Wasser sehr leicht, in concentrirter Natronlauge schwerer löslich und krystallisirt aus warmer Lauge in feinen, farblosen, meist büschelförmig verwachsenen Nadeln. Das Kaliumsalz ist noch leichter löslich und krystallisirt in äusserst feinen Nadelchen. Das Baryumsalz löst sich ebenfalls in Wasser sehr leicht.

Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt das Purin sofort einen farblosen, amorphen Niederschlag, welcher auch beim Kochen oder beim längeren Stehen am Lichte nicht geschwärzt wird, sondern nur eine schwach gelbliche Farbe annimmt. Eine neutrale Lösung von Silbernitrat erzeugt mit dem Purin einen rein weissen Niederschlag, der beim Kochen seine Farbe beibehält und nur etwas dichter wird. Derselbe löst sich in viel heisser, verdünnter Salpetersäure, und das Filtrat scheidet beim Erkalten dann ein weisses, körnig krystallinisches Pulver aus.

Eine ammoniakalische Zinklösung fällt aus der Purinlösung, besonders beim Erwärmen, ein feinpulveriges Zinksalz, wahrscheinlich dieselbe Verbindung, welche bei der Darstellung des Purins aus der Jodverbindung erhalten wird.

Auf Zusatz von Quecksilberchlorid zur wässrigen Purinlösung entsteht sofort ein weisser, amorpher Niederschlag. Derselbe verwandelt sich beim Kochen in ein krystallinisches Pulver und löst sich theilweise dabei auf. Hat man einen Ueberschuss von Quecksilberchlorid angewandt, so scheidet das Filtrat beim Erkalten ein undeutlich krystallinisches Pulver aus.

Phosphorwolframsäure bewirkt in der Purinlösung sofort einen weissen, äusserst feinen Niederschlag, sodass die Flüssigkeit milchig aussieht. Tanninlösung giebt eine farblose, amorphe, flockige Fällung. Eine angesäuerte Lösung von Jodwismuth-Jodkalium erzeugt einen schönen, rothen, körnigen Niederschlag, welcher sich in der Wärme ziemlich leicht löst und beim Erkalten wieder krystallisirt. Dagegen giebt die Purinlösung mit Jodkalium, Nessler's Reagens und Ferrocyankalium oder Ferrocyanwasserstoffsäure keine Fällung.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Brom. Versetzt man z. B. die Lösung der Base in rauchender Salzsäure mit überschüssigem Brom, so fällt sehr bald eine schön krystallisirte, gelbrothe Masse aus, welche sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten sofort wieder krystallisirt.

Gegen Oxydationsmittel ist das Purin verhältnissmässig beständig. Durch eine angesäuerte Lösung von Kaliumbichromat wird es beim kurzen Kochen nicht verändert. Selbst Permanganat wirkt in kalter, wässriger Lösung nicht sofort, sondern erst nach etwa einer Minute in sichtbarer Weise ein. Mit concentrirter Schwefelsäure muss die Base weit über 100° erhitzt werden, bevor Entwicklung von schwefliger Säure eintritt, und auch in rother, rauchender Salpetersäure löst sie sich ohne heftige Reaction und wird selbst beim Erwärmen nur langsam zerstört. In Folge dessen giebt auch ihre Lösung nach dem Verdampfen mit Salpetersäure oder nach der Behandlung mit Chlor keine Murexidreaction.

Die Rückverwandlung des Purins in Trichlorpurin bezw. Harnsäure habe ich aus Mangel an Material nicht ausführen können.

Reduction des 9-Methyltrichlorpurins.

Bei der Behandlung mit Zinkstaub in kochender, wässriger Lösung verliert das 9-Methyltrichlorpurin gerade so, wie die isomere Verbindung, zwei Chloratome. Die Structur des hierbei entstehenden 9-Methylchlorpurins ist bisher nicht experimentell festgestellt worden. Ich vermthe aber, dass sie ebenfalls das Halogen in der Stellung 2 enthält.

Anders verläuft die Wirkung von starker Jodwasserstoffsäure mit Jodphosphonium. Dabei entsteht als Hauptproduct ein schwer löslicher Körper, welcher nach der Analyse ein Methylchlorjodpurin zu sein scheint, und dessen nähere Untersuchung vorläufig durch Mangel an Material verhindert wurde.

Da für die folgenden Versuche eine grössere Menge Methyltrichlorpurin erforderlich war, und das früher beschriebene Verfahren¹⁾ keine befriedigende Ausbeute gab, so musste zunächst die Darstellung verbessert werden.

Darstellung des 9-Methyltrichlorpurins.

Die Verwandlung des 9-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurins in die Trichlorverbindung lässt sich durch Phosphoroxychlorid allein bewerkstelligen, ja die Anwesenheit des Pentachlorids, welches früher zugesetzt wurde, ist nicht allein überflüssig, sondern sogar schädlich. So betrug bei den Operationen, welche nach der alten Vorschrift ausge-

¹⁾ Diese Berichte 17, 331.

führt wurden, die Ausbeute an 9-Methyltrichlorpurin 25—30 pCt. der Theorie, und nebenher entstand eine grosse Menge einer amorphen, in Alkohol leicht löslichen Masse, aus welcher durch Behandlung mit Salpetersäure ziemlich viel Oxydichlorpurin isolirt werden konnte.

Ungleich bessere Resultate giebt folgendes Verfahren:

9-Methyldichloroxyurin wird mit der 25-fachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr, am besten unter Schütteln, 10 Stunden auf 160—165° erhitzt, dann die fast farblose Lösung im Vacuum verdampft, der Rückstand zuerst mit kaltem Wasser, später mit kalter, verdünnter Natronlauge zur Entfernung von unverändertem Methyloxydichlorpurin ausgelaugt und schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an reinem Methyltrichlorpurin betrug 60—70 pCt. des angewandten 9-Methyloxydichlorpurins. Das Präparat schmolz, wie früher, bei 174° (corr. 176.5°).

9-Methylchlorpurin.

1 Theil Methyltrichlorpurin wird in 900 Theilen siedendem Wasser gelöst und nach Zusatz von 10 Theilen Zinkstaub 1 Stunde gekocht. Verdampft man das Filtrat unter stark vermindertem Druck, fügt schliesslich überschüssiges Ammoniak zu und verdampft dann wieder im Vacuum bis zur Trockne, so lässt sich aus dem Rückstand das Methylchlorpurin durch wiederholtes Auskochen mit Chloroform auslaugen und bleibt beim Verdampfen des Chloroforms als braungelbes Oel zurück, welches in der Kälte bald krystallinisch erstarrt.

Die Ausbeute an Rohproduct beträgt etwa 60 pCt. des Ausgangsmaterials. Zur Reinigung wird dasselbe aus wenig Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wobei die Ausbeute auf etwa 35 pCt. zurückgeht.

Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

0.154 g Sbst.: 0.2419 g CO₂, 0.0451 g H₂O.

0.1326 g Sbst.: 33.4 ccm N (17°, 745 mm).

C₆H₅N₄Cl. Ber. C 42.73, H 2.96, N 33.23.

Gef. » 42.84, » 3.25, » 32.93.

Das 9-Methylchlorpurin schmilzt bei 134—135° (corr. 135—136°). Es löst sich in weniger als der doppelten Menge siedenden Wassers und krystallisirt beim Erkalten in sehr feinen, häufig zu kugeligen oder strahligen Aggregaten vereinigten Nadeln. In Alkohol und Chloroform löst es sich ebenfalls recht leicht; aus Aether, wovon es schon schwerer aufgenommen wird, lässt es sich bequem umkrystallisiren.

Sulfat und Hydrochlorat sind in Wasser sehr leicht, das Nitrat in kaltem Wasser etwas schwerer löslich; letzteres krystallisirt aus warmer, verdünnter Salpetersäure in kleinen, aber compacten, ziem-

lich flächenreichen Formen. Das Chloroplatinat fällt aus der salzsauren Lösung sofort als gelber, krystallinischer Niederschlag. Das ebenfalls schwer lösliche Aurochlorat ist anfangs in der Regel harzig, wird aber nach kurzer Zeit körnig. Es löst sich in warmer, sehr verdünnter Salzsäure und krystallisirt daraus in ziemlich compacten, flächenreichen, gelben Formen.

Mit Quecksilberchlorid giebt die wässrige Lösung des Methylchlorpurins sofort einen weissen, aus sehr feinen Kryställchen bestehenden Niederschlag, welcher sich in der heissen Flüssigkeit löst und daraus beim Erkalten in feinen, unregelmässig geformten Blättchen wieder ausfällt. Auch mit Silbernitrat vereinigt sich das Methylchlorpurin und bildet eine in warmem Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung, welche in langen, feinen Nadeln krystallisirt.

9-Methylaminopurin.

Da der Ersatz des Halogens in der Stellung 2 durch Amid ziemlich schwierig vor sich geht, so empfiehlt es sich, 3 g des 9-Methylchlorpurins (man kann dazu das Rohproduct verwenden) mit 100 ccm alkoholischem, bei gewöhnlicher Temperatur halbgesättigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr 5 Stunden auf 150° zu erhitzen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt der Aminokörper. Um ihn möglichst vollständig abzuseiden, kühlt man in einer Kältemischung, filtrirt nach 1—2 Stunden und wäscht mit Alkohol und wenig Eiswasser. Die Mutterlauge enthält dann nur noch sehr wenig Aminokörper. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. der Theorie. Das Product wird jetzt aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Für die Analyse wurde die Krystallisation wiederholt und die Substanz bei 110° getrocknet, wobei schon kleine Verluste durch Sublimation eintreten.

‡ 0.1126 g Sbst.: 0.1997 g CO₂, 0.0508 g H₂O.

0.1193 g Sbst.: 48.4 ccm N (19°, 762 mm).

C₈H₇N₅. Ber. C 48.32, H 4.69, N 46.98.

Gef. » 48.37, » 5.01, » 46.76.

Die Base beginnt von 235° an zu sintern und schmilzt bei 241° (corr. 247°) zu einer schwach gelbbraunen Flüssigkeit. Sie destillirt bei höherer Temperatur grossentheils unzersetzt; auch sublimirt sie leicht. Sie löst sich in etwas weniger als der doppelten Menge siedenden Wassers und krystallisirt beim Erkalten in farblosen, feinen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich. Von absolutem Alkohol verlangt sie bei längerem Kochen 6—8 Theile zur Lösung und fällt beim Erkalten in ziemlich grossen, aber unregelmässig ausgebildeten Prismen aus. In heissem Chloroform und Benzol ist sie recht schwer löslich. Löst man die Base in der 3-fachen Menge 20-procentiger warmer Salzsäure, so scheidet sich beim

Erkalten das Hydrochlorat in flimmernden Blättchen zum grössten Theil ab. Es ist in reinem Wasser recht leicht löslich. Das Nitrat krystallisirt aus der concentrirten, warmen Lösung der Base in verdünnter Salpetersäure beim Erkalten in derben Formen. Das schön krystallisirte Oxalat ist in warmem Wasser leicht löslich. Platinchlorid erzeugt in der kalten, salzsauren Lösung einen gelben Niederschlag, welcher aus kleinen, federartigen Krystallaggregaten besteht. Beim Kochen mit der Mutterlauge verwandelt sich derselbe in ein anderes, schwer lösliches Salz, welches kleine Prismen oder Nadeln bildet. Wenn die Concentration richtig getroffen war, so geht dieser Veränderung die Bildung einer klaren Lösung voraus. Das schwerlösliche Salz bildet sich sofort, wenn man die heisse, salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt. Goldchlorid fällt aus der salzsauren Lösung zuerst eine ölige oder harzige Masse, welche sich aber bald in gelbe, feine Nadelchen verwandelt. Diese schmelzen beim Erwärmen wieder und lösen sich dann ziemlich leicht.

Silbernitrat erzeugt in der wässrigen Lösung der Base einen farblosen, amorphen Niederschlag; derselbe löst sich in warmer, verdünnter Salpetersäure, und beim Erkalten krystallisiren dann feine, meist kugelförmig verwachsene Nadelchen.

Quecksilberchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung der Base einen dichten, weissen Niederschlag, welcher in heissem Wasser recht schwer löslich ist und dann beim Erkalten in äusserst kleinen Nadelchen krystallisirt.

9-Methyljodpurin.

Die Verwandlung des 9-Methylchlorpurins in die entsprechende Jodverbindung findet bei der Einwirkung von starker Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur statt. Man übergiesst den fein gepulverten Chlorkörper mit der 12-fachen Gewichtsmenge farbloser Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 und schüttelt kräftig, wobei unter schwacher Erwärmung zunächst Lösung erfolgt. Bald aber scheidet sich ein Jodhydrat des Methylchlorpurins in goldglänzenden Blättchen und so reichlicher Menge ab, dass ein dicker Brei entsteht. Man schüttelt dann die Masse 6 Stunden lang bei 20—22°, wobei es nützlich ist, von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab durchzurühren. Wird die Masse zu dickflüssig, so ist es nöthig, noch etwas Jodwasserstoffsäure zuzufügen. Verdünnt man nun mit dem gleichen Volumen Wasser, so erfolgt beim Umschütteln zunächst klare Lösung, aber nach kurzer Zeit fällt das Jodhydrat des Methyljodpurins in hellgelben Krystallen aus, welche nach einstündigem Stehen bei 0° filtrirt werden. Die Mutterlauge enthält noch Methyljodpurin neben unverändertem Methylchlorpurin. Sie wird mit viel überschüssiger starker Natronlauge in der Kälte versetzt, die ausge-

schiedene Masse mit Chloroform ausgeschüttelt, und das beim Verdampfen des Chloroforms bleibende Gemisch nochmals in der gleichen Weise, wie das reine Methylchlorpurin, der Behandlung mit Jodwasserstoff unterworfen.

Zur Gewinnung des freien Methyljodpurins wird das rohe, jodwasserstoffsäure Salz mit wenig eiskaltem Wasser und etwas schwefliger Säure verrieben, dann Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction zugefügt und eventuell unter Zusatz von mehr schwefliger Säure umgertührt, bis die abgeschiedene Base eine farblose Masse bildet. Sie wird filtrirt, abgepresst und aus etwa 11 Theilen heissem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zur Neutralisation des anhaftenden Alkalis umkrystallisirt. Den in der wässrigen Mutterlauge bleibenden kleinen Rest kann man bei guter Abkühlung durch starke Natronlauge ausfällen und mit Chloroform aufnehmen.

Die Gesamtausbeute an Methyljodpurin betrug 95 pCt. des angewandten Methylchlorpurins (61 pCt. der Theorie), wovon 80 pCt. auf die erste Operation mit Jodwasserstoff fielen.

Für die Analyse wurde die Verbindung nochmals aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.187 g Sbst.: 35.2 ccm N (22°, 759 mm).

0.2066 g Sbst.: 0.1879 g AgJ.

$C_6H_5N_4J$. Ber. N 21.54, J 48.84.

Gef. » 21.29, » 49.14.

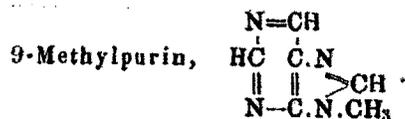
Das 9-Methyljodpurin beginnt gegen 165° zu sintern und schmilzt völlig bei 171—172° (corr.). Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich und scheidet Kohle ab. Es löst sich in ungefähr 12 Theilen kochendem Wasser und krystallisirt daraus in schön ausgebildeten, glänzenden, farblosen Prismen. In heissem Alkohol, Chloroform, Benzol ist es ebenfalls ziemlich leicht löslich.

Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat sofort einen krystallinischen Niederschlag, welcher in der Wärme ziemlich schwer löslich ist und beim Erkalten in farblosen Nadelchen krystallisirt. Quecksilberchlorid erzeugt auch in recht verdünnter Lösung einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag, welcher selbst in der Wärme schwer löslich ist und beim Erkalten in sehr feinen, glänzenden, meist sechsseitigen Blättchen krystallisirt.

In verdünnter Salzsäure ist das 9-Methyljodpurin leicht löslich und wird daraus durch Platinchlorid als gelbe, körnig krystallinische Masse gefällt.

Löst man die Base in wenig warmer, verdünnter Salpetersäure, so scheidet sich beim Erkalten das Nitrat in ziemlich derben, manch-

mal hübsch ausgebildeten Krystallen ab. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird dasselbe dissociirt.



1 Theil 9-Methyljodpurin wird in 13 Theilen kochendem Wasser gelöst, nach Zusatz von 4 Theilen Zinkstaub 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht, und die heiss filtrirte Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck verdampft. Den Rückstand löst man in wenig starkem Ammoniak, verdampft wieder im Vacuum zur Trockne und kocht wiederholt mit viel Chloroform aus. Zur völligen Auslaugung der Base ist es nöthig, den Rückstand schliesslich mit wenig sehr concentrirter Natronlauge zu versetzen und abermals mit Chloroform auszukochen. Man kann auch von vornherein statt des Ammoniaks Natronlauge nehmen, erhält aber dann ein weniger reines Präparat.

Beim Verdampfen der Chloroformauszüge bleibt das 9-Methylpurin als schwach röthliche, krystallinische Masse zurück, deren Menge 25—30 pCt. des Jodkörpers beträgt. Dieselbe wird in kochendem Toluol gelöst, wobei die Verunreinigungen als brauner Syrup zurückbleiben. Aus der eingengten Lösung fällt die Base beim Erkalten in nahezu farblosen, kleinen Nadeln aus, die meist federartig verwachsen sind. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug 40—45 pCt. der Theorie. Für die Analyse wurde das Product nochmals aus Toluol umkrystallisirt, mit wenig Benzol gewaschen und bei 100° getrocknet.

0.1423 g Sbst.: 0.2808 g CO₂, 0.0617 g H₂O.

0.1123 g Sbst.: 40.8 com N (21°, 762 mm).

C₆H₆N₄. Ber. C 58.71, H 4.48, N 41.79.
Gef. » 53.81, » 4.82, » 41.47.

Das 9-Methylpurin schmilzt bei 160—161° (corr. 162—163°) und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur. Es sublimirt in geringem Maasse auch schon bei 100°. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich. Von siedendem Toluol verlangt es zur Lösung 5—6 Gewichtstheile. Hydrochlorat, Nitrat und Sulfat sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Chloroplatinat fällt aus der kalten, salzsauren Lösung in feinen, meist federartig verwachsenen Nadelchen aus. Das Aurochlorat erscheint unter denselben Bedingungen zunächst als Oel, erstarrt aber bald. Es löst sich in der Wärme wieder leicht und krystallisirt dann beim Erkalten in feinen, häufig spiessartigen, gelben Nadeln. Das Pikrat krystallisirt aus heissem Alkohol, worin es schwer löslich ist, ebenfalls in feinen, gelben Nadeln.

Silbernitrat und Quecksilberchlorid erzeugen in der wässrigen Lösung farblose, krystallinische Niederschläge, von welchen die Silberverbindung in der Wärme ziemlich leicht, die Quecksilberverbindung erheblich schwerer löslich ist.

Bei obigen Versuchen habe ich mich der Hülfe der HHrn. DDr. P. Hunsalz, F. Hübner und F. Lehmann erfreut. wofür ich denselben gerne meinen Dank ausspreche.

438. Carl Bülow und Ulrich von Reden:

Beiträge zur Kenntniss der 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon-
säure (3.8-Diamido-2.9-diphensäure, *o*-Diamidodiphensäure,
Benzidin-*o*-dicarbonensäure).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. October.)

Die 1874 von Peter Griess¹⁾ hergestellte und später von Löwenherz²⁾ analysirte 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon-
säure (3.8-Diamido-2.9-diphensäure, *o*-Diamidodiphensäure, Benzidin-*o*-dicar-
bonsäure) hat in neuerer Zeit für die Technik eine gewisse Bedeutung
erlangt, da sie zur Darstellung des schönen substantiven Baumwoll-
farbstoffes Naphtylblau 2 B³⁾: $\text{azo-}3.8\text{-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon-}$
 säure-NH.R.OH [azo-3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon-
säure-azo- $\text{azo-}3.8\text{-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon-}$
 säure-NH.R.OH Verwendung findet. Ausserdem sind durch Patent 43524⁴⁾ einige weitere Combi-
nationen ihrer Tetrazoverbindung mit Aminen und Phenolen bekannt
geworden, und durch die oben erwähnte Griess'sche Abhandlung
weiss man, dass die tetrazotirte 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon-
säure und durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Kohlen-
säureabspaltung in 3.8-Diamidodiphenyl (Benzidin) übergeht.

Man stellt die Rohsäure am besten nach den Angaben obiger
Patentschrift durch alkalische Reduction der *o*-Nitrobenzoesäure und
Umlagerung der erhaltenen Hydrazoverbindung durch Kochen mit
concentrirter Salzsäure dar, wäscht dann das salzsaure Salz mehrere
Male gut mit 20-proc. Salzsäure aus, zerlegt es durch Zusatz von
viel Wasser, filtrirt die zeisigrüne 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon-

¹⁾ Diese Berichte 7, 1612.

²⁾ Diese Berichte 25, 2797.

³⁾ Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe, Theil II, S. 461.
Otto Wiegand, Leipzig 1899.

⁴⁾ Derselbe, S. 451.

säure ab und reinigt sie durch mehrmaliges Lösen in verdünntem Alkali und Wiederausfällen mit Essigsäure.

Sie lässt sich in salzsaurer Suspension durch Zusatz von genügend Natriumnitrit leicht in ihre Tetrazoverbindung überführen, deren Chlorhydrat sich aus concentrirten, sauren Lösungen in braungelben Blättchen abscheidet. Löst man die Letzteren in wenig Wasser auf und versetzt die Lösung mit einer Mischung von Alkohol und Aether, so erhält man nach mehrmaliger Wiederholung des Processes eine gut krystallisirende, chlorfreie Substanz, welche als ein inneres Salz der 3.8-Tetrazodiphenyl-2.9-dicarbonensäure aufzufassen ist. Aus ihr bildet sich durch Kochen mit absolutem Alkohol die Diphenyl-2.9-dicarbonensäure vom Schmp. 339—341°. Leitet man in die methyl- oder äthyl-alkoholischen Lösungen dieser Säure gasförmige Salzsäure ein, so wird sie in die entsprechenden Diphenyl-2.9-dicarbonensäureester übergeführt.

Lässt man eine Lösung der 3.8-Tetrazodiphenyl-2.9-dicarbonensäure in siedende, verdünnte Mineralsäure eintropfen, so entsteht die ihr entsprechende, bei 302—305° schmelzende Disalicylsäure, welche sich als nicht identisch erwiesen hat mit der aus *p*-Dioxydiphenyl und Kohlensäure nach dem Verfahren von R. Schmitt und Curt Kretschmar¹⁾ hergestellten *p*-Diphenoldicarbonensäure, da deren Schmp. bei 131° liegt.

Aus der 3.8-Tetrazodiphenyl-2.9-dicarbonensäure kann man ferner nach bekannter Methode das Perbromid und aus ihm die 3.8-Diazoimidodiphenyl-2.9-dicarbonensäure gewinnen; lässt man sie in essigsaurer Lösung auf überschüssigen Acetessigester einwirken, so entsteht der als (*aa*)-Disazofarbstoff aufzufassende Acetessigester [azo-3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonensäure-azo] Acetessigester.

Auf ähnlichem Wege gelangt man zur entsprechenden Malonsäureesterverbindung, für deren Hydrazonnatur jedoch die ausgezeichnete hervorzurufende Bülow'sche Reaction spricht.

Reducirt man in geeigneter Weise die 3.8-Tetrazodiphenyl-2.9-dicarbonensäure, so gelangt man zur Diphenyl-3.8-dihydrazin-2.9-dicarbonensäure, welche alle charakteristischen Eigenschaften der aromatischen Hydrazine zeigt, in ihrem sonstigen Verhalten sich aber sehr dem Hydrazin der Anthranilsäure²⁾ nähert, da auch sie durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in eine Verbindung übergeht, die Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt, durch nochmalige Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure aber wieder activirt werden kann.

¹⁾ Diese Berichte 20, 2703.

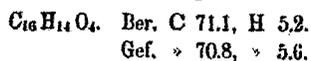
²⁾ Diese Berichte 13, 680.

Schmp. 339—341° über, aus der man leicht durch Erhitzen mit Kalkhydrat das bei 71° schmelzende Diphenyl herstellen kann.

Diphenyl-2.9-dicarbonensäuremethylester.

0.7 g reine Diphenyl-2.9-dicarbonensäure werden in absolutem Alkohol gelöst und Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Aus der eingengten Lösung scheidet sich der Ester in regelmässigen Krystallen ab, die abgesaugt und mit Ligroin gewaschen werden. Man krystallisiert ihn nun durch Lösen in möglichst wenig absolutem Aether oder Benzol und Füllen mit Ligroin. Schmp. 100—102°.

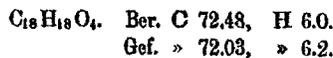
Der Ester lässt sich durch Kochen mit Natronlauge leicht verseifen; aus der verdünnten, alkalischen Lösung kann man dann die Diphenyl-2.9-dicarbonensäure durch Essigsäure niederschlagen.



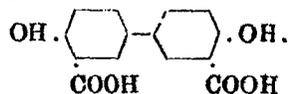
Ganz ähnlich wird der

Diphenyl-2.9-dicarbonensäureäthylester

erhalten. Er besitzt den Schmp. 68°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroin und ebenso leicht verseifbar wie der Methylester.



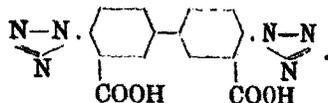
3.8-Dioxydiphenyl-2.9-dicarbonensäure (Disalicylsäure),



Man löst chlorfreie Tetrazoverbindung der 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonensäure in einprocentiger Schwefelsäure und lässt die filtrirte Lösung eintropfen in stark siedende, einprocentige Schwefelsäure. Den unter Stickstoffentwicklung sich ausscheidenden Niederschlag krystallisiert man mehrere Male unter Zusatz von fein gepulverter, gereinigter Thierkoble um, indem man immer wieder mit wenig Wasser ausfällt. Das durch Auflösen dieses Productes in Natriumacetat zu gewinnende Natriumsalz der Disalicylsäure wird schliesslich mit Wasser aufgenommen, und letztere durch Salzsäure ausgefällt. Die so gereinigte 3.8-Dioxydiphenyl-2.9-dicarbonensäure schmilzt bei 302—305°, ist gut löslich in Aether und Eisessig, schwer bzw. unlöslich in Benzol und Ligroin. Mit Kalkhydrat fein verrieben und im Röhrchen erhitzt, liefert sie unter Kohlensäureabspaltung das Griess'sche 3.8-Dioxydiphenyl.

$C_{14}H_{10}O_6$. Ber. C 61.3, H 3.7.
Gef. » 60.99, 61.3, » 4.2, 4.2.

3.8-Disdiazimidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure,



Die aus 7 g 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure gewonnene, krystallinische Tetrazoverbindung löst man in möglichst wenig kaltem Wasser, filtrirt und lässt einlaufen in 30 ccm einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure. Das ausgeschiedene Perbromid wird decantirt, mit Ammoniak übersättigt und das krystallinische Ammoniumsalz der 3.8-Disdiazimidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure mit Alkoholäther bis zum farblosen Ablauf gewaschen. Dann löst man es in Wasser, fällt durch Salzsäurezusatz und trocknet die gut gewaschene Substanz im Dunkeln im Exsiccator über Schwefelsäure. Zur Analyse wurde die Disdiazimidoverbindung in kaltem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser krystallinisch ausgeschieden. Sie hat eine graugrüne Farbe, ist löslich in Alkohol und Eisessig, schwer bezw. unlöslich in Benzol und Ligroin und zersetzt sich, ohne eigentlich zu schmelzen, bei 165°.

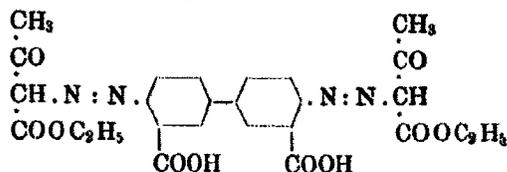
$[C_{14}H_8N_6O_4]$. Ber. C 51.9, H 2.5, N 25.9.
Gef. » 52.0, » 2.6, » 25.4.

o-Phenol-ON[azo-3.8-diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure-azo]o-Phenol-ON.

Eine aus 1.7 g der Diamidosäure hergestellte Tetrazolösung lässt man unter guter Kühlung in eine concentrirte, sodaalkalische Lösung von 2.5 g krystallisirtem Phenol einlaufen. Nach 24-stündigem Rühren verdünnt man wegen der Leichtlöslichkeit des Natriumsalzes der Substanz mit Sodalösung, filtrirt, presst, löst in Wasser und fällt die Disazofarbstoffsäure durch Zusatz von Salzsäure aus. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen verwandelt man sie durch Lösen in Kalkwasser in ihr Calciumsalz, das durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol ziegelroth krystallinisch ausgefällt wird. Nach nochmaliger Wiederholung desselben Reinigungsprocesses schlämmt man in Alkohol auf, zerlegt das Salz durch Salzsäurezusatz, filtrirt und wäscht bis zur völligen Aschenfreiheit mit verdünnter Salzsäure nach. Der (az)-Disazofarbstoff ist leicht löslich in verdünntem Alkali, etwas löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol.

$[C_{26}H_{18}N_4O_6 + 2H_2O]$. Ber. C 60.2, H 4.25, N 10.8.
Gef. » 60.2, » 4.5, » 10.9.

Acetessigester[azo-3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon säure-azo]-Acetessigester,



Die wässrige, aus 7 g 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbon säure hergestellte Lösung der krystallinischen Tetrazoverbindung trägt man in die auf 5—10° abgekühlte Lösung von 12 g Acetessigester in 100 ccm 10-procentige Natriumacetatlösung und 500 ccm Wasser ein. Lässt man nach tüchtigem Durchschütteln die schnell gelb werdende Flüssigkeit stehen, so erstarrt sie zu einer steifen, gallertartigen Masse. Nach 24-stündiger Ruhe fügt man 100 ccm verdünnte Essigsäure hinzu, erhitzt langsam zum Kochen, filtrirt und presst.

Ueber die färbenden Eigenschaften der Verbindung theilt uns die Direction der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gütigst das Folgende mit:

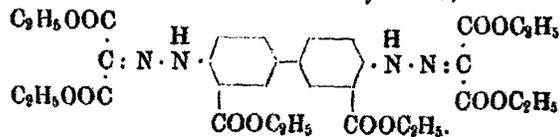
»Der zur Prüfung überlassene Farbstoff liegt in seinen Eigenschaften zwischen den substantiven und sauren Producten. Seine Affinität zur Baumwollfaser ist eine sehr geringe und ohne praktische Bedeutung. Für Wolle erfordert derselbe ziemlich viel Aufmerksamkeit und lässt sich daher schwer mit anderen Wollfarbstoffen combiniren. Auf Papier ist die Lichtechtheit eine sehr geringe, die Säureechtheit insofern besser wie bei Azoflavin, als das Gelb mit Säure nicht aus dem Ton fällt. Der Farbstoff dürfte demgemäss für den einen oder andern Specialzweck gut verwendbar sein, wenn dem nicht seine Preislage entgegenstände.«

Der Acetessigester[azo-3.8-diamidodiphenyl-2.9-dicarbon säure-azo]-Acetessigester löst sich reichlich und mit rein gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure, spurenweise in Wasser, spielend leicht in verdünnten, kohlensauren Alkalien, gut in Eisessig, wenig in Alkohol und schlecht in Aether, Benzol und Ligroin. Die Azoformel wurde dem Körper zuertheilt, weil er die Bülow'sche Reaction auf Hydrazone nicht zeigt.

Für die Analyse wurde er aus viel Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 275—278°.

[C₂₆H₂₆N₄O₁₀ + H₂O]. Ber. C 54.6, H 4.9, N 9.8.
Gef. » 54.8, 54.1, » 5.2, 5.4, » 10.3, 9.9.

Dimesoxalsäureester-3.8-dihydrondiphenyl-
2.9-dicarbonsäureäthylester,

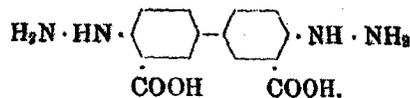


Die aus 7 g 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure gewonnene krystallinische Tetrazoverbindung, in Wasser gelöst und filtrirt, trägt man in eine Lösung von 10 g Malonsäureester in 80 ccm 10-procentigem Natriumacetat und etwas Alkohol ein. Der nach 24-stündigem Röhren gebildete Niederschlag wird mehrere Male bezw. so oft aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bis das Product den constanten Schmp. von 257° erreicht hat. Dabei geht die zunächst gebildete Dimesoxalsäureesterdiphenyl-3.8-dihydrondiphenyl-2.9-dicarbonsäure in ihren Aethylester über. Er ist braungelb gefärbt und krystallisirt in rechteckigen, länglichen Tafeln, ist in Eisessig und Aceton leicht, in Benzol und Ligroin schwer oder unlöslich. Kalte, verdünnte Natronlauge nimmt ihn nicht auf. Da die Substanz, in Schwefelsäure gelöst, auf Zusatz von Bichromat sehr deutlich die Bülow'sche Reaction zeigt, so wurde ihr in Einklang mit ähnlichen Beobachtungen von Pechmann's¹⁾ und R. Meyer's²⁾ die Hydrasonformel zuertheilt.

Für die Analyse wurde das Dihydrason im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

[C₃₂H₃₈N₄O₁₂ + 2 H₂O]. Ber. C 54.4, H 5.9, N 7.8.
Gef. » 54.66, 54.6, » 6.3, 5.5, » 8.02, 8.3.

Diphenyl-3.8-dihydrasin-2.9-dicarbonsäure,



Nach einer Reihe von vergeblichen Versuchen haben wir die folgende Darstellungsweise als die beste gefunden, um zu einem aschenfreien Product zu gelangen. Alle anderen Methoden ergaben aschenhaltige Verbindungen.

60 ccm käufliche Natriumbisulfit-Lösung werden mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaction versetzt und dann durch Sodalösung vollkommen neutralisirt. Darauf giebt man 10 g calcinirte Soda hinzu und trägt die aus 7 g 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure hergestellte, krystallisirte und wieder gelöste Tetrazoverbindung unter

¹⁾ Diese Berichte 24, 866 und 25, 3183.

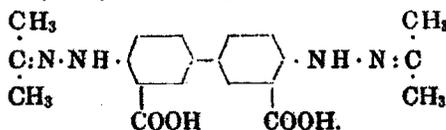
²⁾ Diese Berichte 24, 1241.

gutem Rühren in der Kälte ein. Dann erhitzt man zum Sieden, fügt weitere 20 cem käufliche Bisulfit-Lösung und dann langsam überschüssige Essigsäure hinzu und kocht ca. 2 Stunden bezw. so lange, bis der Geruch nach schwefliger Säure fast verschwunden ist. Dann bringt man die ausgeschiedenen Salze durch Wasserzusatz in Lösung, versetzt mit dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure, erhitzt abermals, aber nur bis ein Niederschlag sich zu bilden beginnt, den man nach dem Abfiltriren mit verdünnter Salzsäure auswäscht. Man löst ihn in wenig alkalisch gemachter Bisulfit-Lösung, erhitzt zum Sieden, fällt das Dihydrazin mit überschüssiger Essigsäure aus, filtrirt und wäscht es gut mit Wasser nach.

Es ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich, leicht löslich indessen in verdünnten Alkalien, wobei es sich jedoch schnell oxydirt. Man erhält es krystallisirt und rein durch Umlösen aus kochender Natriumacetatlösung (spec. Gewicht 1.07), muss aber hierbei im Kohlensäure- oder Wasserstoff-Strom arbeiten und das Filtrat sofort mit $\frac{1}{10}$ Vol. verdünnter Essigsäure (spec. Gewicht 1.03) versetzen, um Oxydation durch den Luftsauerstoff zu vermeiden. Beim Erkalten scheidet sich die Diphenyl-3.8-dihydrazin-2.9-dicarbonensäure in mikrokrySTALLINISCHEN, grau- bis rÖthlich-weißen Kryställchen ab. Für die Analyse wurde sie im Dunkeln im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Einen Schmelzpunkt besitzt sie nicht; sie verkohlt beim Erhitzen.

$C_{14}H_{14}N_4O_4$. Ber. C 55.63, H 4.63, N 18.
Gef. » 55.2, 55.9, » 5.1, 4.9, » 17.5, 17.5.

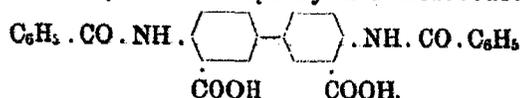
Disacetondiphenyl-3.8-dihydrazon-2.9-dicarbonensäure,



Um das Hydrazon in die zur Condensation geeignete Form zu bringen, löst man das gereinigte Product im Kohlensäurestrom in möglichst wenig, verdünnter Sodalösung auf, fällt es wieder durch Essigsäure aus, erwärmt die Flüssigkeit auf 35—40° und fügt soviel Aceton hinzu, bis Lösung erfolgt ist. Dann lässt man langsam erkalten und scheidet das Dihydrazon durch Wasserzusatz ab. Es wird aus einer Mischung von Alkohol und Aceton umkrystallisirt. Man erhält die Disacetondiphenyl-3.8-dihydrazon-2.9-dicarbonensäure in dunkelgrünen, platt lancettförmigen Kryställchen vom Schmp. 265—267°. Es ist unlöslich in Benzol und Ligroin. Seine schwefelsaure, gelbe Lösung, mit einem Tropfen Kaliumbichromat versetzt, färbt sich dunkelblauroth.

$C_{20}H_{22}N_4O_4$. Ber. C 62.5, H 6.2, N 14.6.
Gef. » 62.9, » 6.3, » 14.5.

3.8-Dibenzoyldiamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure,



3 g 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure werden in Natronlauge gelöst. Man verdünnt auf 600 ccm und fügt abwechselnd unter tüchtigem Schütteln und guter Kühlung 8—9 g Natronlauge und 7 g Benzoylchlorid hinzu. Den sich ausscheidenden Niederschlag filtrirt man ab, löst ihn in viel heissem Wasser und fällt die benzoylirte Diamidosäure durch Essigsäure aus. Sie ist in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Ihr Ammoniumsalz erhält man, wenn man den frisch gefüllten Niederschlag aus einer Mischung von Alkohol und concentrirter Ammoniakflüssigkeit umkrystallisirt. Es wurde über Kali im Exsiccator getrocknet.

$[\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}]$. Ber. C 61.09, H 5.45, N 10.1.

Gef. » 60.78, » 5.92, » 9.72.

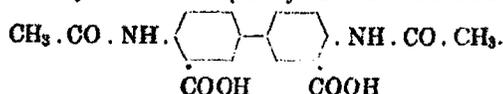
Beim mehrstündigen Erhitzen auf 160° verliert das Ammoniumsalz sein Krystallwasser und Ammoniak.

Die freie Säure wird aus dem Ammoniumsalz leicht durch Essigsäure abgeschieden. Schmp. 302—304°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6$. Ber. C 70.0, H 4.2, N 5.83.

Gef. » 69.7, » 4.5, » 6.2.

3.8-Diacetyldiamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure,



Man schüttelt eine gut gekühlte, concentrirte und stark ätzalkalische Lösung von 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid, filtrirt den Niederschlag des Natriumsalzes der 3.8-Diacetyldiamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure ab und behandelt ihn noch einige Male ebenso. Nach dem letztmaligen Abfiltriren und Auswaschen mit Alkohol löst man ihn in Wasser und fällt durch verdünnte Essigsäure die Diacetyldicarbonsäure aus. Sie wird im Exsiccator getrocknet, ist dann unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol und schmilzt unscharf bei 300°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. C 60.67, H 4.5, N 7.87.

Gef. » 60.3, » 4.9, » 8.08.

Bemerkt werden mag noch, dass sich die Carboxylgruppen aus der 3.8-Diamidodiphenyl-2.9-dicarbonsäure glatt abspalten lassen, wenn man die Letztere in Glycerin löst und einige Zeit kocht. Beim Verdünnen scheidet sich Benzidin in den charakteristischen silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 122° aus.

499. K. Katsuyama und S. Hata; Ueber die Dichlorthymolglykuronsäure.

[Aus dem physiol. Laboratorium der 3. Hochschule zu Okayama.]

(Eingegangen am 7. October.)

Blum¹⁾ hat gezeigt, dass das Thymol im Organismus des Menschen sich mit der Glykuronsäure verbindet und als Thymolglykuronsäure im Harn ausgeschieden wird, während dies beim Hunde nicht der Fall ist. Wenn der Organismus des Menschen sich gegen Thymol ganz anders verhält als derjenige des Hundes, so ist von Interesse, zu untersuchen, welche Veränderung das Thymol im Körper des Kaninchens erleidet.

Das der Harn, den das Kaninchen nach Einnahme des Thymols entleert, linksdrehend ist, hat Külz²⁾ bereits beobachtet. Die Linksdrehung des Harns kann durch Vorkommen von einer gepaarten Glykuronsäure bedingt sein; damit ist aber nicht gesagt, dass der linksdrehende Körper im Harn eine gepaarte Glykuronsäure sein muss. Mit Recht sagt Huppert³⁾: »Die blosse Reductionsfähigkeit und die Linksdrehung des Harns allein bilden keinen sicheren Beweis für die Gegenwart gepaarter Glykuronsäure«.

Da es Blum gelungen ist, durch Behandeln des Thymolharns vom Menschen mit unterchlorigsaurem Natrium und Salzsäure die Dichlorthymolglykuronsäure im krystallisirten Zustande darzustellen, so erscheint es nicht aussichtslos, mit Hilfe dieses Verfahrens eine gepaarte Glykuronsäure im Harn von einem mit Thymol gefütterten Kaninchen nachzuweisen.

Zu dem Zwecke wurden 3–5 g Thymol in wenig Alkohol gelöst und einzelnen Kaninchen durch Schlundsonde in den Magen eingeführt. Die Harnportionen, die das Kaninchen in 24 Stunden nach der Thymolfütterung entleerte, wurden gesammelt und für die Darstellung gepaarter Glykuronsäure verwendet. Was die Bearbeitung des Harns anbetrifft, so verfahren wir im Wesentlichen nach der Vorschrift von Blum: Der Harn wird zunächst mit dem 3-fachem Volumen rauchender Salzsäure versetzt und dann mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium so lange behandelt, bis die Mischung von Harn und Salzsäure eine gelbliche Farbe annimmt. Nach 24–48-stündigem Stehen entstehen nadelförmige Krystalle in der Flüssigkeit, die am Boden und an den Wänden des Gefässes fest anhaften. Man filtrirt die Krystalle ab, wäscht sie mehrmals mit Wasser aus und löst sie in Sodalösung auf. Die so bereitete Lösung wird nun durch

¹⁾ Blum, Zeitschr. für physiol. Chem. 16, 514.

²⁾ Külz, Zeitschr. für Biol. 27, 252.

³⁾ Huppert, Analyse d. Harns 1890, 125.

Schütteln mit Aether von Verunreinigungen befreit, vom Aether getrennt und dann in ein Becherglas gegossen. Zur Gewinnung der freien Säure fügt man nun verdünnte Schwefelsäure zu der Lösung hinzu, filtrirt die abgesehiedene Masse ab und wäscht mit Wasser aus. Wenn es sich um die Darstellung sehr gut ausgebildeter Krystalle handelt, thut man am besten, die abgesehiedene Säure in möglichst wenig Alkohol aufzulösen und in eine grosse Menge Wasser hineinzugiessen.

Die gereinigte Säure bildet farblose, sehr schön ausgebildete, nadelförmige Krystalle, die bei 118° schmelzen. Sie ist sehr wenig löslich selbst in kochendem Wasser; in Alkohol, Aether und Aceton ist sie leicht löslich; in Alkalilauge und Alkalicarbonaten löst sie sich leicht unter Bildung von Alkalisalzen auf.

Eine alkoholische Lösung der Säure dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links.

Das Aussehen unserer Säure sowie ihr Verhalten gegen Lösungsmittel entspricht ziemlich genau den von Blum für die Dichlorthymolglykuronsäure gemachten Angaben; ebenso auch das Verhalten, welches die Säure gegen polarisirtes Licht zeigt. Nur der Schmelzpunkt unserer Säure stimmt nicht mit demjenigen der Dichlorthymolglykuronsäure überein, welcher nach Blum bei $125-126^{\circ}$ liegt.

Die Verbrennungen zur Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung wurden mit chromsaurem Blei im Sauerstoff- und Luft-Strom vorgenommen.

$C_{13}H_{29}Cl_2O_6$. Ber. C 46.49, H 5.33.

Gef. » 46.34, » 6.06.

Die Chlorbestimmungen wurden durch Glühen mit Kalk im offenen Rohr bewerkstelligt, sie gaben aber keine brauchbaren Zahlen.

Es wurde daraufhin versucht, ein Baryumsalz darzustellen. Zu dem Zwecke wurde die Säure mit Barytwasser in Lösung gebracht, der überschüssige Baryt durch Durchleiten von Kohlensäure entfernt und die von Baryumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Das so erhaltene Baryumsalz stellt eine weisse Masse dar. Es ist sehr leicht löslich in Wasser. Die Baryumbestimmungen wurden mit der über Schwefelsäure getrockneten Säure ausgeführt.

$(C_{13}H_{21}Cl_2O_6)Ba$. Ber. Ba 14.25. Gef. Ba 14.12.

Um die Natur unserer Säure weiter zu ermitteln, haben wir sie durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten. Es gelang uns, unter den Spaltungsproducten die Glykuronsäure und eine chlorhaltige Substanz nachzuweisen. Ob diese chlorhaltige Substanz mit Dichlorthymol identisch ist, lassen wir vorläufig dahingestellt, denn wir waren wegen Mangels an Material nicht im Stande, eine Analyse mit der in Rede stehenden Substanz auszuführen.

Obgleich die geschilderten Versuchsergebnisse noch viel zu wünschen übrig lassen, glauben wir doch aus denselben schliessen zu können, dass unsere Säure eine gepaarte Glykuronsäure ist. Somit ist mit Sicherheit erwiesen, dass das Kaninchen befähigt ist, einen Theil des aufgenommenen Thymols mit der in seinem Körper gebildeten Glykuronsäure zu vereinigen und als Thymolglykuronsäure im Harne auszuscheiden.

Okayama (Japan), den 20. Juli 1898.

440. E. Knoevenagel: Condensationen zwischen Malonester und Aldehyden unter dem Einfluss von Ammoniak und organischen Aminen.

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer Arbeit über eine Darstellungsweise der Glutarsäure²⁾ theilte ich vor mehreren Jahren mit, dass der Malonester mit Formaldehyd unter dem Einfluss geringer Mengen Diäthylamin oder Piperidin zu Metylenbismalonester condensirt wird.

Vor Kurzem klärte ich die condensirende Wirkung des Ammoniaks und der Amine bei ähnlichen Reactionen auf, die zwischen Aldehyden und Acetessigester an Stelle des Malonesters vor sich gehen¹⁾. Während beim Acetessigester aber die Möglichkeit vorlag, dass die Reaction zweierlei Verlauf nahm, indem entweder die Amine mit dem Aldehyd oder mit dem Acetessigester zuerst reagirten, brauchte beim Malonester mit einer primär stattfindenden Reaction zwischen den Aminen und Malonester unter den inne gehaltenen Versuchsbedingungen nicht gerechnet werden. Dagegen schien es wahrscheinlich, dass auch hier die Condensationsproducte zwischen Aldehyden und Aminen: die Alkylidenamine und Alkylidenbisamine die Rolle von Zwischenproducten beim Zustandekommen der Reaction übernahmen.

Diese Vermuthung wurde bisher nur von Fr. Baabenroth durch einige Versuche in der Reihe des Formaldehyds gestützt, die hier zunächst Platz finden mögen.

Metylenbismalonester.

Der Metylenbismalonester, dessen Gewinnungsweise aus Malonester und Formaldehyd mittels Diäthylamin oder Piperidin früher schon beschrieben wurde²⁾, konnte durch Umsetzung von Metylen-

¹⁾ Diese Berichte 31, 738.

²⁾ Diese Berichte 27, 2345.

bispiperidin und Methylenbisaminin mit Malonester gebildet werden, ein Beweis, dass die genannten Methylenbisamine thatefächlich ihre Methylengruppe auf den Malonester zu übertragen vermögen: auf.

Versuche, 1 Mol.-Gew. Formaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Malonester unter Zusatz von 2 Mol.-Gew. Anilin bei Zimmertemperatur zu condensiren, führten nicht zum Ziele; der Malonester wurde unverändert zurückerhalten.

Methylenanilin und Malonester.

Das nach der Patentschrift von Geigy¹⁾ bereitete Methylenanilin, welches übereinstimmend mit den dortigen Angaben als dickflüssiges Oel erhalten wurde, konnte mit Malonester nicht zum Methylenbismalonester condensirt werden.

Zur Gewinnung des Methylenbismalonesters arbeitet man zweckmässig aber nicht nach den vorstehenden Versuchen mit den vorher rein gewonnenen Methylenbisaminen, sondern wie früher angegeben wurde: indem man eine geringe Menge des freien Amins, gewöhnlich Piperidin oder Diäthylamin²⁾, auf ein Gemenge von Formaldehyd und Malonester einwirken lässt. Diese Condensationsversuche mit Malonester wurden von H. Paweck³⁾ auch auf andere fette Aldehyde ausgedehnt. Ueber die vor längerer Zeit schon erhaltenen Resultate berichte ich im Folgenden. Ebenso möchte ich im Anhang an die Beschreibung dieser Condensationen von fetten Aldehyden auch die in gewisser Weise anders verlaufenden Condensationen von aromatischen Aldehyden mit Malonester bringen.

Condensationen mit Aldehyden der Fettreihe.

Aethylidenbismalonester.

2 Mol.-Gew. (32 g) Malonester und 1 Mol.-Gew. (4.4 g) Acetaldehyd wurden mit 0.5 g Diäthylamin nach der beim Methylenbismalonester früher gegebenen Vorschrift (während man das Diäthylamin zutropft bei 0° und später bei Zimmertemperatur) condensirt. Beim Fractioniren des Condensationsproductes unter 10 mm Druck wurden zunächst 26 g zwischen 160 und 215° siedendes Oel aufgefangen. Beim nochmaligen Fractioniren gingen davon 20 g innerhalb 198—200° und 15 mm Druck (uncorr.) über.

Mit Piperidin an Stelle des Diäthylamins wurde derselbe Ester in annähernd gleicher Ausbeute erhalten.

¹⁾ D. R.-P. 75854.

²⁾ Kürzlich — als die hier mitgetheilten Versuche längst abgeschlossen waren — beobachteten C. Grünhagen und ich bei der Condensation des Citrals mit Malonester, dass das Aethylamin die Condensation auffallend besser bewirkte, als Piperidin und Diäthylamin. Ob auch bei anderen fetten Aldehyden, z. B. bei den in der vorliegenden Arbeit in Frage stehenden, das primäre Aethylamin besser wirkt, als die genannten secundären Basen, muss ich vor der Hand unentschieden lassen. Ueber die angedeuteten Versuche mit Citral wird später berichtet werden.

³⁾ H. Paweck, Dissertation, Heidelberg 1895.

Bei später mit anderen Schülern öfter wiederholter Darstellung des Aethylidenbismalonesters wurde der Siedepunkt fast stets um etwa 7° höher als oben angegeben gefunden. Nach sorgfältiger Fractionirung siedete der Ester unter 17 mm Druck constant bei $208-209^{\circ}$. Die von diesem Präparate ausgeführte Analyse bestätigte seine Reinheit.

$C_{14}H_{20}O_4$. Ber. C 55.49, H 7.51.

Gef. » 55.44, » 7.71.

Kommenos, welcher den Ester gelegentlich der Darstellung des Aethylidenmalonesters — durch Erhitzen von einem Mol.-Gew. Malonester mit 2 Mol.-Gew. Acetaldehyd und $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr auf 100° — in geringen Mengen als Nebenproduct erhielt, giebt den Siedepunkt bei 20 mm Druck zwischen $209-212^{\circ}$ an¹⁾.

Bei Versuchen zur Darstellung des Aethylidenbismalonesters, bei denen längere Zeit mit Eis oder gar mit Kältemischung gekühlt war, entstanden neben dem Aethylidenbismalonester erhebliche Mengen des von Kommenos ebenfalls bereiteten Aethylidenmalonesters vom Sdp. $115-118^{\circ}$ unter 17 mm Druck²⁾.

β -Methylglutarsäure.

Der Aethylidenbismalonester wurde zur Verseifung mit seinem fünffachen Gewicht ungefähr 20-procentiger Salzsäure so lange unter Rückfluss gekocht, bis fast Alles in Lösung gegangen war. Von wenig ungelöst gebliebenem Harz wurde abfiltrirt, und nun sollte die Methylglutarsäure wie früher bei der Gewinnung der Glutarsäure durch Verdampfen des Wassers und Destillation der Säure im Vacuum gewonnen werden. Dabei zeigte sich aber, dass die Methylglutarsäure mit Wasserdämpfen bei höherer Temperatur stark flüchtig ist; unter einem Druck von 16 mm war bis 140° der ganze Kolbeninhalt bereits überdestillirt. Das Destillat reagirte stark sauer und war direct nicht zum Erstarren zu bringen; die Säure wurde erst fest (vom Schmp. 87°) erhalten, als das Destillat in offener Schale im Oelbade, und zwar zur Vermeidung von weiteren Verlusten bei möglichst niedriger Temperatur soweit eingeengt war, bis eine herausgenommene Probe erstarrte. Der Umstand, dass die Methylglutarsäure mit Wasserdämpfen flüchtig ist, giebt die Erklärung ab für die früheren vergeb-

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 145.

²⁾ Danach wird man bei niedriger Temperatur mit Hilfe des Amin-Verfahrens auch die Alkylidenmalonester der Fettreihe analog den Alkylidenacetessigestern (diese Berichte 29, 172 und 31, 730) darstellen können. Wie die bisher freilich in geringer Zahl angestellten Versuche zeigen, ist hier die Reaction in diesem Sinne bei den niedrigeren Gliedern der fetten Aldehyde sehr schwer zu leiten.

lichen Versuche von H. Paweck, die Säure auf dem angegebenen Wege darzustellen.

Durch Destillation der Säure vom Schmp. 87° wurde ein Product erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff den Schmp. 47° des Anhydrids der Methylglutarsäure ($45'$) zeigte.

Isobutylidenbismalonester.

Wie in den schon vorher beschriebenen analogen Fällen wurden 2 Mol.-Gew. (32 g) Malonester und 1 Mol.-Gew. (7.2 g) Isobutylaldehyd durch Diäthylamin oder Piperidin condensirt.

Der gebildete Isobutylidenbismalonester (ca. 25 g) siedet nach mehrmaligem Fractioniren unter 12 mm Druck constant bei 198° .

$C_{18}H_{30}O_4$. Ber. C 57.75, H 8.02.
Gef. » 58.00, » 8.10.

β -Isopropylglutarsäure.

Die Verseifung des Isobutylidenbismalonesters geht bedeutend schwerer von Statten, als die des Methylenbismalonesters. Sie gelang erst, als der Ester mit seiner 7—8-fachen Menge ca. 20-procentiger Salzsäure 12 Stunden unter Rückfluss gekocht wurde. Unter Kohlensäureentwicklung ging allmählich Alles bis auf wenig aufschwimmendes Oel in Lösung. Aus der klaren, wässrigen Lösung krystallisirte nach dem Einengen eine Säure von 96.5 — 97° Schmp. Sie ist in Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Alkohol wenig löslich, dagegen leicht löslich in Aether, Benzol und Wasser.

Die Basicität der Säure wurde durch Titration festgestellt. 0.249 g Säure wurden in Wasser gelöst und auf 5 ccm aufgefüllt. Zu je 1 ccm dieser Lösung wurden in 3 Fällen 5.8, 5.6, 5.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge gebraucht. Im Mittel wurden danach auf 1 g Säure 0.458 g Natriumhydroxyd verbraucht, während 1 g Isopropylglutarsäure 0.45 g Natriumhydroxyd erfordern würde.

Das Silbersalz der β -Isopropylglutarsäure wird erhalten durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat. Es ist ein weisser, käsiger, in Salpetersäure leicht, in Wasser äusserst schwer löslicher Niederschlag.

$C_8H_{13}O_4Ag_2$. Ber. 56.01. Gef. 55.67.

Mit essigsaurem Blei und essigsaurem Kupfer werden aus der Ammoniumsalzlösung körnige Niederschläge gefällt. Mit essigsaurem Zink entsteht ein Niederschlag nur in concentrirten Lösungen.

β -Isopropylglutarsäurediäthylester wurde durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Isopropylglutarsäure erhalten und siedet unter gewöhnlichem Druck bei 250° . Es ist ein dickflüssiges Oel von angenehmem Geruch.

Isoamylidenbismalonester.

2 Mol.-Gew. (32 g) Malonester wurden mit 1 Mol.-Gew. (8.6 g) Isoamylaldehyd wie früher durch Diäthylamin oder Piperidin condensirt.

Siedepunkt bei 25 mm Druck zwischen 210—215°, nach wiederholtem Fractioniren bei 15 mm Druck 204°. Ausbeute 26 g.

$C_{19}H_{32}O_6$. Ber. C 58.75, H 8.25.

Gef. » 58.78, » 9.05.

 β -Isobutylglutarsäure.

Der Ester wurde mit seiner 8-fachen Menge ca. 20 pCt. Salzsäure 30 Stunden unter Rückfluss gekocht und die Lösung alsdann, nach dem Entfernen von wenig aufschwimmendem Harz, eingeengt. Aus der eingeengten Lösung krystallisirt die Säure in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 48°.

Die Säure ist in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und Wasser sehr leicht löslich, ziemlich leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Das Ammoniumsalz bildet mit Kupfer-, Zink- und Blei-Acetat Niederschläge. Mit Silbernitrat entsteht das Silbersalz der β -Isobutylglutarsäure, ein weisser, käsiger, in Salpetersäure löslicher Niederschlag. Die Silberbestimmung ergab:

$C_9H_{14}O_4Ag_3$. Ber. Ag. 53.71. Gef. 53.36.

Auch die Titration gab auf eine Butylglutarsäure stimmende Werthe.

0.180 g Säure werden in Wasser gelöst und auf 3.6 ccm aufgefüllt.

1 ccm der Lösung, entsprechend 0.05 g Säure gebrauchten in zwei Versuchen 5 und 5.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge. Im Mittel gebrauchten danach 1 g Säure 0.408 g Natriumhydroxyd, während 1 g β -Isobutylglutarsäure 0.426 g Natriumhydroxyd erfordern würden.

β -Isobutylglutarsäurediäthylester wurde aus Säure und Alkohol mittels Salzsäure bereitet. Er destillirt bei gewöhnlichem Druck zwischen 262—263° und ist ein dickflüssiges Oel von angenehmem Geruch.

Oenanthylidenbismalonester.

2 Mol.-Gew. (32 g) Malonester wurden mit 1 Mol.-Gew. Oenanthol (11.4 g) durch Piperidin oder Diäthylamin wie sonst condensirt. Das Condensationsproduct siedet nach mehrmaligem Fractioniren constant unter 16 mm Druck bei 195°.

$C_{21}H_{30}O_6$. Ber. C 60.58, H 8.65.

Gef. » 60.00, » 8.60.

Die Verseifung des Esters mit 20-procentiger Salzsäure ging, wie es scheint, nicht normal vor sich. Beim Einengen der salzsauren Lösung wurde keine krystallisirende Säure erhalten. Als der Rückstand im Vacuum bei 20 mm Druck destillirt wurde, ging eine geringe Menge eines Oeles über, das bald erstarrte und bei 215° schmolz. Krystalle an der Thermometerkugel zeigten den Schmp. 236°. Sie waren in Wasser löslich, die wässrige Lösung reagirte sauer und wurde nach dem Neutralisiren mit Ammoniak durch Silbernitrat getrübt. Zur Analyse reichte die geringe Menge nicht aus. Die hohen Schmelzpunkte dürften indessen an sich schon nicht für das Vorliegen einer β -Hexylglutarsäure sprechen.

Condensation mit aromatischen Aldehyden.

Während zu Folge des Vorangehenden die Condensation fetter Aldehyde mit Malonsäureester unter dem Einfluss von Aminen vorwiegend im Verhältniss von 1:2 Molekülen erfolgt, scheint die Reaction zwischen aromatischen Aldehyden und Malonester stets zwischen gleichen Molekülen vor sich zu gehen. Wenigstens konnten bisher, trotz vielfach darauf gerichteter Versuche, auch bei höheren Temperaturen, die Aldehydenbismalonester nicht erhalten werden. Dieses Resultat ist besonders bemerkenswerth gegenüber den Erfahrungen bei der Condensation von aromatischen Aldehyden mit Acetessigestern, welche bei niedern Temperaturen zu Aldehydenacetessigestern, bei höheren Temperaturen aber zu Aldehydenbisacetessigestern führt¹⁾.

Benzylidenmalonester.

Der Benzylidenmalonester wurde früher schon aus Malonester und Benzaldehyd durch Condensation mittels Salzsäuregas bei 0°²⁾ bzw. Essigsäureanhydrid bei 150—160°³⁾ erhalten. Man erhält ihn leichter in der gleichen Ausbeute durch Condensation mittels Basen, von denen Piperidin und Ammoniak zur Anwendung gelangten.

Condensation mittels Piperidin. Ein Mol.-Gew. Malonester (100 g), welcher über etwas entwässerter Soda im Vacuum fractionirt war, wurde mit einem Mol.-Gew. frisch destillirtem Benzaldehyd (70 g anstatt 66.3 g) in einem dickwandigen Gefäss von 200 ccm Inhalt gemischt, allmählich mit ca. 2 g Piperidin bei Zimmertemperatur versetzt und in gut verkorktem Zustande zwei Tage stehen gelassen. Alsdann wurde zur Beendigung der Reaction noch etwa 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Condensationsproduct wurde unter Zusatz von Aether mit Säure und Wasser gewaschen, über entwässertem Glaubersalz getrocknet und im Vacuum

¹⁾ Diese Berichte 29, 172.

²⁾ Claisen, diese Berichte 14, 345.

³⁾ Claisen und Crismer, Ann. d. Chem. 218, 130.

destillirt. Man erhält so direct ca. 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an Benzalmalonester vom Sdp. 185—186° bei 11 mm Druck, welcher bei Zimmertemperatur zu Krystallen erstarrt, die einen Schmelzpunkt von 27—27.5° zeigen.

Die Ausbeute lässt sich noch um 12—15 pCt. erhöhen, wenn man den Vorlauf bei der Fractionirung nochmals mit Piperidin wie oben behandelt.

Condensation mittels Ammoniak. 100 g reiner Malonester und 66 g reiner Benzaldehyd wurden mit etwa 15 g 8.5-procentigem alkoholischem Ammoniak versetzt, zunächst 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Verarbeitung geschah wie oben. Die Ausbeute an constant siedendem Benzalmalonester betrug etwa 70 pCt. der Theorie.

Cuminyldenmalonester.

(Nach Versuchen von F. Gieso.)

Condensation mittels Piperidin. Gleiche Mol.-Gew. frisch destillirtes Cuminol (10 g) und im Vacuum über etwas Soda fractionirter Malonester (11 g) werden gemischt, bei Zimmertemperatur mit 5 Tropfen Piperidin versetzt und 5 Tage in einer gut verschlossenen Flasche stehen gelassen. Während dieser Zeit werden nach und nach noch 10 Tropfen Piperidin zugegeben. Es tritt reichliche Wasserabscheidung ein. Zur Beendigung der Reaction wird das Gemisch alsdann im Wasserbade auf 70—75° erhitzt, und inzwischen werden noch zweimal je 5 Tropfen Piperidin zugesetzt.

Das Reaktionsgemisch wird unter Zusatz von Aether mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum destillirt.

Bei 11.5 mm Druck und 205—208° geht ein schwach gelb gefärbtes Oel in einer Ausbeute von ca. 55 pCt. der berechneten Menge über, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

$C_{17}H_{23}O_4$. Ber. C 70.35, H 7.59.
Gef. » 70.92, 70.48, » 7.67, 7.66.

Selbst wenn man 1 Mol.-Gew. Cuminol (7.5 g) mit 2 Mol.-Gew. Malonester (16.5 g) im Oelbade bei 120° unter Zugabe von 10 Tropfen Piperidin condensirt und während 22-stündigem Erhitzen allmählich noch 30 Tropfen Piperidin nachgiebt, erhält man — neben viel Vorlauf (Malonester) — Cuminyldenmalonester vom angegebenen Siedepunkt in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. auf Cuminol berechnet. Der Aldehyd condensirt sich mit dem Malonester also auch unter diesen Verhältnissen nur zu gleichen Molekülen, im Gegensatz zu den Beobachtungen beim Acetessigester, der sich bei höherer Temperatur zu 2 Molekülen mit 1 Molekül Aldehyd vereinigt.

Condensation mittels Diäthylamin. Cuminyldenmalonester erhält man auch, wenn eine Mischung von Cuminol (10 g) und Malonester (11 g) 4 Wochen bei Zimmertemperatur stehen bleibt und 45 Tropfen Diäthylamin in grösseren Zwischenräumen zu je 5 Tropfen zugesetzt werden.

p-Nitrobenzylidenmalonester.

(Nach Versuchen von H. Hoffmann.)

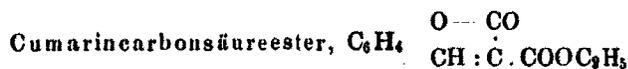
Gleiche Molekulargewichte Malonester und *p*-Nitrobenzaldehyd werden nach Zusatz geringer Mengen Piperidin 5–6 Stunden auf etwa 50° erhitzt und dann erkalten gelassen. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch zu einer festen Masse.

Durch Krystallisiren aus Alkohol erhält man *p*-Nitrobenzylidenmalonester in farblosen Nadeln vom Schmp. 94°. Er ist leicht löslich in heissem Alkohol, Ligroin und Benzol, schwer löslich in Aether.

$C_{14}H_{11}O_6N$. Ber. C 57.33, H 5.12, N 4.77,

Gef. » 57.21, 57.20, » 5.28, 5.24, » 4.93, 4.96.

Versuche, eine Condensation zwischen 2 Molekülen Malonester und 1 Molekül *p*-Nitrobenzaldehyd herbeizuführen, lieferten gleichfalls stets nur *p*-Nitrobenzylidenmalonester.



Condensation mittels Piperidin. Gleiche Molekulargewichte Salicylaldehyd (61 g) und Malonester (80 g) wurden gemischt und bei Zimmertemperatur 1 g Piperidin langsam eingetropft. Nach einigen Tagen ist das Gemisch zu Krystallen des Cumarincarbonsäureesters vom Schmp. 94° erstarrt. Ausbeute 90 pCt. der Theorie.

Condensation mittels Ammoniak. Wird das oben angegebene Gemisch von Salicylaldehyd und Malonester anstatt mit Piperidin mit ca. 15 g 8 proc. alkoholischem Ammoniak versetzt, so findet sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade Condensation zu Cumarincarbonsäureester (Schmp. 94°) statt. Ausbeute ca. 80 pCt. der Theorie.

Cumarincarbonsäure. Wird die in obigen Fällen erhaltene Krystallmasse (Schmp. 94°), ohne abgepresst zu sein, mit einer Lösung von 64 g Natronhydrat in 250 g Wasser gut durchgerührt, so findet unter Selbsterwärmung Verseifung statt. Nach etwa 3 Stunden wurde die Masse noch ungefähr 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in ein Gemisch von 160 g concentrirter Salzsäure und 320 g Wasser eingegossen. Die dadurch ausfallende Cumarincarbonsäure wird nach einiger Zeit abfiltrirt. Die rohe Säure schmilzt unter Gasentwicklung bei 185–187° (rein bei 187°). Die Ausbeute beträgt 70–75 g.

Anisylidenmalonester.

(Nach Versuchen von A. Groos.)

Gleiche Molekulargewichte Anisaldehyd (10 g) und Malonester (12 g) wurden bei Zimmertemperatur allmählich mit 10 Tropfen Diäthylamin versetzt und 10 Tage sich selbst überlassen. Zur Beendigung der Reaction wurde alsdann noch 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Waschen mit Säure und Wasser wurde das Reactionsproduct im Vacuum fractionirt. Die Fraction von 200–217° bei 14 mm Druck erstarrte und schmolz bei 38–40°. Der Ester ist in Aether, Benzol und Alkohol leicht löslich und kann aus letzterem krystallisirt werden.

C₁₅H₁₈O₅. Ber. C 64.39, H 6.43.

Gef. » 64.62, » 6.57.

Ebenso (wie es scheint aber etwas rascher) geht die Condensation unter dem Einfluss von Piperidin vor sich.

Methylsalicylidenmalonester.

(Nach Versuchen von A. Groos.)

Methylsalicylaldehyd wurde mit Malonester, analog den Versuchen beim Anisaldehyd, bei Zimmertemperatur durch Piperidin condensirt. Der gewonnene Ester siedete bei 14 mm Druck bei 193–195° war aber nicht zum Erstarren zu bringen.

C₁₅H₁₈O₅. Ber. C 64.39, H 6.43.

Gef. » 64.09, » 5.53.

Piperonylidenmalonester.

(Nach Versuchen von F. Giese.)

Gleiche Molekulargewichte Piperonal (10 g) und Malonester (10.7 g) wurden mit 6 Tropfen Piperidin versetzt, auf dem Wasserbade 8 Stunden erwärmt und während dieser Zeit alle 2 Stunden noch je 5 Tropfen Piperidin nachgefügt. Die weitere Verarbeitung geschah wie sonst.

Der Piperonylidenmalonester ging bei 11 mm Druck zwischen 216–219° über und erstarrte nach einem Tage krystallinisch. Er krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen Prismen vom Schmp. 63°.

In kaltem Benzol und Eisessig ist er leicht löslich, in Aether und Alkohol in der Wärme sehr leicht löslich, in Ligroin in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme schwer löslich.

C₁₅H₁₆O₆. Ber. C 61.64, H 5.48.

Gef. » 62.12, 61.59, » 5.37, 5.48.

Die Ausbeute liess bei den beschriebenen Versuchen zu wünschen übrig. Sie stieg indessen beträchtlich bei einem Versuche, welcher in der Absicht ausgeführt worden war, zum Piperonylidenbismalonester zu gelangen.

10 g Piperonal (1 Mol.-Gew.) wurden mit 21.8 g Malonester (2 Mol.-Gew.) und 10 Tropfen Piperidin auf 110—120° erhitzt und während 23-stündigem Erhitzen noch 40 Tropfen Base hinzugefügt. Auch hier entstand Piperonylidenmalonester und zwar in einer Ausbeute von ca. 65 pCt. der Theorie (auf Piperonal berechnet), während entsprechend viel Malonester unverändert blieb.

Furalmalonester.

Der Ester, welcher schon von Marckwald¹⁾ und von Liebermann²⁾ mittels Essigsäureanhydrid bzw. Essigsäure in guter Ausbeute erhalten wurde, kann auch durch Condensation mittels Basen erhalten werden. Diäthylamin erwies sich zur Condensation in diesem Falle nicht gut geeignet. Dagegen wurde der Ester mittels Piperidin leicht erhalten.

Gleiche Molekulargewichte Furfurol (10 g) und Malonester (16.7 g) wurden 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und während dieser Zeit allmählich 25 Tropfen Piperidin hinzugefügt. Der Furalmalonester ging nach öfterem Fractioniren im Vacuum unter 11 mm Druck bei 168° constant über, war aber trotz längerem Stehen nicht zum Erstarren zu bringen. Ausbeute 60 pCt. der Theorie.

Führt man den gleichen Versuch bei Zimmertemperatur aus, so ist selbst bei vierwöchentlichem Stehen die Ausbeute bedeutend geringer.

Auch in dieser Reihe konnte eine Condensation des Aldehyds mit 2 Molekülen Malonester nicht erzielt werden. Bei den hierauf gerichteten Versuchen fand stets Condensation zu gleichen Molekülen statt.

Der Erwähnung besonders werth halte ich auch die in dieser Reihe gemachte Beobachtung, dass auch Pyridin die Condensation von Furfurol mit Malonester beeinflusst:

Bei einem Versuche, bei welchem gleiche Moleküle Furfurol und Malonester zunächst 17 Stunden auf 125—130° und dann noch 9 Stunden auf 130—135° unter Hinzufügung von 2.5 g Pyridin erhitzt wurden, entstand der Furalmalonester in einer Ausbeute von ca. 20 pCt. der Theorie.

Selbst bei Abwesenheit jeglichen Condensationsmittels findet in geringer Weise Vereinigung statt:

Wurde ein Gemenge gleicher Moleküle Furfurol und Malonester unter den eben beschriebenen Bedingungen ohne Zusatz irgend einer Base erhitzt, so bildeten sich ca. 8 pCt. Furalmalonester.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1081.

²⁾ Diese Berichte 27, 389.

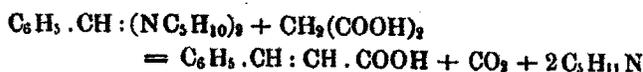
441. E. Knoevenagel: Condensation von Malonsäure mit aromatischen Aldehyden durch Ammoniak und Amine.

(Eingeg. am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Theoretischer Theil.

In der vorangehenden Abhandlung zeigte ich, dass der Diäthylester der Malonsäure unter dem Einfluss primärer und secundärer Amine mit Aldehyden condensirt werden kann. Dabei wirken die aus Aldehyd und Amin zunächst entstehenden Alkyliden-alkylamine, $R \cdot CH : N \cdot R$, oder die Alkyliden-bisdialkylamine, $R \cdot CH : (NR_2)_2$, als Zwischenproducte und übertragen die Alkylidengruppe auf den Malonester unter Rückbildung des Amins und Bildung von Alkylidenmalonestern (bei aromatischen Aldehyden) und vorwiegend Alkylidenbismalonestern (bei fetten Aldehyden).

Die Möglichkeit, solche Reactionen durchzuführen, brachte mich auf den Gedanken, beispielsweise Benzylidenbispiperidin mit Malonsäure anstatt mit ihrem Ester reagiren zu lassen. Bei diesem Versuche fand ich, dass die beiden Körper bei Wasserbadtemperatur ausserordentlich leicht und glatt im Sinne der Gleichung auf einander einwirken:

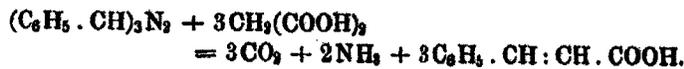


wobei die gebildete Zimmtsäure und auch ein Theil der Kohlensäure mit dem — zur besseren Uebersicht — getrennt formulirten Piperidin verbunden bleiben.

Mit der näheren Untersuchung dieser Reaction betraute ich Hrn. Stud. Fr. Baebenroth, welcher zunächst feststellte, dass eine ganze Reihe Benzylidenamine und Benzylidenbisamine zur gleichen Reaction befähigt sind: so das Benzylidenanilin, das Benzyliden-*o*-toluidin, das Benzyliden-*p*-toluidin und das Benzylidenbismethylanilin¹⁾; dagegen bildete sich keine Zimmtsäure bei Anwendung von Benzyliden- α -naphthylamin, Benzyliden- β -naphthylamin und Benzyliden-*m*-nitranilin. Die Absicht, mit Hilfe von Diphenylamin die gleichen Condensationen herbeizuführen, scheiterte schon daran vollständig, dass es nicht möglich war, den Benzaldehyd mit Diphenylamin zum Benzylidenbis-diphenylamin zu vereinigen.

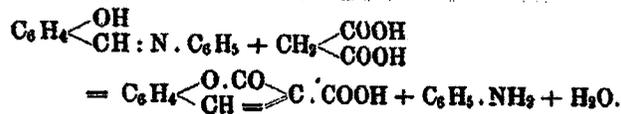
¹⁾ Ich halte es für wahrscheinlich, dass die hier beobachteten Reactionen zwischen Benzylidenaminen (vielleicht auch allgemeiner: Alkylidenaminen) und Malonsäure in naher Beziehung stehen zu den Additionsreactionen, welche diese Amine nach Untersuchungen von R. Schiff und C. Bertini (diese Berichte 30, 501 u. 31, 205) mit dem Ester der Malonsäure geben.

Auch das Reactionsproduct von Ammoniak mit Benzaldehyd — das Hydrobenzamid — setzt sich mit Malonsäure in alkoholischer Lösung um:



Insonderheit die Versuche mit Anilin dehnte Fr. Baebenroth dann auch aus auf andere Aldehyde, wie Anisaldehyd, Piperonal, *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd, Furfurol, Cuminol und Zimmtaldehyd.

Auch mit dem Salicylidenanilin führte ich die gleiche Condensation durch. Hierbei blieb aber die sonst stets beobachtete Kohlensäureentwicklung in Folge eintretender Lactonbildung aus, und ich gelangte zur Cumarincarbonensäure:



Beim genaueren Studium dieser Reaction beobachtete ich auch, dass es garnicht nöthig ist, zuerst das Salicylidenanilin zu bilden und dieses dann auf Malonsäure einwirken zu lassen; der Effect ist genau der gleiche, wenn man zuerst Salicylaldehyd mit Malonsäure unter Zusatz von etwas Alkohol zur Lösung bringt und dann das Anilin hinzufügt. Ja man kann, wie die Versuche zeigen, auch zunächst Malonsäure und Anilin zu malonsaurem Anilin vereinigen und dann 1 Mol.-Gew. Aldehyd hinzufügen; es wird gleichfalls Cumarinsäure gebildet.

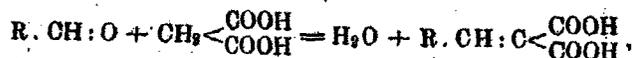
Die beim Salicylaldehyd gemachte Erfahrung, dass die Reihenfolge der Reagentien: Aldehyd, Amin und Malonsäure — wenn überhaupt — nur von Einfluss auf den quantitativen, nicht aber auf den qualitativen Verlauf der Reaction ist, wurde durch Fr. Baebenroth auch bei anderen Aldehyden bestätigt.

Die angeführten Thatsachen, im Verein mit der oben erwähnten Möglichkeit, auch aus Hydrobenzamid und Malonsäure Zimmtsäure zu erhalten, bestimmte mich, gemeinschaftlich mit Hrn. Stud. O. Wollweber zu versuchen, ob sich nicht auch unter dem Einfluss von Ammoniak Aldehyde mit Malonsäure condensiren lassen.

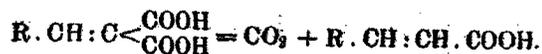
Die Versuche ergaben, dass auch mittels dieser Base aus aromatischen Aldehyden und Malonsäure bei Wasserbadtemperatur aromatische Säuren der Acrylsäurereihe gebildet werden, ganz gleich, ob man, z. B. in der Reihe des Benzaldehyds, Hydrobenzamid auf Malonsäure einwirken lässt, oder ob man ein Gemenge von Benzaldehyd und Malonsäure mit einem oder zwei Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak, oder Benzaldehyd mit saurem oder neutralem malonsaurem Ammoniak behandelt; stets wurde in diesen Fällen Zimmtsäure gebildet, freilich

je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Ausbeute. Ähnliches Verhalten zeigten dann auch die übrigen Aldehyde gegenüber Malonsäure und Ammoniak.

Wenn man den Verlauf der Reaction bei dieser Synthese aromatischer Acrylsäuren zergliedert, so muss man annehmen, dass in erster Phase aus Aldehyden und Malonsäure unter dem Einfluss von Ammoniak Alkylidenmalonsäuren entstehen:



welche erst in zweiter Phase unter Kohlensäureabspaltung in Säuren der Acrylsäurereihe übergehen.



Dieser Ueberlegung zu Folge lag der Gedanke nahe, die Reaction in ihrer ersten Phase durch geeignete Abänderung der Versuchsbedingungen festzuhalten und so zu einer Gewinnungsweise der aromatischen Alkylidenmalonsäuren zu gelangen.

Die für diesen Zweck geeigneten Bedingungen wurden in der Durchführung der Reaction mittels Ammoniak bei einer Temperatur von 55—70° gefunden. Innerhalb dieser, je nach der Natur des Aldehydes etwas höher oder niedriger zu wählenden Temperaturen unterbleibt die Kohlensäureabspaltung, und man erhält Alkylidenmalonsäuren. Durch Anilin — und wie es scheint allgemeiner durch aromatische Basen — wird die Temperatur der Kohlensäureabspaltung noch weiter heruntergedrückt, sodass diese Basen zur Darstellung der Alkylidenmalonsäuren weniger geeignet erscheinen¹⁾.

Die erläuterten Verfahren reihen sich an die bekannten allgemeineren Methoden zur Gewinnung aromatischer Alkylidenessigsäuren von Perkin²⁾ und von Claisen³⁾, sowie an diejenigen von Fittig und Stuart⁴⁾ und Claisen und Crismer⁵⁾ zur Darstellung von aromatischen Alkylidenmalonsäuren an, die sie in vielen Fällen in Bezug auf die Ausbeute übertreffen, in einigen aber auch hinter ihnen zurückbleiben.

Die hier beschriebene synthetische Methode scheint aber zur Voraussetzung zu haben, dass ausser dem negativen Carboxyl noch eine zweite negative Gruppe mit dem Methylen in Bindung steht. Sie ist z. B. nicht durchzuführen in der Essigsäurereihe, wie bei Perkin's und Claisen's Synthesen. In Bezug auf allgemeine An-

¹⁾ Vergl. auch im experimentellen Theil unter Benzalmalonsäure.

²⁾ Jahresber. 1877, 789. ³⁾ Diese Berichte 23, 976.

⁴⁾ Diese Berichte 16, 1436, und Journ. chem. Soc. 49, 365.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 218, 129.

wendbarkeit bleibt sie daher hinter diesen beiden, vielseitigen, synthetischen Methoden zurück.

An dieser Stelle seien noch einige allgemeinere Erfahrungen eingeschaltet, die sich aus den im experimentellen Theil wiedergegebenen Versuchen herauslesen lassen. Ich zweifle nicht, dass manche der dort mitgetheilten Ergebnisse — wenigstens soweit sie die Ausbeute betreffen und insbesondere da, wo ich diese Versuche als ergänzungsbedürftig kennzeichnete — durch spätere eingehendere Versuche abgeändert werden müssen. Ich unterlasse es deshalb auch, die Resultate der beiden, bisher am eingehendsten untersuchten Methoden: nämlich des Anilinverfahrens (Condensation der Aldehyde mit Malonsäure durch Anilin) und des Ammoniakverfahrens (Condensation der Aldehyde mit Malonsäure durch Ammoniak) nach allgemeineren Gesichtspunkten ausführlich zu besprechen. Nur einige, ziemlich abgeschlossene und besondere Beobachtungen möchte ich hier hervorheben.

Von den beiden ausgearbeiteten Verfahren zur Gewinnung der Aldehyden-Essigsäuren und -Malonsäuren ist das Ammoniakverfahren dem Anilinverfahren im Allgemeinen vorzuziehen: Bei der Darstellung der Aldehydenessigsäuren (Alphylacrylsäuren) giebt das Ammoniakverfahren fast durchweg höhere Ausbeuten als das Anilinverfahren.

Die Ausbeute stellt sich in Procenten der theoretisch berechneten Menge Alphylacrylsäure nach beiden Verfahren bei den in Untersuchung genommenen Aldehyden im besten Falle wie folgt:

	Anilinverfahren	Ammoniakverfahren
Benzaldehyd	80 pCt.	85 pCt.
Anisaldehyd	75 „	91 „
Piperonal	60 „	85 „
<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd	50 „	nicht untersucht
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd	50 „	72 pCt.
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	75 „	90 „
Furfurol	Reaction verläuft in anderer Richtung	40 „
Cuminol	50 pCt.	unsichere Resultate
Zimmtaldehyd	70 „	entsteht Cinn- amylidenmalonsäure

Zur Gewinnung der Aldehydenmalonsäuren war von den beiden Verfahren bis jetzt das mittels Ammoniak das ausschliesslich brauchbare; mit Anilin wurden bei Wasserbadtemperatur in Folge eintretender Kohlensäureabspaltung stets die Säuren der Acrylsäurereihe erhalten.

Die Ausbeute war bei den Aldehydenmalonsäuren aber im Allgemeinen nicht so hoch wie bei der Darstellung der Acrylsäuren; aus

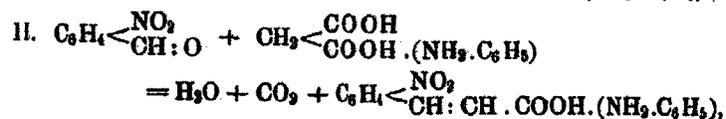
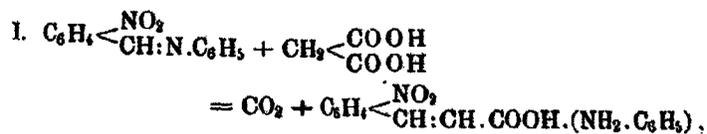
Aldehyd und Malonsäure wurden mittels Ammoniak die Alphyldenmalonsäuren nach der untenstehenden Tabelle bei der angegebenen Temperatur in folgender Ausbeute in Procenten der theoretischen Menge erhalten:

	Temperatur	Ausbeute
Benzaldehyd	55—60°	59 pCt.
Anisaldehyd	100°	66 »
Piperonal	60—70°	60 »
<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd	nicht untersucht	
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd	60—70°	59 »
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	60—70°	54 »
Furfurol	100°	73 »
Cuminol	70°	unsichere Resultate
Zimtaldehyd	100°	85 pCt.

Zu diesen Ergebnissen möchte ich indessen bemerken, dass sich die Ausbeute wahrscheinlich durch Erniedrigung der Versuchstemperaturen noch erhöhen lassen wird. Ebenso zweifle ich nicht, dass auch mittels Anilin bei gewöhnlicher oder wenig höherer Temperatur die Alphyldenmalonsäuren darstellbar sein werden.

Ein auffallender Gegensatz wurde bei den drei Nitrobenzaldehyden beobachtet:

Je nachdem man die Reactionen in folgenden zwei Richtungen leitet:



erhält man in den drei Reihen folgende Ausbeute an Nitrophenylzimmtsäure:

Nitrobenzaldehyd	erhalten	
	nach I:	nach II:
<i>o</i> -	50 pCt.	nichts
<i>m</i> -	50 »	50 pCt.
<i>p</i> -	nichts	75 »

Ähnliches wurde auch beim Zimtaldehyd beobachtet, bei dem die Ausbeute mittels Cinnamylidenanilin gut und mittels malonsaurem Anilin weniger gut ausfiel. Die übrigen Aldehyde wurden auf ihr Verhalten in dieser Richtung bisher nicht geprüft.

Auch die Menge des angewandten Anilins oder Ammoniaks (ob 1 oder 2 Mol.-Gew. zur Verwendung gelangten) ist von Einfluss auf den Verlauf der Condensation. Bei manchen Aldehyden ist die Ausbeute höher, wenn man zwei Moleküle Base anstatt eines anwendet, bei anderen Aldehyden ist das gerade Gegentheil der Fall.

Auch die Stärke der Base scheint von ganz wesentlichem Einfluss auf die Ausbeute zu sein, wie die folgende Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt, nach welchen Zimmtsäure aus Benzaldehyd und Malonsäure mittels verschiedener (freilich nicht immer vergleichbarer Mengen) Amine gewonnen wurde. Der eingeklammerte Name bezeichnet die Form, in welcher das Amin zur Einwirkung kam.

	Zimmtsäure
2 Mol. Piperidin (Benzylidenbispiperidin)	gaben 90 pCt.
2 » Ammoniak (malonsaures Ammoniak)	gaben 80—85 »
$\frac{2}{3}$ » Ammoniak (Hydrobenzamid)	gaben 50 »
2 » Anilin (Benzylidenanilin und saures malonsaures Anilin)	» 75 »
1 » Anilin (Benzylidenanilin)	» 70 »
2 » Methylanilin	» 50 »
1 » <i>o</i> -Toluidin (Benzyliden- <i>o</i> -toluidin)	» 40 »
1 » <i>p</i> -Toluidin (Benzyliden- <i>p</i> -toluidin)	» 40 »
1 » α -Naphthylamin (Benzyliden- α -naphthylamin)	» 0 »
1 » β -Naphthylamin (Benzyliden- β -naphthylamin)	» 0 »
1 » <i>m</i> -Nitranilin (Benzyliden- <i>m</i> -nitranilin)	» 0 »
2 » Diphenylamin	» 0 »

Dass die Menge der Base, die nicht überall gleich gewählt wurde, auch von Einfluss ist, muss dabei freilich berücksichtigt werden.

Als letzte Factoren, die bei der Grösse der Ausbeute eine Rolle spielen, seien auch noch Reactions-Temperatur und -Dauer angeführt. Für beide lässt sich indessen nichts aussagen, was bei allen Aldehyden in gleicher Weise gültig wäre; im Gegentheil, bei einigen Aldehyden erwies sich möglichst niedrig gewählte Reactions-Temperatur oder auch kurze Reactionsdauer als günstig für die Ausbeute, während es bei anderen gerade umgekehrt war. Je höher die Temperatur und je länger die Erhitzungsdauer, desto stärker tritt aber bei den aus allen Aldehyden gebildeten Säuren — bei den einen mehr, bei den anderen weniger — die Neigung hervor, mit Ammoniak oder Anilin Amid- oder Anilid-Bildung einzugehen. Besonders leicht bilden sich z. B. in der Salicylaldehydreihe, wo diese Erscheinung auch zuerst beobachtet wurde, bei längerer Reactionsdauer schon bei Wasserbad-Temperatur solche stickstoffhaltigen Producte, die die Ausbeute wesentlich beeinträchtigen.

Schliesslich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass sich die vorliegende Untersuchung mit der Frage nach der Stereoisomerie in der Reihe der Alphylacrylsäuren, die O. Liebermann mit so viel Erfolg behandelte, nicht beschäftigt. Ich halte es freilich nicht für ausgeschlossen, dass gerade die hier beschriebene Methode, wegen der niedrigen Temperaturen bei der Bildung der Alphylacrylsäuren, zur Entscheidung solcher Fragen nach möglicher Stereoisomerie mitzuwirken vermag; zunächst lag mir indessen daran, festzustellen, in wie weit diese Methode zur Herbeiführung von Condensationen zwischen Aldehyden und Malonsäure überhaupt brauchbar ist.

Experimenteller Theil.

I. Benzaldehyd und Malonsäure¹⁾.

A. Zimmtsäure.

1. Benzylidenanilin und Malonsäure.

Ein Mol.-Gew. (2.1 g) Benzaldehyd und ein Mol.-Gew. (1.9 g) Anilin wurden zur Bildung von Benzylidenanilin eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Alsdann wurde direct ein Mol.-Gew. (2.1 g) Malonsäure, in möglichst wenig Alkohol auf dem Wasserbade gelöst, hinzugegeben. Das Gemisch blieb zunächst 24 Stunden in der Kälte stehen und wurde dann bis zur Beendigung der Kohlensäureabspaltung auf dem Wasserbade erwärmt. Die entstandene, dickflüssige Masse wurde unter Umrühren in die nöthige Menge Salzsäure eingegossen. Die abgeschiedene Zimmtsäure (etwa 70 pCt. der Theorie) schmolz roh bei 133°.

2. Benzylidenanilin und saures malonsaures Anilin.

Zu dem gleich dem vorigen Versuch gebildeten Benzylidenanilin wurde zunächst noch ein Mol.-Gew. Anilin gegeben und nun genau wie beim ersten Versuch verfahren. Die Ausbeute betrug alsdann 75 pCt. der Theorie. — Bei einem dritten Versuche, welcher überdies mit einem Ueberschuss von Malonsäure (2.3 g statt 2.1 g) und sonst genau wie der an zweiter Stelle beschriebene Versuch ausgeführt wurde, betrug die Ausbeute etwa 80 pCt.

Bei den Versuchen mit Anilin wurde auch noch festgestellt, dass es ganz gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge man die drei Körper Aldehyd, Amin und Malonsäure auf einander einwirken lässt. Man kann also auch zunächst die Malonsäure in Benzaldehyd unter Zugabe von etwas Alkohol lösen und das Anilin hinzufügen, oder auch in Alkohol gelöste Malonsäure und Anilin zuerst zusammengeben (was freilich des entstehenden, schwer löslichen Anilinsalzes wegen weniger zu empfehlen ist) und dann den Benzaldehyd zufließen lassen.

¹⁾ Versuche 1—11, gemeinschaftlich mit F. Baebenroth.
 » 12—16, gemeinschaftlich mit O. Wollwober.

3. Benzyliden-*o*-toluidin und Malonsäure.

Benzyliden-*o*-toluidin wurde aus Benzaldehyd und *o*-Toluidin nach Etard's Vorschrift¹⁾ bereitet. Es siedete unter 15 mm Druck bei 176°.

1 Mol.-Gew. (6.9 g) Benzyliden-*o*-toluidin und 1 Mol.-Gew. (8.5 g) Malonsäure, beide in wenig Alkohol gelöst, wurden gemischt. Umsetzung und Verarbeitung erfolgte wie unter Versuch 1. Die Zimmtsäure, welche in diesem Falle nicht so weiss wie bei den Versuchen mit Anilin erhalten wurde, entstand in einer Ausbeute von ca. 40 pCt. der Theorie. Bei Anwendung überschüssiger Malonsäure wurden 50 pCt. der Ausbeute erhalten.

4. Benzyliden-*p*-toluidin und Malonsäure.

Aus Benzyliden-*p*-toluidin (bereitet nach Schiff's²⁾ Angaben) und Malonsäure wurden analog Versuch 1 ca. 40 pCt. der theoretischen Menge Zimmtsäure erhalten.

5. Benzaldehyd, Methylanilin und Malonsäure.

Zwei Mol.-Gew. Methylanilin mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd zu Benzylidenbismethylanilin zu vereinigen, wollte nicht gelingen. Es wurden daher 2 Mol.-Gew. (4.3 g) Methylanilin und 1 Mol.-Gew. (2.1 g) Benzaldehyd gemischt und mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. (2.1 g) Malonsäure in wenig Alkohol zunächst 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann 7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Eingiessen des Reactionsproductes in Salzsäure wurden etwa 50 pCt. der Theorie an reiner Zimmtsäure erhalten.

6. Benzylidenbispiperidin und Malonsäure.

1 Mol.-Gew. (8 g) Benzylidenbispiperidin (Schmp. 78--79°), welches nach Ehrenberg³⁾ durch Vereinigung von 2 Mol.-Gew. Piperidin mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd erhalten war, wurde mit 1.2 g Malonsäure in wenig Alkohol auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhitzt. Beim Eingiessen in die nöthige Menge Salzsäure schied sich Zimmtsäure in einer Ausbeute von ca. 90 pCt. der Theorie ab.

7. Hydrobenzamid und Malonsäure.

1 Mol.-Gew. (4.9 g) Hydrobenzamid, welches nach Rochleder⁴⁾ bereitet war, wurde mit 3 Mol.-Gew. (5.1 g) Malonsäure in Alkohol 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Alkohol und Kohlensäure entwichen dabei. Die zurückbleibende, dickflüssige Masse wurde in die nöthige Menge Salzsäure eingegossen. Die Ausbeute an Zimmtsäure betrug ca. 50 pCt. der Theorie.

8. Aus Benzyliden- α -naphthylamin⁵⁾ vom Schmp. 74° (direct durch Mischen von α -Naphthylamin mit Benzaldehyd bereitet) konnte mit Malonsäure in keiner Weise Zimmtsäure erhalten werden.

9. Ebenso misslangen die Versuche mit Benzyliden- β -naphthylamin.

¹⁾ Bull. soc. chim. 39, 530.

²⁾ Ann. d. Chem. 140, 96.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 36, 130.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 41, 89.

⁵⁾ Papaglis, Ann. d. Chem. 171, 138.

10. Auch Benzyliden-*m*-nitranilin, welches aus *m*-Nitranilin und Benzaldehyd in hellgelben Krystallen erhalten wurde, im Vacuum unzersetzt destilliert und bei 260° schmilzt, gab mit Malonaldehyd ein Nitranilin.

es schon nicht gelingen, Benzaldehyd und Diphenylamin zum Benzylidenbis-diphenylamin zu vereinigen. Versuche, auch ohne dieses Reactionsproduct mit einem Gemenge von Aldehyd und Diphenylamin — ähnlich wie beim Methylen- auf Malonaldehyd einwirken, schiederten ebenfalls kein

15. Benzaldehyd und neutrales malonsaures Ammoniak.

1 Mol.-Gew. (1.4 g) neutrales malonsaures Ammoniak und 1 Mol.-Gew. (1 g) Benzaldehyd wurden wie unter 14. in Reaction versetzt. Erhitzungsdauer 3 Stunden. Schmelzpunkt der gebildeten Zimmtsäure 188°. Ausbeute 57 pCt. ¹⁾.

B. Benzalmalonsäure.

Wenn bei der Condensation von Benzaldehyd mit Malonsäure die Kohlensäureabspaltung verhindert wird, so entsteht Benzalmalonsäure. Die Benzalmalonsäure spaltet erst beim Schmelzen (bei 195—196°) Kohlensäure ab. Durch die Gegenwart, insbesondere aromatischer Basen, wird die Temperatur, bei welcher sie Kohlensäure verliert, erheblich, oft unter 100°²⁾ herabgedrückt.

Erst durch Condensation von Benzaldehyd und Malonsäure mittels alkoholischem Ammoniak konnte, am besten bei einer Reactionstemperatur von 55—65°, die Benzalmalonsäure erhalten werden. Lässt man die Temperatur über 70° steigen, so spaltet sich schon theilweise Kohlensäure ab und man erhält Gemenge von Benzalmalonsäure und Zimmtsäure.

16. Benzaldehyd, Malonsäure und 2 Mol.-Gew. alkoholisches Ammoniak bei 55—65°.

1 Mol.-Gew. (1 g) frisch destillirter Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. (1.2 g anstatt 1 g) Malonsäure wurden mit 2 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak (ca. 8-proc.) gemischt und 1½ Stunden im Wasserbade auf 55—65° erhitzt. Alsdann wurde bei der gleichen Temperatur der Alkohol unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wurde in kaltem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Es schied sich ein weisser, krystallinischer Körper aus, der nach dem Abfiltriren und Trocknen bei 190—193° unter starker Zersetzung schmolz. Ausbeute 59 pCt. der berechneten.

¹⁾ Gegenüber der Ausbeute mit 2 Molekülen alkoholischem Ammoniak ist dieses Resultat sehr auffällig. Es ist seiner Zeit leider versäumt worden, das neutrale malonsaure Ammoniak zu prüfen, ob es wirklich neutrales Salz war. Es liegt der Verdacht nahe, dass beim Einengen des neutralen Salzes theilweise Disociation in Ammoniak und saures Salz stattfand. Mit dieser Unsicherheit sind auch bei anderen Aldehyden und auch in der Reihe der Alkylidenmalonsäuren alle die Versuche behaftet, welche mit neutralem malonsaurem Ammoniak ausgeführt wurden.

²⁾ Nach Liebermann (diese Berichte 27, 283) spaltet die Benzalmalonsäure nach dem Auflösen in 1½—2 Mol.-Gew. Anilin erst bei 120—130° Kohlensäure ab. Damit stehen die oben unter 1. und 2. angegebenen Versuche nicht ganz im Einklang, da nach ihnen die Kohlensäureabspaltung bei dem auch hier doch wohl gebildeten benzalmalonsauren Anilin schon bei Wasserbadtemperatur vor sich geht; es wäre freilich denkbar, dass bei meinen Versuchen der Entstehungszustand der Benzalmalonsäure in Gegenwart von Anilin den Unterschied bedingt.

Bei der Titration dieser rohen Säure verbrauchten 0.1238 g Substanz 11.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.1133 g Benzaldehyd. Danach wäre die Säure im günstigsten Falle 91.5-procentig gewesen. Die Säure spaltet beim Kochen mit Wasser und sogar mit Alkohol leicht Kohlensäure ab und geht in Zimmtsäure über.

Claisen und Crismer bereiteten die Säure durch Condensation von Benzaldehyd und Malonsäure mittels Eisessig¹⁾. Sie geben den Schmelzpunkt der reinen Säure zu 195—196° unter Zersetzung an.

II. Anisaldehyd und Malonsäure²⁾.

A. *p*-Methoxyzimmtsäure.

Perkin³⁾ erhielt die Säure durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im Rohr bei 175°. Schmp. 171°. Sie lässt sich leichter und in besserer Ausbeute, als nach Perkin's Reaction durch Condensation mittels Basen, besonders mittels Ammoniak, darstellen.

1. Anisylidenanilin und Malonsäure.

Das schon von H. Schiff⁴⁾ bereitete Anisylidenanilin wurde durch Zusammengeben gleicher Molekulargewichte Anisaldehyd (18.6 g) und Anilin (9.3 g) erhalten. Nach einstündigem Stehenlassen war die Mischung erstarrt. Das Product schmolz nach dem Trocknen bei 53° und wurde direct mit Malonsäure umgesetzt.

1 Mol.-Gew. (2.1 g) Anisylidenanilin und 1 Mol.-Gew. (1 g) Malonsäure wurden in je 2 g Alkohol gelöst, die Lösungen zusammengegossen und die Mischung auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt, bis die Kohlensäure entwichen war und eine Probe beim Herausnehmen erstarrte. Durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure erhält man die *p*-Methoxyzimmtsäure, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 170° schmolz. Ausbeute etwa 40 pCt. der Theorie.

2. Anisylidenanilin und saures malonsaures Anilin.

Die Ausbeute an *p*-Methoxyzimmtsäure steigt auf 60—75 pCt., wenn man Anisylidenanilin und Malonsäure bei Gegenwart von einem Mol.-Gew. Anilin in Reaction bringt.

3. Anisaldehyd, Malonsäure und alkoholisches Ammoniak.

a) Mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak. Ein Gemisch gleicher Molekulargewichte Anisaldehyd (1.3 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 1 g) wurden mit 2 Mol.-Gew. ca. 8-procentigem alkoholischem Ammoniak übergossen. Der

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 135.

²⁾ Versuche 1—2 gemeinschaftlich mit F. Baebenroth, Versuche 3—4 gemeinschaftlich mit O. Wollweber.

³⁾ Jahresber. f. Chem. 1877, 72; vergl. auch Bigel, diese Berichte 20, 2530.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 150, 195.

entstehende krystallinische Niederschlag löste sich beim Erhitzen allmählich auf. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der ölige Rückstand ungefähr 2–3 Stunden in einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Austreiben der Kohlensäure wurde die Masse fest. Das Reactionsproduct wurde in heissem Wasser gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Die *p*-Methoxyzimmtsäure schied sich in schwach gelb gefärbten Flocken ab, die ohne Zersetzung bei 172–174° schmolzen. Ausbeute 80–82 pCt.

b) Mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak. Ein Versuch mit den unter a) angegebenen Mengen Anisaldehyd und Malonsäure, der mit nur 1 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak angesetzt war, gab nach einstündigem Erhitzen einen fast weissen Rückstand, der in wenig heissem Wasser leicht löslich war. Aus der Lösung wurde durch Schwefelsäure ein weisser, flockiger Niederschlag vom Schmp. 169–171° erhalten. Ausbeute 91 pCt.

B. Anisylidenmalonsäure.

4. Anisaldehyd und neutrales malonsaures Ammoniak.

Bei einigen Versuchen, die nach 3a und 3b angesetzt wurden, entstanden unscharf und höher als 170° (zwischen 180 und 200°) unter Zersetzung schmelzende Producte. Wahrscheinlich war dabei Anisylidenmalonsäure entstanden. Einer dieser Versuche sei beschrieben:

1.3 g frisch destillirter Anisaldehyd und 1.4 g neutrales malonsaures Ammoniak wurden, mit etwas Alkohol überschichtet, auf einem lebhaft siedenden Wasserbade gerade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in der Kälte in wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Es fiel eine Säure in gelblichen Flocken aus, die nach dem Trocknen bei 185–190° unter starkem Aufschäumen schmolz. Ausbeute 1.4 g, entsprechend 66 pCt, Anisylidenmalonsäure. Versuche, die unscharf schmelzende und vielleicht mit *p*-Methoxyzimmtsäure verunreinigte Anisylidenmalonsäure umzukrystallisiren, scheiterten. Schon beim Kochen mit Alkohol spaltete sie leicht 1 Mol. Kohlensäure ab und ging in *p*-Methoxyzimmtsäure vom Schmp. 169–171° über.

III. Piperonal und Malonsäure¹⁾.

A. Piperonylacrylsäure.

Die Piperonylacrylsäure wurde von Lorenz²⁾ nach dem Perkinsehen Verfahren durch Condensation von Piperonal mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat als eine bei 232° schmelzende Säure erhalten. In kürzerer Zeit und in sehr guter Ausbeute lässt sie sich aus Aldehyd und Malonsäure unter dem Einfluss von Basen (besonders von Ammoniak) erhalten.

¹⁾ Versuche 1–2 gemeinschaftlich mit F. Baebouroth.

Versuche 3–5 gemeinschaftlich mit O. Wollweber.

²⁾ Diese Berichte 18, 757.

1. Piperonalanilin und Malonsäure.

Gleiche Molekulargewichte Piperonalanilin (Schmp. 65°), nach Klinger bereitet¹⁾, und Malonsäure wurden je in wenig Alkohol gelöst, gemischt und die Mischung auf dem Wasserbade bis zur Vollendung der Kohlensäureabspaltung erwärmt. Aus dem Reactionsproduct liess sich durch verdünnte Säure Piperonylacrylsäure vom Schmp. 237°, freilich nur in geringer Ausbeute, gewinnen.

2. Piperonalanilin und saures malonsaures Anilin.

Die Ausbeute beim vorigen Versuche verbesserte sich wesentlich, als auf 1 Mol.-Gew. Piperonal und 1 Mol.-Gew. Malonsäure bei der Condensation 2 Mol.-Gew. Anilin angewandt wurden. Ausbeute etwa 60 pCt. der Theorie.

3. Piperonal, Malonsäure und alkoholisches Ammoniak.

a) Mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak. Ein Gemenge gleicher Molekulargewichte Piperonal (1.5 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 1 g) wurden mit 2 Mol.-Gew. ca. 8-procentigem alkoholischem Ammoniak übergossen. Der Alkohol wurde auf einem lebhaft siedenden Wasserbade verdampft. Der Rückstand, welcher manchmal ölig, manchmal fest war, wurde 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, sodass er allseitig vom Dampf umspült war. Nur bei den öligen Producten beobachtete man eine heftige Kohlensäureentwicklung, die nach der angegebenen Zeit beendigt ist. Das Reactionsproduct wurde in heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die Piperonylacrylsäure scheidet sich in gelblichen Flocken ab. Das Rohproduct schmilzt bei 220—225° und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ohne Zersetzung bei 232—234°. Die Ausbeute beträgt 78 pCt. der berechneten.

b) Mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak. Der Versuch wurde im Uebrigen genau wie unter a) ausgeführt. Die gebildete Säure fiel durch verdünnte Schwefelsäure in weissen Flocken in völlig reinem Zustande vom Schmp. 230—232° aus, sodass ein Umkrystallisiren nicht erforderlich war. Die Ausbeute betrug 85 pCt. der berechneten. Bei der Titration brauchten 0.1009 g Substanz 5.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.09994 g reiner Säure. Die Piperonylacrylsäure war also 99 procentig.

B. Piperonalmalonsäure.

Die noch nicht bekannte Piperonalmalonsäure liegt wahrscheinlich in der auf folgendem Wege erhaltenen Säure vor.

4. Piperonal, Malonsäure und 2 Mol.-Gew. alkoholisches Ammoniak.

Eine Mischung gleicher Molekulargewichte Piperonal (1.5 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 1 g) wurden mit 2 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak unter häufigem Umschütteln bis zur Lösung des zunächst entstandenen Niederschlages auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Alsdann wurde der Alkohol langsam bei einer Temperatur von 60—70° verdunstet. Der Rück-

¹⁾ Diese Berichte 14, 792.

stand wurde in Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge aufgenommen und mit Schwefelsäure versetzt. Es schieden sich weisse Flocken einer Säure ab, die im trocknen Zustande bei 190—195° unter starker Zersetzung schmolzen. Bei einem Versuche, sie aus Alkohol umzukrystallisiren, spaltete sie Kohlensäure ab und schmolz alsdann bei 233° ohne Zersetzung.

5. Piperonal und neutrales malonsaures Ammoniak.

Der Versuch wurde mit den gleichen Mengen genau wie unter 4 ausgeführt und dabei 1.4 g einer Säure (entsprechend ungefähr 60 pCt. Piperonalmalonsäure) gewonnen, die bei 190—195° unter Zersetzung schmolz und der Hauptmenge nach aus Piperonalmalonsäure bestehen dürfte. Lässt man bei Versuch 4 und 5 die Temperatur des Wasserbades über 70° steigen, so entsteht unter Kohlensäureabspaltung Piperonylaerylsäure.

IV. *o*-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure¹⁾.

o-Nitrozimmtsäure.

Die früher schon auf verschiedenen anderen Wegen erhaltene *o*-Nitrozimmtsäure, deren Schmelzpunkt nach Tiemann und Oppermann²⁾ bei 237°, nach Baeyer³⁾ bei 240° liegt, lässt sich auch aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure mittels Anilin erhalten. Die Versuche ergaben jedoch, dass die *o*-Nitrozimmtsäure nur erhalten wird, wenn man zuvor das *o*-Nitrobenzylidenanilin gewinnt und mit diesem die Condensation ausführt.

1. *o*-Nitrobenzaldehyd, Anilin und Malonsäure.

Wurde *o*-Nitrobenzaldehyd mit Anilin in molekularem Verhältniss zusammengegeben und dieses Gemisch sofort mit 1 Mol.-Gew. Malonsäure in Alkohol in Reaction versetzt, so wurden stets harzige Producte erhalten.

2. *o*-Nitrobenzylidenanilin⁴⁾ und Malonsäure.

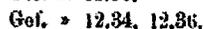
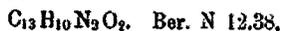
Erwärmt man gleiche Molekulargewichte *o*-Nitrobenzylidenanilin und Malonsäure in wenig Alkohol eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so

¹⁾ Gemeinschaftlich mit F. Baebenroth.

²⁾ Diese Berichte 13, 2060.

³⁾ Diese Berichte 13, 2257.

⁴⁾ Das noch nicht bekannte *o*-Nitrobenzylidenanilin wurde aus gleichen Mol.-Gew. *o*-Nitrobenzaldehyd (4.5 g) und Anilin (2.8 g) durch zehnminutenlanges Erwärmen auf dem Wasserbade gewonnen. Das erhaltene Oel wurde unter Zusatz von wenig Aether und Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum destillirt. Das *o*-Nitrobenzylidenanilin ging unter 15 mm Druck bei 220° als gelbe, dickflüssige Masse über, die sehr bald erstarrte und nach dem Umkrystallisiren aus 80-procentigem Alkohol bei 63.5° schmolz. Der Körper krystallisirt in grossen, hellgelben Blättchen und destillirt auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt.



erhält man nach dem Eingiessen der Masse in etwas mehr, als die berechnete Menge verdünnter Salzsäure *o*-Nitrozimtsäure in einer Ausbeute von 50 pCt. der berechneten. Die Säure schmolz, nach dem Umkrystallisiren aus 90-procentigem Alkohol, bei 237°.

V. *m*-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure¹⁾.

A. *m*-Nitrozimtsäure.

Die bekannte *m*-Nitrozimtsäure, deren Schmelzpunkt zu 196—197° angegeben wird, kann durch Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure unter dem Einfluss von Basen auf folgenden Wegen erhalten werden.

1. *m*-Nitrobenzylidenanilin und Malonsäure.

Gleiche Molekulargewichte *m*-Nitrobenzylidenanilin²⁾ und Malonsäure, je in wenig Alkohol gelöst, wurden gemischt und einige Zeit erwärmt. Das Reactionsproduct wurde in etwas mehr, als die berechnete Menge verdünnter Salzsäure eingegossen. Der sich abscheidende Krystallbrei wurde abgesaugt und aus 90-procentigem Alkohol einmal umkrystallisirt. Die Säure schmolz alsdann bei 195—196°. Die Ausbeute betrug 50 pCt. der berechneten.

2. *m*-Nitrobenzaldehyd, Anilin und Malonsäure.

Wird *m*-Nitrobenzaldehyd mit der molekularen Menge Anilin zusammengegeben und das Gemenge sofort mit dem gleichen Molekulargewicht Malonsäure wie unter 1. in Reaction versetzt, so wird die *m*-Nitrozimtsäure ebenfalls in der Ausbeute von 50 pCt. der berechneten erhalten.

3. *m*-Nitrobenzaldehyd, Malonsäure und alkoholisches Ammoniak.

Bei allen Versuchen, bei welchen die *m*-Nitrozimtsäure mittels Ammoniak bereitet wurde, enthielten die Rohproducte fast regelmässig etwas *m*-Nitrobenzalmalonsäure, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol beseitigt werden konnte. Deshalb sind die bei diesen Versuchen angegebenen Ausbeuten stets auf umkrystallisirtes Material bezogen.

a) Mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak. Gleiche Molekulargewichte *m*-Nitrobenzaldehyd (1.3 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 0.9 g) wurden mit 2 Mol.-Gew. ca. 8 proc. alkoholischem Ammoniak zusammengegeben und auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt, bis Alles in Lösung gegangen war. Alsdann wurde der Alkohol verdampft und der ölige Rückstand 2 Stunden in einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Die ölige Masse erstarrte, wurde dann in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt. Die sich aus-

¹⁾ Versuche 1—2 gemeinschaftlich mit F. Baebenroth.

Versuche 3—6 gemeinschaftlich mit O. Wollweber.

²⁾ Zu den Versuchen wurde rohes *m*-Nitrobenzylidenanilin verwendet, welches nach kurzem Erwärmen gleicher Moleküle *m*-Nitrobenzaldehyd und Anilin beim Erkalten krystallisirte und bei 61° schmolz, während der Schmelzpunkt der reinen Verbindung bei 73° liegen soll.

scheidende Säure wurde abfiltrirt, getrocknet und zur Befreiung von *m*-Nitrobenzalmalonsäure aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 195°. Ausbeute 72 pCt. der berechneten.

b) Mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak. Wurde der Versuch a) nur mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak in sonst gleicher Weise durchgeführt, so entstand die *m*-Nitrozimmtsäure in einer Ausbeute von 62 pCt. der berechneten. Schmp. 195°.

4. *m*-Nitrobenzaldehyd und neutrales malonsaures Ammoniak.

Gleiche Molekulargewichte *m*-Nitrobenzaldehyd (1.3 g) und neutrales malonsaures Ammoniak (1.4 g anstatt 1.2 g) wurden mit wenig Alkohol zu einem Brei angerührt, der Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand einige Stunden im lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Es entstand eine feste, krystallinische Masse, welche in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt wurde. Die ausfallende Säure schmolz bei 195°. Ausbeute 69 pCt. der berechneten.

B. *m*-Nitrobenzalmalonsäure.

Die schon von Stuart¹⁾ beschriebene *m*-Nitrobenzalmalonsäure (Schmp. 205°) entstand nur in untergeordneter Menge bei allen bisher angeführten Condensationen von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Malonsäure, bei denen die Temperatur mehrere Stunden auf 100° gehalten war. Sie lässt sich aber in fast reinem Zustande auf folgende Weise gewinnen.

5. *m*-Nitrobenzaldehyd, Malonsäure und 2 Mol.-Gew. alkoholisches Ammoniak.

1.3 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 1.2 g Malonsäure wurden mit 2 Mol.-Gew. ca. 8 proc. alkoholischem Ammoniak zusammengegeben und das Gemenge bei einer Temperatur von 60–70° zur Trockne gedampft. Der zum Theil noch ölige Rückstand wurde in warmem Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die ausfallenden gelben Flocken schmolzen unter starker Zersetzung bei 202–204°. Ausbeute 1.2 g, entsprechend 59 pCt. der berechneten Menge *m*-Nitrobenzalmalonsäure.

6. *m*-Nitrobenzaldehyd und neutrales malonsaures Ammoniak.

Bei diesem Versuche wurden dieselben Mengen wie unter 4., nach Verreiben mit etwas Alkohol, auf eine Temperatur von 60–70° erhitzt. Schmelzpunkt der gewonnenen Säure 202–204°. Ausbeute 56 pCt. der berechneten.

Durch Umkrystallisiren konnte die bei 202–204° schmelzende Säure nicht gereinigt werden, da sie durch kochenden Alkohol in Kohlensäure und *m*-Nitrozimmtsäure zerlegt wurde.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 47, 157.

Die Titration der rohen Säure vom Schmp. 202—204° zeigte, dass sie nahezu aus reiner *m*-Nitrobenzalmalonsäure bestand. 0.1797 g Substanz verbrauchten 14.55 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.1724 g oder nahezu 96 pCt. *m*-Nitrobenzalmalonsäure.

VI. *p*-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure¹⁾.

A. *p*-Nitrozimmtsäure.

Die bekannte *p*-Nitrozimmtsäure, deren Schmelzpunkt zu 285—286° angegeben wird, konnte ähnlich den anderen isomeren Nitrozimmtsäuren durch Condensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit Malonsäure unter dem Einfluss von Anilin und Ammoniak erhalten werden.

1. *p*-Nitrobenzaldehyd, Anilin und Malonsäure.

Gleiche Molekulargewichte *p*-Nitrobenzaldehyd (1.5 g) und Malonsäure (1.3 g anstatt 1 g) wurden je in wenig Alkohol gelöst und zusammen mit 1 Mol.-Gew. (0.9 g) Anilin ungefähr 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in etwas mehr, als die berechnete Menge verdünnter Salzsäure fiel *p*-Nitrozimmtsäure aus, welche bei 284—285° schmolz. Die Ausbeute betrug ca. 75 pCt. der berechneten.

2. *p*-Nitrobenzylidenanilin und Malonsäure.

Wurden zunächst gleiche Molekulargewichte *p*-Nitrobenzaldehyd und Anilin durch kurzes Erhitzen in Reaction gebracht, und das gebildete *p*-Nitrobenzylidenanilin, welches bei 93° schmolz²⁾, mit der gleichmolekularen Menge Malonsäure in wenig Alkohol zusammengegeben und erhitzt, so konnte keine *p*-Nitrozimmtsäure erhalten werden.

3. *p*-Nitrobenzaldehyd, Malonsäure und alkoholisches Ammoniak.

a) Mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak. Gleiche Molekulargewichte *p*-Nitrobenzaldehyd (1.3 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 0.9 g) wurden mit 2 Mol.-Gew. ca. 8 proc. alkoholischen Ammoniak versetzt. Beim Erhitzen im lebhaft siedenden Wasserbade fand Lösung statt, und dann verdunstete der Alkohol. Das zurückbleibende Oel wurde allmählich fest und so lange noch weiter erhitzt, bis es staubtrocken geworden war. Die feste Masse wurde in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt. Die Säure fällt in schön glänzenden, schwach gelbgefärbten Nadelchen heraus, die nach dem Trocknen bei 287° schmelzen. Ausbeute 84 pCt. der berechneten.

b) Mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak. Wurde der unter a) beschriebene Versuch mit nur 1 Mol.-Gew. alkoholischen Ammoniak ausgeführt, so war nach 2-stündigem Erhitzen im lebhaft siedenden Wasserbade, der nach dem Verdampfen des Alkohols zunächst gebildete ölige Rückstand erstarrt. Ausbeute an *p*-Nitrozimmtsäure 90 pCt. Schmp. 286°.

¹⁾ Versuche 1—2 gemeinschaftlich mit F. Baebenroth.

Versuche 3—4 gemeinschaftlich mit O. Wollweber.

²⁾ Der Schmelzpunkt des reinen *p*-Nitrobenzylidenanilins wird von Rohde (diese Berichte 25, 2053) zu 117—118° angegeben.

B. *p*-Nitrobenzalmalonsäure.

Die von Stuart¹⁾ gewonnene *p*-Nitrobenzalmalonsäure vom Schmp. 227° konnte auf folgende Weise erhalten werden.

4. *p*-Nitrobenzaldehyd und neutrales malonsaures Ammoniak.

1 Mol.-Gew. *p*-Nitrobenzaldehyd (1.3 g) und 1 Mol.-Gew. neutrales malonsaures Ammoniak (1.4 g anstatt 1.2 g) wurden mit wenig Alkohol angerührt und etwa 2 Stunden lang auf 60—70° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Es schieden sich gelbe Krystalle ab, die bei 226° unter starker Zersetzung schmolzen. Ausbeute 54 pCt.

Die rohe Säure wurde titirt: 0.1181 g Substanz verbrauchten 9.15 g 1/10-Normalnatronlauge, entsprechend 0.1084 g Nitrobenzalmalonsäure. Die Säure war danach ungefähr 92-procentig.

VII. Furfurol und Malonsäure²⁾.

A. Furfurylacrylsäure.

Die Säure, deren Schmelzpunkt nach den Angaben von C. Liebermann³⁾ bei 141° liegt, konnte mittels Anilin nicht, wohl aber mittels Ammoniak erhalten werden.

1. Furfurylidenanilin und Malonsäure.

Durch Erhitzen von Furfurylidenanilin⁴⁾ und Malonsäure in molekularem Verhältnisse auf dem Wasserbade und nachfolgendes Eingiessen in verdünnte Salzsäure wurden stets Harze erhalten, aus denen keine Furfurylacrylsäure gewonnen werden konnte.

2. Furfurol und saures malonsaures Anilin.

Gleiche Molekulargewichte Furfurol (1.9 g) und Anilin (1.9 g) wurden zusammengegeben und mit 1 Mol.-Gew. Malonsäure (2.1 g), in möglichst wenig Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt. Auch so konnte die Furfurylacrylsäure nicht erhalten werden.

Bei einem weiteren Versuche wurde zunächst Furfurol mit Malonsäure gemischt und das Anilin in Kältemischung langsam eingetropft. Die Masse wurde nach kurzer Zeit fest. Beim Versetzen mit Salz-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 43, 408 u. 47, 155.

²⁾ Versuche 1—2 gemeinschaftlich mit F. Baebenroth.

Versuche 3—4 gemeinschaftlich mit O. Wollweber.

³⁾ Diese Berichte 27, 286.

⁴⁾ Durch Verwischen gleicher Molekulargewichte Furfurol und Anilin erhielt Chalmot (Ann. d. Chem. 271, 12) Furalanilin vom Schmelzpunkt 58° und Siedepunkt 163—164° bei 19 mm Druck. Wir erhielten ein Oel, welches bei 14 mm Druck bei 158° als dunkelrothe Flüssigkeit überging. Obwohl es nicht erstarren wollte, benutzten wir es seines constanten, identischen Siedepunktes wegen direct zu dem obigen Versuche.

säure schieden sich in viel Wasser lösliche Krystalle ab, die aus Alkohol, in welchem sie mit rother Farbe löslich waren, in metallglänzenden, violetten Tafeln krystallisirten. Sie waren stickstoffhaltig. Beim Erwärmen mit Natronlauge zersetzten sie sich vollständig: die Farbe verschwand und trat nach dem Ansäuern nicht wieder auf. Mit Natriumcarbonat verschwand die Farbe beim Erwärmen ebenfalls, wurde aber durch Ansäuern wieder hervorgerufen. Der Körper wurde bisher nicht näher untersucht.

3. Furfurol, Malonsäure und 1 Mol.-Gew. alkoholisches Ammoniak.

Gleiche Molekulargewichte Furfurol (1 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 1.1 g) wurden mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak im lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Zunächst bildete sich eine dunkelrothe Lösung, die nach dem Verdunsten des Alkohols einen öligen Rückstand hinterliess, der so lange weiter erhitzt wurde, bis er zu erstarren anfang. Darauf wurde er in kochendem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich Furfurylacrylsäure in hellbraun gefärbten Flocken ab, die bei 134–136° schmolzen. Ausbeute nur 40 pCt. der berechneten.

Die rohe Säure wurde titirt: 0.1299 g Substanz verbrauchten 9.0 cem $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.1243 g Furfurylacrylsäure. Die Säure war danach ungefähr 96-procentig.

B. Furfuralmalonsäure.

Die hier angeführten Versuche wurden in der Absicht, Furfurylacrylsäure zu bereiten, angestellt, führten aber unerwarteter Weise zur Furfuralmalonsäure, ein Zeichen, dass bei der Furfuralmalonsäure die Kohlensäureabspaltung, auch bei Gegenwart von Ammoniak, verhältnissmässig schwer stattfindet. Der Schmelzpunkt der Furfuralmalonsäure wird von Marckwald¹⁾ zu 187°, von Liebermann²⁾ zu 205° unter Zersetzung angegeben.

4. Furfurol, Malonsäure und 2 Moleküle alkoholisches Ammoniak.

Gleiche Molekulargewichte Furfurol (1 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 1.1 g) wurden mit 2 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak übergossen und in einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Die Masse löste sich mit dunkelrother Farbe. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde noch einige Stunden erhitzt und die gebildete Säure wie sonst mit Schwefelsäure gefällt. Die rohe Säure schmolz bei 190° unter starker Zersetzung. Auch bei diesen Versuchen war die Erhitzungsdauer von grossem Einfluss. Bei 3-stündigem Erhitzen wurde die Säure in einer Ausbeute von 37 pCt. und bei 6–7-stündigem Erhitzen von 73 pCt. erhalten.

Die rohe Säure wurde titirt. 0.1230 g Substanz verbrauchten 12.95 cem $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.1178 g Furfuralmalonsäure. Die titirte Säure enthielt danach höchstens 96 pCt. Furfuralmalonsäure.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1081.

²⁾ Diese Berichte 27, 285.

VIII. Cuminol und Malonsäure¹⁾.

A. Cumenylacrylsäure.

Die Gewinnung der bei 157—158° schmelzenden Cumenylacrylsäure gelang bisher am besten mittels Anilin. Bei Condensation mittels Ammoniak wurden manchmal abnorme Schmelzpunkte beobachtet, in denen vielleicht Andeutungen von Stereoisomeren zu erblicken sind, welche von C. Liebermann bei anderen aromatischen Acrylsäuren genauer studirt wurden.

1. Cuminalanilin und Malonsäure.

Gleiche Molekulargewichte Cuminalanilin²⁾ und Malonsäure wurden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Salzsäure wurden nur harzige Producte erhalten.

Als der gleiche Versuch im Trockenschrank bei 120° angestellt wurde, fand starke Kohlensäureentwicklung statt, und die Masse erstarrte nach einiger Zeit. Sie wurde in wenig Alkohol aufgenommen und in Salzsäure gegossen. Dabei schied sich eine Säure ab, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt der Cumenylacrylsäure (157°) zeigte. Die Ausbeute war jedoch sehr gering.

2. Cuminalanilin und saures malonsaures Anilin.

Bei diesem Versuche wurde das Cuminalanilin nicht vorher isolirt, sondern gleiche Molekulargewichte Cuminol (2 g) und Anilin (1.3 g) durch Erhitzen auf dem Wasserbade in Reaction versetzt und das so gebildete rohe Cuminalanilin mit einem zweiten Molekulargewichte (1.3 g) Anilin und 1 Mol.-Gew. Malonsäure (1.3 g anstatt 1.4 g) versetzt und wie oben behandelt. Die Ausbeute an Cumenylacrylsäure betrug alsdann 50 pCt. der berechneten Menge.

3. Cuminol, Malonsäure und 1 Mol.-Gew. alkoholisches Ammoniak.

Die Versuche zeigen, dass es auf diese Weise schwer ist, reine Cumenylacrylsäure in einigermaßen annehmbarer Ausbeute zu erhalten.

1 Mol.-Gew. frisch destillirtes Cuminol (1.5 g) und 1 Mol.-Gew. Malonsäure (1.2 g anstatt 1.06 g) wurden mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem ca. 8 proc. Ammoniak umgesetzt und zwar:

a) Bei Wasserbadtemperatur. Das mit Schwefelsäure ausgefallte Rohproduct liess beim Kochen mit Alkohol ein Krystallpulver fallen, das merkwürdiger Weise bei 165—170° unter starker Zersetzung schmolz, bei der Titration aber Zahlen gab, die auf das Vorliegen von Cumenylacrylsäure deuten:

¹⁾ Versuche 1 und 2 gemeinschaftlich mit F. Baebenroth.

Versuch 3 gemeinschaftlich mit O. Wollweber.

²⁾ Das Cuminalanilin wurde aus Cuminol und Anilin durch Erhitzen eines molekularen Gemenges auf dem Wasserbade erhalten. Es siedete als klares, gelbes Oel unter 15 mm Druck bei 206—207°.

0.1241 g Substanz brauchten 5.9 cem $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, was 0.1121 g Cumenylacrylsäure entsprechen würde. Danach enthielte die Säure ungefähr 90 pCt. Cumenylacrylsäure.

Bei dem zweiten Versuch wurde das Product mit Ligroin längere Zeit digerirt. Aus der Lösung krystallisirten beim Verdunsten des Lösungsmittels glänzende, weisse Prismen vom Schmelzpunkt 155—156°. Auch dieses Product wurde titrirt:

0.1073 g Substanz verbrauchten 5.3 cem $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.1007 g Cumenylacrylsäure. Die Säure wäre danach ungefähr 94-procentig.

b) Bei einer Temperatur nicht über 70°. Der Alkohol wurde unter Evacuiren fortgenommen. Das Product wurde in Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die ausfallende Säure schmolz nach dem Trocknen bei 135—140° ohne Zersetzung. Da die Cuminalmalonsäure nach Widman¹⁾ in wasserfreiem Zustande bei 137° ohne Zersetzung schmilzt, so wurde zunächst das Vorliegen dieser vermuthet. Die Titration lässt aber eher auf unreine Cumenylacrylsäure schliessen. 0.1107 g Substanz verbrauchten 4.9 cem $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.0931 g. Diese Zahlen deuten auf ungefähr 84-procentige Cumenylacrylsäure.

B. Cuminalmalonsäure.

Auch die Cuminalmalonsäure, welche nach Widman (l. c.) mit Krystallwasser bei 89—90°, mit Krystallbenzol bei 96—97° und wasserfrei bei 137° ohne Zersetzung schmilzt, konnte durch das im Folgenden zu beschreibende Verfahren nur schwer erhalten werden.

4. Cuminol, Malonsäure und 2 Mol. alkoholisches Ammoniak.

Der Versuch wurde wie unter 3b) angestellt, nur dass anstatt 1 Mol.-Gew. alkoholisches Ammoniak deren 2 angewandt wurden. Durch Schwefelsäure wurden schmutzig-gelbe Flocken gefällt, die auf dem Wasserbade bei 85—90° unter Zersetzung schmolzen. Sonderbarer Weise konnte das Product nicht umkrystallisirt werden, weil es dabei ziemlich glatt in Cumenylacrylsäure unter Kohlensäureentwicklung überging.

IX. Zimmtaldehyd und Malonsäure²⁾.

A. Cinnamethylacrylsäure.

Die bekannte Cinnamethylacrylsäure vom Schmp. 165° lässt sich aus Zimmtaldehyd und Malonsäure auch mittels Basen bereiten. Die Säure wurde, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, bisher aber nur bei Anwendung von Anilin als Condensationsmittel erhalten; bei Anwendung von Ammoniak dagegen blieb die Kohlensäureabspaltung

¹⁾ Diese Berichte 22, 2266.

²⁾ Versuch 1 gemeinschaftlich mit F. Baebanroth.
Versuch 2 gemeinschaftlich mit O. Wollweber.

selbst bei Temperaturen bis 100° noch aus, sodass auf diese Weise lediglich die Cinnamylidenmalonsäure gewonnen werden konnte.

1. Cinnamylidenanilin und Malonsäure.

Gleiche Molekulargewichte Zimmtanilid¹⁾ (2.1 g) und Malonsäure (1 g), Beide in je 2 g Alkohol gelöst, wurden zusammen gegeben und dann ungefähr 2 $\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Alkohol und Kohlensäure entwichen. Beim Eintragen des Reactionsproductes in Salzsäure schieden sich dünne, weissglänzende Tafeln ab, die in Alkohol löslich waren und bei $163-165^{\circ}$ schmolzen. Die Ausbeute betrug ungefähr 70 pCt. der berechneten.

Versuche mit Zimmtaldehyd und 1 Mol. Anilin ohne vorherige Reinigung des Zimmtanilids und ebenso Versuche mit 2 Mol. Anilin hatten theils ein wenig gutes, theils gar kein Ergebniss.

B. Cinnamylidenmalonsäure.

2. Zimmtaldehyd, Malonsäure und alkoholisches Ammoniak.

a) Mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak. Der erste Versuch wurde in der Erwartung angestellt, zur Cinnamylacrylsäure zu gelangen. Es entstand aber trotz voller Wasserbadtemperatur die Cinnamylidenmalonsäure.

Gleiche Molekulargewichte frisch destillirter Zimmtaldehyd (1.3 g) und Malonsäure (1.2 g anstatt 1.03 g), am besten mit etwas Alkohol zur Lösung gebracht, wurden mit 1 Mol.-Gew. ca. 8 proc. alkoholischem Ammoniak auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb eine braune Krystallmasse. Sie wurde in wenig Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Es fiel eine Säure in gelben Flocken aus, die durch ihren Schmelzpunkt ($200-204^{\circ}$ unter lebhafter Zersetzung) sich als Cinnamylidenmalonsäure erwies. Die Ausbeute betrug 60 pCt. der berechneten Menge. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig schmolz die Säure bei 207° . Der Schmelzpunkt der aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirten reinen Säure liegt nach Stuart²⁾ und nach Liebermann³⁾ bei 208° unter starker Kohlensäureentwicklung.

Bei einem Versuche, die Ausbeute durch Herabsetzen der Reactionstemperatur auf $60-70^{\circ}$ und Verdunsten des Alkohols unter Evacuiren zu erhöhen, wurden ebenfalls nur 60 pCt. der berechneten Menge einer Säure von dem gleichen Schmelzpunkt $200-204^{\circ}$ erhalten. Die hier gewonnene Säure wurde titirt:

0.0950 g Substanz verbrauchten 8.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, entsprechend 0.0916 g oder annähernd 96 pCt. Cinnamylidenmalonsäure.

b) Mit 2 Mol. alkoholischem Ammoniak. Die unter Ia angegebenen Mengen Zimmtaldehyd und Malonsäure wurden anstatt mit 1 Mol.-Gew. mit 2 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak versetzt. Es fiel zunächst

¹⁾ Das Zimmtanilid wurde nach Döbner und Miller (diese Berichte 16, 1665) dargestellt und schmolz in Uebereinstimmung mit dem dort Mitgetheilten, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, bei 109° .

²⁾ Journ. chem. Soc. 49, 365.

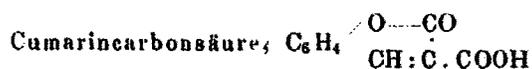
³⁾ Diese Berichte 28, 1438.

ein schwach gelb gefärbter Körper aus, der sich beim Erwärmen auf einem lebhaft siedenden Wasserbade nur sehr schwer und unter intensiver Rothfärbung wieder auflöste. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein röthliches Oel, welches nach einiger Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Auch bei dem ersten in dieser Richtung angestellten Versuche wurde, in der Absicht zur Acrylsäure zu gelangen, noch 3 Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Die dann wie sonst gefällte Säure schmolz bei 194—197° unter starker Kohlensäureentwicklung und nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 207°. Ausbeute 58 pCt.

Weitere Versuche zeigten, dass bei kürzerer Erhitzungsdauer die Ausbeuten erheblich grösser wurden. So ergaben Versuche, bei denen der Alkohol rasch, zum Theil unter Zuhülfenahme des Vacuums, verdampft wurde, im Durchschnitt 85 pCt. der berechneten Ausbeute an Cinnamylidenmalonsäure.

X. Salicylaldehyd und Malonsäure.

Beim Salicylaldehyd verliefen die Versuche etwas anders als bei den bisher behandelten Aldehyden: Hier blieb nämlich die Kohlensäureentwicklung unter allen Umständen aus, da die gebildete Salicylidenmalonsäure intramolekular Wasser abspaltete und Cumarincarbonensäure lieferte.



1. Salicylidenanilin und Malonsäure.

2.4 g Salicylaldehyd (1 Mol.) und 1.9 g Anilin (1 Mol.) werden nach Zugabe von 2.5 ccm Alkohol stehen gelassen. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur hat sich Salicylidenanilin (Schmp. 50.5°)¹⁾ abgeschieden. Man bringt das Salicylidenanilin auf dem Wasserbade wieder zur Lösung in der Mutterlauge und trägt es noch warm in eine ebenfalls warme Lösung von 2.1 g (1 Mol.) reiner Malonsäure in ungefähr 2 ccm Alkohol. Aus der Mischung wird der Alkohol durch ungefähr 2-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade vertrieben. Die rückständige, grauweisse, erstarrte Masse wird mit ca. 20 ccm Wasser verrieben, 4—5 ccm concentrirter Salzsäure hinzugeben und einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Nach dem Erkalten wurde der Krystallbrei abfiltrirt, ausgewaschen, im Trockenschrank bis zur Gewichtconstanz getrocknet und gewogen. Es wurden 3 g, entsprechend 80 pCt. der berechneten Menge, Cumarincarbonensäure erhalten vom Schmp. 185—187° unter Zersetzung. Die reine Cumarincarbonensäure schmilzt nach Stuart²⁾ bei 187° unter Zersetzung.

2. Salicylaldehyd, Malonsäure und Anilin.

Gleiche Molekulargewichte Salicylaldehyd (4.8 g) und Malonsäure (4.3 g anstatt 4.1 g) wurden unter Zusatz von 5 ccm Alkohol auf dem Wasserbade

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 241, 344.

²⁾ Journ. chem. Soc. 49, 366. Siehe auch Bechert, Journ. f. prakt. Chem. 50, 25.

gelöst. Zu der noch warmen Lösung wurde alsdann 1 Mol.-Gew. Anilin (4.5 g anstatt 3.7 g) hinzugegeben und das Ganze, obwohl schon nach ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde Erstarren eintrat, 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die weitere Vorarbeitung erfolgte wie oben und gab 6 g, entsprechend 80 pCt., Cumarincarbonensäure vom Schmp. 186—187°.

3. Salicylaldehyd und saures malonsaures Anilin.

1 Mol.-Gew. Malonsäure (4.3 g anstatt 4.1 g) wurde in Alkohol eben gelöst, 1 Mol.-Gew. Anilin (3.9 g anstatt 3.7 g) hinzugegeben, sogleich 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd (4.3 g) zugefügt und bis zur Verdunstung des Alkohols auf dem Wasserbade erhitzt. Des Weiteren wurde wie oben verfahren und dabei eine Ausbeute von 5.8 g, entsprechend ungefähr 78 pCt., Cumarincarbonensäure erhalten. Schmelzpunkt des Rohproductes 184—185°.

Erhitzt man bei den unter 1, 2 und 3 angeführten Versuchen längere Zeit auf dem Wasserbade, so wird die Ausbeute scheinbar besser. Bei einigen Versuchen wurden 6.5 und 7.4 g fester Producte mit Salzsäure abgeschieden; aber diese schmolzen wesentlich niedriger als Cumarincarbonensäure, im ersten Falle bei 152—157° und im zweiten sogar bei 129° und waren Beide stark stickstoffhaltig.

4. Salicylaldehyd, Malonsäure und Ammoniak.

1 Mol.-Gew. Malonsäure wurde in Alkohol gelöst, durch Einleiten von Ammoniakgas neutralisirt, 1 Mol. Salicylaldehyd hinzugegeben und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Auch so entstand Cumarincarbonensäure, deren Ausbeute nicht genau ermittelt wurde, zumal auch hier oft zu niedrig schmelzende, stickstoffhaltige Producte beobachtet wurden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

442. Emil Fischer: Verhalten des 2-Amino-6.8-dioxypurins gegen Chlorphosphor.

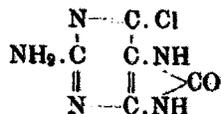
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. October.)

Bevor die Synthese des Chlorguanins aus dem Trichlorpurin gelungen war, habe ich versucht, das 2-Amino-6.8-dioxypurin, dessen Bildung aus dem Bromguanin früher von mir beschrieben wurde¹⁾, wieder in Chlorguanin und Guanin zurück zu verwandeln. Obschon das Ziel nicht erreicht wurde, will ich doch den Versuch mittheilen, weil das Resultat, im Vergleich mit den sonstigen Beobachtungen in der Paringruppe, auffällig ist.

¹⁾ Diese Berichte 30, 572.

Durch Phosphorpentachlorid wird nämlich das 2-Aminodioxypurin verhältnissmässig leicht in eine mit dem Chlorguanin isomere Verbindung verwandelt, welche wahrscheinlich die Structur:



hat und demnach als 2-Amino-8-oxy-6-chlorpurin zu bezeichnen wäre. Aber diese Verbindung zeigt ein merkwürdiges Verhalten gegen concentrirten Jodwasserstoff. Sie wird davon beim Kochen nicht wie die übrigen gechlorten Purine in die entsprechende Wasserstoffverbindung, d. h. das 2-Amino-8-oxypurin, verwandelt, sondern liefert eine Jodverbindung:



welche wohl als das 2-Amino-8-oxy-6-jodpurin zu betrachten ist. Diese ist gegen rauchenden Jodwasserstoff bei 100° noch ganz beständig, und es ist mir auch durch andere Reductionsmittel nicht gelungen, daraus das Jod ohne tiefergreifende Zersetzung des Moleküls zu eliminiren.

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

Kocht man 2 g feingepulvertes 2-Amino-6.8-dioxypurin mit 100 g Phosphoroxychlorid und 10 g Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler, so löst es sich in etwa 15 Minuten völlig und die Flüssigkeit färbt sich gleichzeitig stark roth. Nachdem das Phosphoroxychlorid im Vacuum verdampft ist, versetzt man den Rückstand, der noch Pentachlorid enthält, mit etwa 50 ccm Wasser, wobei unter Erwärmung zunächst eine klare Lösung entsteht. Dieselbe lässt beim Kühlen in Eis ein hellgelbes Pulver fallen, dessen Menge ungefähr die Hälfte des Ausgangsmaterials beträgt. Dasselbe wird in 100 ccm Wasser und 20 ccm Ammoniak warm gelöst, mit Thierkohle bis zur fast vollständigen Entfärbung behandelt, und das Filtrat zur Entfernung des Ammoniaks unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Dabei fällt das Aminooxychlorpurin in feinen, vielfach büschelförmig vereinten, mikroskopischen Nadeln aus, welche für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

0.1710 g Sbst.: 0.2028 g CO₂, 0.0358 g H₂O.

0.1966 g Sbst.: 0.1551 g AgCl.

0.1549 g Sbst.: 49.8 ccm N (14°, 764 mm).

C₅H₄N₅OCl. Ber. C 32.35, H 2.2, N 37.7, Cl 19.1.

Gef. » 32.3, » 2.3, » 37.65, » 19.5.

Die Verbindung zersetzt sich erst bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Sie löst sich sehr schwer in heissem Wasser und noch weniger in Alkohol. Dagegen wird sie verhältnissmässig leicht von

warmen verdünnten Mineralsäuren aufgenommen. 1 g löst sich ferner in ca. 100 ccm siedendem Wasser, wenn man demselben 4 ccm Ammoniak vom spec. Gewicht 0.925 zufügt.

Dass die Verbindung ohne tiefgreifende Veränderung des Moleküls aus dem 2-Aminodioxypurin entstanden ist, beweist ihre Rückverwandlung in dieses durch Erhitzen mit starker Salzsäure. 1 g des 2-Aminooxychlorpurins wurde mit 30 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) im geschlossenen Rohr zuerst auf 130° erhitzt und häufig geschüttelt. Als nach 15 Minuten klare Lösung eingetreten war, wurde die Temperatur auf 120° erniedrigt und die Operation nach 2 Stunden fortgesetzt. Schon in der Wärme begann die Krystallisation des schwerlöslichen salzsauren 2-Aminodioxypurins. Dasselbe wurde nach dem Erkalten filtrirt und auf die früher beschriebene Weise in das freie 2-Aminodioxypurin verwandelt. Die Ausbeute an letzterem betrug ungefähr die Hälfte des Chlorkörpers. Die Analyse ergab:

0.2034 g Subst.: 0.2653 g CO₂, 0.0599 g H₂O.

C₅H₅N₅O₂. Ber. C 35.9, H 3.0.

Gef. » 35.6, » 3.3.

2-Amino-8-oxy-6-jodpurin.

Das 2-Amino-8-oxy-6-chlorpurin wird von rauchendem Jodwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in den Jodkörper verwandelt. Zur Vervollständigung der Reaction wurde aber das feingepulverte Product mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.96 unter Zusatz von Jodphosphonium im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 100° erwärmt, wobei keine völlige Lösung, aber trotzdem die beabsichtigte Verwandlung der Substanz eintritt.

Der Rohrinhalt wird jetzt zur Trockne verdampft und der Rückstand in heissem, stark verdünntem, wässrigem Ammoniak gelöst. Beim Wegkochen der Base fällt das Aminooxyjodpurin als farbloses, körniges, aber nicht deutlich krystallisirtes Pulver aus. Zur Analyse wurde dasselbe nochmals in 140 Theilen heissem Wasser durch Zusatz von 14 Theilen heissem Ammoniak (spec. Gewicht 0.925) gelöst, durch Wegkochen der Base gefällt und bei 100° getrocknet.

0.1822 g Subst.: 0.1451 g CO₂, 0.0254 g H₂O.

0.1798 g Subst.: 0.1498 g AgJ.

0.1624 g Subst.: 35.4 ccm N (16°, 751 mm).

C₅H₄N₅OJ. Ber. C 21.7, H 1.4, N 25.3, J 45.8.

Gef. » 21.7, » 1.5, » 25.1, » 45.0.

Die Verbindung hat ähnliche Eigenschaften, wie der Chlorkörper, ist aber schwerer löslich und nicht so schön krystallisirt.

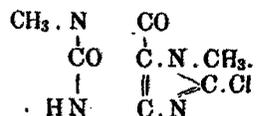
Bei obigen Versuchen hat mich Hr. Dr. Pinkus unterstützt, wofür ich ihm bestens danke.

449. Emil Fischer und Hans Clemm: Neue Synthese des Paraxanthins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. October.)

Aehnlich der 3-Monomethyl- und der 3,7-Dimethyl-Harnsäure¹⁾ verliert die 1,7-Dimethylharnsäure²⁾ bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid das in Stellung 8 befindliche Sauerstoffatom und geht über in 1,7-Dimethyl-2,6-dioxy-8-chlorpurin oder Chlorparaxanthin,



Aus letzterem entsteht durch Reduction mit Jodwasserstoff das Paraxanthin. Durch diese Verwandlung wird es möglich, von dem Monomethylalloxan bis zum Paraxanthin zu gelangen. Die Synthese entspricht genau der Verwandlung des Dimethylalloxans in Hydroxycafein³⁾ und Caffein.

Chlorparaxanthin.

3 g trockne 1,7-Dimethylharnsäure werden sehr fein gepulvert und mit 50 ccm Phosphoroxychlorid 3 Stunden auf 135–140° unter dauerndem Schütteln erhitzt, wobei eine klare, hellgelbe Lösung entsteht. Nachdem dann das Phosphoroxychlorid im Vacuum möglichst vollständig abdestillirt ist, wird der Rückstand mit 50 ccm Alkohol mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Anfangs findet hierbei klare Lösung statt, aber nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des Chlorparaxanthins schon in der Wärme in Form eines hellgelben, krystallinischen Pulvers. Um die Abscheidung zu vervollständigen, ist es nöthig, längere Zeit in der Kälte stehen zu lassen. Die Menge des Rohproducts beträgt ungefähr 45 pCt. der angewandten Dimethylharnsäure. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Eindampfen noch eine zweite reichliche Krystallisation erhalten, welche aber viel unreiner ist. Bei dem ersten Product genügt einmaliges Umkrystallisiren aus etwa der 150-fachen Menge heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle, um ein reines Präparat zu erhalten. In der wässrigen Mutterlauge bleibt allerdings ein erheblicher Theil gelöst,

¹⁾ E. Fischer und F. Ach, diese Berichte 31, 1980.

²⁾ Diese Berichte 30, 3097.

³⁾ Diese Berichte 30, 564.

welcher aber durch Eindampfen wieder gewonnen werden kann. Die lufttrockne Substanz verlor bei 110° nicht an Gewicht.

0.109 g Sbst.: 0.0720 g AgCl.

$C_7H_7N_4O_2Cl$. Ber. Cl 16.00. Gef. Cl 16.32.

Das Chlorparaxanthin schmilzt ohne Zersetzung bei 284° (corr. 295°). Es löst sich in ungefähr 170 Theilen kochendem Wasser und krystallisirt daraus in farblosen, meist netzartig verwachsenen Prismen. Von heissem Alkohol wird es leichter, als von heissem Wasser gelöst. Es schmilzt und sublimirt in reichlicher Menge, während ein kleiner Theil verkohlt. Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser recht schwer löslich und krystallisirt aus warmem Wasser in sehr feinen, glänzenden Nadeln. Viel leichter löslich ist das Kaliumsalz. Es krystallisirt aus der warmen Lösung in farblosen, kleinen, vielfach kugelförmig verwachsenen, hübschen Nadelchen. In verdünntem Ammoniak ist das Chlorparaxanthin schon in der Kälte leicht löslich. Die Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher sich beim Kochen schwärzt und sich in warmer, verdünnter Salpetersäure löst. Aus dieser Lösung krystallisiren beim Erkalten feine Nadelchen. In starker Salzsäure ist das Chlorparaxanthin ziemlich leicht löslich.

Reduction des Chlorparaxanthins.

Zur Umwandlung in Paraxanthin wird die fein gepulverte Chlorverbindung in die zehnfache Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 eingetragen und nach Zufügung von Jodphosphonium anfangs in gelinder Wärme, zum Schluss auf dem Wasserbade geschüttelt, bis dauernde Entfärbung eingetreten ist. Beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt zunächst das Jodhydrat, aus welchem mit Ammoniak das Paraxanthin in der üblichen Weise isolirt wird. Letzteres zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 295°, ferner die äussere Form, Löslichkeit, das charakteristische Natriumsalz und endlich die Zusammensetzung des Paraxanthins.

0.1437 g Sbst.: 0.2453 g CO_2 , 0.0585 g H_2O .

$C_7H_8N_4O_2$. Ber. C 46.66, H 4.44.

Gef. » 46.55, » 4.52.

444. Eug. Bamberger: Ueber Naphtolquecksilberverbindungen.

(Eingegangen am 24. October.)

Im letzten Heft¹⁾ dieser Berichte theilt Otto Dimroth mit, dass sich Phenol mit Quecksilberacetat in auffallend leichter Weise zu »Oxyphenylquecksilbersalzen« vereinigt. Ich habe die analoge Beobachtung am β -Naphtol schon vor 4 Jahren gemacht bei Gelegenheit von Oxydationsversuchen, zu welchen unter Anderem auch essigsaurer Quecksilber diente. Ich war damals überrascht, beim Vermischen essigsaurer Lösungen von Quecksilberoxyd und β -Naphtol einen prächtig krystallisirten Niederschlag ausfallen zu sehen, welcher alle Eigenschaften einer »Organometallverbindung« aufwies; derselbe enthielt Quecksilber in nicht ionisirbarer Form, löste sich leicht und vollständig in verdünnter Natronlauge und fiel auf Zusatz von Essigsäure unverändert wieder aus, konnte also nichts Anderes als ein β -Oxynaphtylquecksilberacetat sein. Die kürzlich erst ausgeführte Analyse bestätigte diese Vermuthung.

Ich beschränke mich darauf, meine früheren, in Folge dringlicherer Arbeiten bisher nicht wieder aufgenommenen Beobachtungen im Folgenden mitzutheilen²⁾; die seit Langem beabsichtigte Vervollständigung derselben werde ich nicht ohne Einwilligung des Hrn. Dimroth vornehmen.



20 g Quecksilberoxyd werden in 520 ccm heissem Eisessig gelöst, nach dem Erkalten von wenigen, in diesem Solvens sehr schwer löslichen, glänzend weissen Blättchen abfiltrirt, und mit einer eisessigsaurer Lösung von 13.2 g β -Naphtol vermischt; fast momentan scheidet sich ein schwerer, krystallinischer Niederschlag am Boden des Gefässes aus; das Filtrat setzt bei mehrstündigem Stehen weitere Mengen desselben Körpers ab. Die Ausbeute ist vorzüglich.

Dieser Niederschlag ist nahezu reines, nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig völlig reines Oxynaphtylquecksilberacetat. Die von Hrn. Szolajski ausgeführte Analyse ergab:

¹⁾ Diese Berichte 31, 2154.

²⁾ Hinzugefügt ist meinen, aus dem December 1894 stammenden Versuchen nur das Resultat der Analyse und die Beobachtung über das Verhalten des Naphtolquecksilberacetats gegen alkalische Diazolösungen.

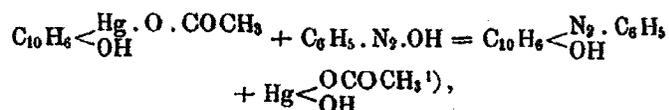
- I. 0.3797 g Sbst.: 0.4939 g CO₂, 0.0884 g H₂O.
 II. 0.3093 g Sbst.: 0.1769 g HgS, 0.15253 g Hg.
 III. 0.8399 g Sbst.: 0.2241 g HgS, 0.19319 g Hg.
 C₁₂H₁₀HgO₃. Ber. C 35.82, H 2.48, Hg 49.75.
 Gef. » 35.48, » 2.53, » 49.33, 49.55.

Das Naphtolquecksilberacetat bildet weisse, glänzende Nadeln, welche — schnell erhitzt — bei 185° unter Schwärzung und lebhaftem Aufschäumen schmelzen und in den meisten der üblichen Solventien (Wasser, Benzol, Xylol, Ligroin, Aether, Chloroform, Alkohol, Aceton) selbst bei Kochhitze äusserst wenig löslich sind; einigermassen lösend wirken die drei letztgenannten, aber auch diese in nur sehr geringem Grade. Siedender Eisessig nimmt die Substanz reichlich auf, um sie beim Erkalten grösstentheils wieder abzusetzen.

In verdünnter Natronlauge löst sie sich leicht, Essigsäure scheidet sie unverändert wieder aus. Schwefelammonium erzeugt in der alkalischen Lösung einen rein gelben, voluminösen Niederschlag (vielleicht ein Naphtolquecksilbersulfhydrat), welcher sich beim Erhitzen der Flüssigkeit in Folge der Bildung von Quecksilbersulfid schwärzt.

Das Quecksilberradical ist nur locker mit dem Naphtolrest verbunden; so leicht es einführbar ist, so leicht tritt es auch wieder aus; es genügt, das Salz einige Augenblicke mit verdünnter Salzsäure zu kochen, um beim Abkühlen eine Ausscheidung reinen β-Naphtols zu erzielen. Noch viel leichter wird der metallhaltige Complex bei der Einwirkung von Diazotaten abgelöst; sobald man Diazoniumchlorid zu der alkalischen Lösung des β-Oxynaphtylquecksilberacetats hinzufügt, scheidet sich momentan — gerade, als ob man β-Naphtol unter Händen hätte — Phenylazonaphtol aus; p-Nitrodiazobenzolnitrat fällt unter analogen Bedingungen p-Nitrophenylazo-β-naphtol.

Diese Reaction:



ist zugleich die experimentelle Begründung der in der Ueberschrift benutzten Constitutionsformel.

¹⁾ Es sei ausdrücklich auf die Willkürlichkeit dieser Formel eines basischen Quecksilberacetats hingewiesen, denn, in welcher Form das Metall eliminiert wird, wurde nicht festgestellt; vielleicht zum Theil als Quecksilberdiazotat oder als Doppelsalz $\text{Hg}\left\langle\begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \end{array}\right.$; es fand sich sowohl im Niederschlag (beim Farbstoff), wie im Filtrat vor.

Ich schliesse die Mittheilung dieser, aus dem erwähnten Grunde sehr unvollständigen Beobachtungen mit der Bemerkung, dass α -Naphtol in ebenso leichter Weise, wie sein Isomeres in ein Oxynaphtylquecksilbersalz verwandelt werden kann; dasselbe scheidet sich aus der eisessigsauren Lösung erst auf Zusatz von Wasser aus. Sein Verhalten entspricht dem der oben beschriebenen Verbindung. Die nähere Untersuchung steht noch aus.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

445. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss der sogenannten
»Nitroazoparaffine.«

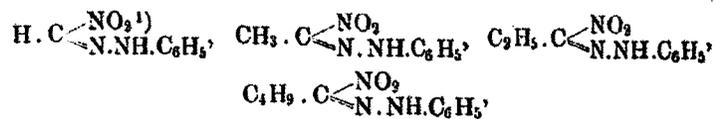
(Eingegangen am 24. October.)

V. Meyer hat bekanntlich seine »Ansichten über die gemischten Azoverbindungen« im Laufe der Jahre geändert, indem er diese anfänglich als Azokörper angesprochenen Substanzen späterhin¹⁾ als Hydrazone betrachtete — ein Meinungswechsel, dem sich wohl die Mehrzahl der Fachgenossen angeschlossen hat. Nur bezüglich der zuerst von ihm aufgefundenen Vertreter jener Körperklasse, der als »Nitroazoparaffine« bezeichneten Producte der Einwirkung von Diazosalzen auf Nitroparaffine, ist der Entdecker seiner ursprünglichen Auffassung treu geblieben¹⁾.

Indess sind seine zu Gunsten der Azostruktur beigebrachten Argumente vom heutigen Standpunkte aus kaum mehr stichhaltig, besonders nicht, seitdem die Löslichkeit des mit Bestimmtheit als Hydrazon erkannten Nitroformazyls, $O_2N.C \begin{matrix} \diagup N:N.C_6H_5 \\ \diagdown N.NH.C_6H_5 \end{matrix}$, in wässrigen Aetzlaugen festgestellt ist; man wird vielmehr auch bei den »Nitroazoparaffinen« die von V. Meyer beibehaltene Formel $Alk.C \begin{matrix} H \\ \diagup NO_2 \\ \diagdown N:N.Alph \end{matrix}$ mit dem Hydrazonsymbol $Alk.C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown N.NH.Alph \end{matrix}$ vertauschen dürfen²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 21, 11. Nachtrag: Der Hr. Redacteur dieser Zeitschrift theilt mir freundlichst mit, dass »V. Meyer an der Azo-Auffassung der Nitroazoparaffine zuletzt nicht mehr festgehalten hat, wenn er sie auch nicht gerade öffentlich widerrufen hat. Daher sind diese Verbindungen auch in Meyer-Jacobson's Lehrbuch (vergl. Bd. II, S. 329 u. 334) als Hydrazone formulirt.
²⁾ Diese Berichte 27, 155.

Das gilt für die »Nitrozoparaffine« selbst, nicht aber für ihre Metallsalze; denn nach den auf dem Gebiet aliphatischer Nitrokörper von Nef, Hollemann, Hantzsch und Konowalow neuerdings gemachten Erfahrungen ist zu erwarten, dass die »Nitrozoparaffine« an sich zwar »echte« Nitroverbindungen neutralen Charakters sind, dass sie sich aber während der Salzbildung zu sauren, die Atomgruppe (NOOH) enthaltenden »Isonitroverbindungen« umlagern. Der Versuch zeigte, dass diese Isomerisation thatsächlich stattfindet: »Phenylazonitromethan«, »Phenylazonitroäthan«, »Phenylazonitropropan« und »Phenylazonitropentan« sind, obwohl in wässrigen Laugen löslich, an und für sich ohne saure Eigenschaften, denn sie leiten den elektrischen Strom nicht¹⁾. Ihr Verhalten entspricht durchaus den Hydrazonformeln:



¹⁾ Die Nicht-Leitfähigkeit des Nitroformaldehydrazons ist von Hrn. O. Schmidt (Dissertation S. 25) constatirt worden; für die übrigen Substanzen wurde mir das gleichartige Verhalten gegen den elektrischen Strom von Hrn. Oscar Weber mitgetheilt, welcher die betreffenden Versuche auf meine Bitte freundlichst ausgeführt hat.

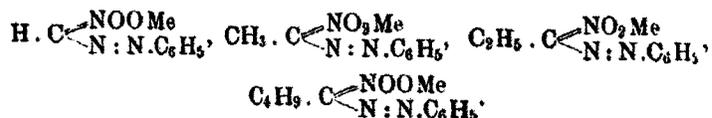
Obwohl an sich nicht sauer, bildet das Nitroformaldehydrazon (aus Diazobenzol und Nitromethan erhältlich und in 2 stereoisomeren Formen auftretend) ein neutral reagirendes Natriumsalz von normaler Leitfähigkeit (Dissertation S. 29); demselben liegt also die (hypothetische) Isonitroform $\text{HC} \begin{array}{l} \text{NOOH} \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ oder (weniger wahrscheinlich) $\text{C} \begin{array}{l} \text{NOOH} \\ \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ zu Grunde.

Dass die Salze des Nitromethans sich nicht von diesem selbst, sondern von einem Isomeren ($\text{CH}_2 : \text{NOOH}$) ableiten, haben Hr. Schmidt und ich — die Ansichten von Nef, Hollemann, Hantzsch, Konowalow bestätigend — auf andere Weise geschlossen wie die genannten Forscher, nämlich auf Grund des ganz verschiedenen Verhaltens des Nitromethans einerseits und seiner Salze andererseits gegen Diazobenzol (Dissertation S. 26).

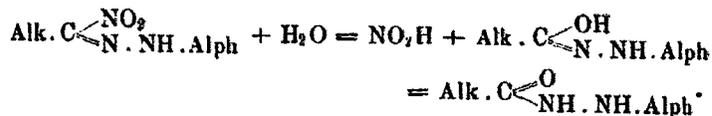
Alle diese schon im Sommer 1897 festgestellten Dinge, welche in der vor einiger Zeit im Druck erschienenen Dissertation von Otto Schmidt (»Ueber die Constitution der Einwirkungsproducte von Diazosalzen auf primäre Nitrokörper und über stereoisomere Hydrazone«, Köln 1898) ausführlich behandelt sind, werden später in extenso mitgetheilt werden.

Die im Text gemachte Bemerkung über die Aenderung der »Nitrozoparaffin« formeln bezieht sich natürlich nur auf die Abkömmlinge der primären Nitroparaffine; Substanzen wie $\text{CH}_3 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ behalten ihre ursprünglichen Symbole.

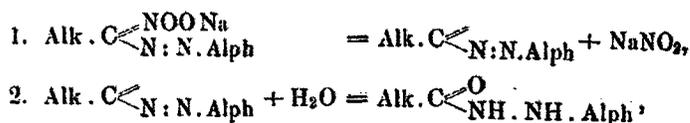
während die aus ihnen entstehenden Salze als Isonitrokörper und demgemäss zugleich als Azoverbindungen formulirt werden müssen:



Obwohl die (freien) »Nitrozoparaffine« den Hydrazonen zuzurechnen sind — ich werde die Nothwendigkeit dieser Auffassungsweise in einer späteren Mittheilung zu beweisen versuchen — fehlten bisher experimentell erkennbare Beziehungen zwischen jenen Körpern und den Hydrazinbasen; es war mir daher von Werth, solche Beziehungen bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung zufällig aufzufinden. Sie bestehen darin, dass die »Nitrozoparaffine« durch Alkalien in Nitrite und β -acylirte Alphyhydrazine zerlegt werden:



Diese Gleichung ist nur zulässig unter der Voraussetzung, dass die Nitrozoparaffinsalze sich in der (sehr verdünnt und schwach) alkalischen Lösung, innerhalb deren die Zerlegung stattfindet, im Zustand hydrolytischer Dissociation befinden; sollte das nicht der Fall sein, sollte also die alkalische Lösung lediglich die Metallderivate der Nitrohydrazone, nicht diese selbst enthalten, so wäre obige Gleichung durch die folgenden zu ersetzen:

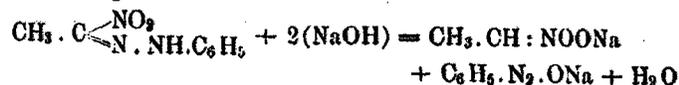


in welchen als vorübergehend entstandenes Zwischenproduct eine ungesättigte Verbindung figurirt.

Die Umwandlung der »Nitrozokörper« in β -acylirte Hydrazine vollzieht sich bei den verschiedenen Vertretern in quantitativer Beziehung sehr ungleich, bei einzelnen mit geradezu überraschender Geschwindigkeit und Präcision; so braucht man das Nitropropionaldehydrazon, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, kaum zehn Minuten mit etwa einprocentiger Natronlauge auf dem Dampfbad zu erwärmen, um es in einem Betrage von fast 100 pCt. in reines Propionylphenylhydrazin verwandelt zu sehen.

Bei der Zerlegung des Nitroacetaldehydrazons liess sich die Bildung eines Nebenproductes vom Charakter der Isodiazotate constatiren;

ob dasselbe Isodiazobenzolnatrium ist, dessen Entstehung im Sinne der Gleichung:



möglich wäre, war bei der minimalen Ausbeute nicht constatirbar¹⁾.

Ueber das von dem der Alkylnitrohydrazone verschiedene Verhalten der Alphylnitrohydrazone gegen Alkalien wird eine besondere Mittheilung erfolgen.

Experimenteller Theil.

Nitroacetaldehydrazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{N} \end{array} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Zur Darstellung dieses Körpers braucht man nicht (nach V. Meyer's und Ambühl's Vorschrift²⁾) Lösungen von Nitroäthanalium und Diazobenzolnitrat zu vermischen, sondern man kann bequemer und unter Erzielung fast theoretischer Ausbeuten folgendermassen verfahren:

10 g Nitroäthan werden in einer eiskalten, aus 5,2 g Natriumhydroxyd und 30 g Wasser bereiteten Aetzlauge rasch gelöst und unmittelbar darauf einer aus 12 g Anilin, 30 g concentrirter Salzsäure, 9,4 g Natriumnitrit, 44,4 g krystallisirtem Natriumacetat und 2 L Wasser hergestellten Diazoniumacetatlösung bei 0° hinzugefügt. Das Hydrazon scheidet sich als gelbrothes, sehr bald völlig erstarrendes Oel (22 g) aus, welches auch in noch flüssigem Zustand weder die V. Meyer'sche noch die Konowalow'sche Reaction zeigte, also keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz der Isonitroform,



darbot. Sollte das Reactionsproduct nicht alsbald erstarren, so braucht man es nur mit Natronlauge zu übergiessen und kurze Zeit sich selbst zu überlassen, um es bei nachfolgendem Ansäuern vollständig krystallisirt zu erhalten.

Einmal aus Alkohol umgelöst, erscheint das Hydrazon in goldgelben Blättchen, deren Schmelzpunkt von 141—142° auch den orange-

¹⁾ In einem Falle gelang es, dasselbe in Form des entsprechenden β -Naphtholfarbstoffes abzuscheiden, welcher viel höher schmolz, als Phenylazo- β -naphtol. Ich lege aber dieser Thatsache keine Bedeutung bei, weil die verfügbaren Mengen winzig kleine waren.

In obiger Gleichung ist angenommen, dass das Salz des Nitrohydrazons in der Lösung hydrolytisch gespalten ist, dasjenige des Nitroäthans aber nicht. Ob diese Annahme den Thatsachen entspricht, ist hier unwesentlich.

²⁾ Diese Berichte 8, 1073. Der von ihnen (ibid. S. 751) angegeben Schmelzpunkt 136—137° ist etwas zu niedrig.

roth gefärbten Krystallen¹⁾ eigen war, welche sich neben den gelben beim Verdunsten der Benzollösung ausschieden.

Nach vierwöchentlichem Aufbewahren im verschlossenen Gefäss war das Präparat, trotz des unverändert gebliebenen Schmelzpunktes, spurenweis zersetzt²⁾, wie der essigsäureartige Geruch erkennen liess. Bezüglich des Verhaltens gegen concentrirte Schwefelsäure sei auf die beim Nitropropionaldehydrazon befindliche Fussnote verwiesen.

Die

Hydrolyse des Nitroacetaldehydrazons

ist unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen auszuführen. Ich kam die folgenden als relativ günstig empfehlen:

Zu einer auf dem siedenden Wasserbad befindlichen Lösung von 2.5 g Hydrazon in 20 ccm Holzgeist lässt man im Verlauf von anderthalb Stunden eine mit 50 g Wasser versetzte Auflösung von 1.25 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol hinzutropfen; das Erhitzen wird alsdann noch zwei Stunden lang fortgesetzt. Von Zeit zu Zeit der Flüssigkeit entnommene Proben lehren, dass dieselbe nach circa einer Stunde sehr geringe, aber immerhin nachweisbare Mengen eines Isodiazotats enthält.

Nach beendeter Digestion wurde die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt; im Condensat liessen sich Ammoniak und geringe Mengen Phenylhydrazin — letzteres als solches und als Benzaldehydrazon vom Schmp. 156° — nachweisen.

Dem Rückstand konnte durch oft (über 20 Mal) wiederholtes Ausäthern ein halbester Körper im Gewicht von 1.3 g entzogen werden, welcher, mit Aether gedeckt, völlig fest wurde und aus erkaltendem Benzol oder Wasser in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 129° krystallisirte. Das Resultat der Stickstoffbestimmung:

0.1028 g Sbst.: 17.9 ccm N (20.2°, 722 mm).

$C_6H_5.NH.NH.C_2H_5O$. Ber. N 18.67. Gef. N 18.71,

Löslichkeitsverhältnisse, die Fähigkeit, beim Erwärmen Fehling's Lösung zu reduciren etc., liess an der Identität der Substanz mit β -Acetylphenylhydrazin keinen Zweifel. Zum Ueberfluss wurde noch festgestellt, dass sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Phenylhydrazin und Essigsäure zerlegt wurde, welche beide mit Sicherheit agnoscirt wurden.

¹⁾ Ich erwähne das, weil manche Homologe in 2 isomeren Formen auftreten (s. unten).

²⁾ In einem andern Fall war das in dicht schliessendem Gefäss aufbewahrte Präparat bereits nach 14 Tagen grösstentheils in ein braunes, gasig aufgetriebenes Harz verwandelt; darin war nachweisbar: salpetrige Säure, Essigsäure, Diazobenzolnitrat.

Das ätherische Filtrat des Acetphenylhydrazins enthält noch neben freiem Phenylhydrazin eine aus Ligroin in glänzenden Nadeln krystallisirende Base und ein neutrales Oel — beide aber in einer zur Untersuchung unzureichenden Menge.

In der wässrigen, mit Aether extrahirten Reactionsflüssigkeit konnten neben Natriumacetat und Natriumnitrit sehr geringe Mengen einer Isodiazoverbindung dadurch nachgewiesen werden, dass der Trockenrückstand — nachdem er oftmals mit Aether ausgezogen war — in wenig Wasser gelöst, bei 0° mit eiskalter, verdünnter Essigsäure angesäuert und sofort mit Aether geschüttelt wurde. Der wiederholt mit gekühltem Wasser gewaschene Extract enthielt ein freies Isodiazohydroxyd, welches er an verdünnte Natronlauge abgab. Die so erhaltene alkalische Lösung kuppelte nach dem Ansäuern und Wiederalkalisiren intensiv mit den verschiedensten Phenolaten. Leider war die Menge der Diazoverbindung zu gering, um sie (in irgend welcher Form) rein zu isoliren.

Nitropropionaldehydrazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$,

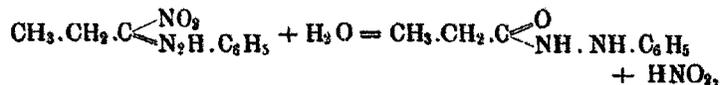
scheidet sich in einer Ausbente von etwa 87 pCt. der theoretischen Menge ab, wenn man zu einer aus 5.1 g Anilin, 17.34 g concentrirter Salzsäure, 4 g Natriumnitrit, 23 g Natriumacetat (krystall.) und 100 g Wasser bereiteten Diazoniumacetatlösung unter Eiskühlung eine frisch hergestellte Mischung von 5 g Nitropropan, 6 ccm Alkohol, 2.2 g Natriumhydroxyd und 7 g Wasser hinzutropfen lässt. Das sofort ausfallende helle Oel erstarrt im Verlauf von etwa 15 Minuten zu einem durch und durch harten, orangegelben Krystallkuchen (9 g), welcher kaum des Umkrystallisirens bedarf, denn er schmilzt bei 97—98°, während sich das reine Aldehydrazon bei 98.5—99.5° verflüssigt¹⁾.

Dasselbe löst sich in concentrirter Schwefelsäure zunächst nicht mit violetter Farbe, wie V. Meyer angiebt, sondern mit brandrother; der violette Ton entsteht erst nach einigen Augenblicken²⁾.

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte 9, 386.

²⁾ Dieselbe Correctur ist für V. Meyer's und Ambühl's Angabe bezüglich des Nitroacetaldehydrazons nöthig. Auch dies löst sich nicht mit »tiefvioletter«, sondern an und für sich mit rein dunkelorange-rother (brandrother) Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf; das Violet stellt sich erst nach einigen Augenblicken ein. Die Farbenercheinungen sind für die Beurtheilung der chemischen Natur dieser Nitrokörper nicht unwesentlich; sie zeigen, wie mir scheint, auch ihrerseits die Hydrazonnatur derselben an. Denn ich glaube, dass der schnell erfolgende Uebergang von Brandroth in Violet als (intramolekulare) Bülow'sche Reaction aufzufassen ist, bei welcher das Oxydationsmittel dem Hydrazonmolekül selbst (seiner Nitrogruppe) entnommen wird. Ich hoffe, diese Verhältnisse später genauer studiren zu können.

Die

*Hydrolyse des Nitropropionaldehydrazons*vollzog sich fast quantitativ im Sinne der Gleichung¹⁾:

als man 7 Mal 0.5 g Aldehydrazon²⁾ mit je 5 ccm doppelt normaler Natronlauge und je 30 ccm Wasser bis zum Farbenumschlag der anfangs tiefrothen Lösung (d. h. kaum 10 Minuten lang) erhitzte. Die erkaltete Flüssigkeit schied auf successiven Zusatz von Aether und Kochsalz 2.3 g schneeweisse, glänzende Blättchen ab, welche — wie der (corrigirte) Schmelzpunkt von 159.5—160^{o3)} und die Analyse beweisen — reines β -Propionylphenylhydrazin sind.

I. 0.1004 g Sbst.: 0.2416 g CO₂, 0.0698 g H₂O.II. 0.1460 g Sbst.: 32.9 ccm N (19.5^o, 724.4 mm).C₆H₅ · NH · NH · CO · C₂H₅. Ber. C 65.85, H 7.32, N 17.07.

Gef. » 65.63, » 7.72, » 17.11.

Einmal aus Chloroform krystallisirt, zeigte dieses Rohproduct den constanten Schmelzpunkt von 160—160.5^o (corr.), 156—156.5^o (uncorr.). Ein directer Vergleich desselben mit einem aus Phenylhydrazin und Propionsäure auf kochendem Wasserbad dargestellten Controlpräparat ergab völlige Identität.

Das Filtrat jener 2.3 g lieferte bei wiederholtem Ausäthern (zum Schluss wurde noch auschloroformirt) weitere 0.7 g der nämlichen Substanz, sodass die Gesamtausbeute sich auf 3 g beziffert; diese letzte Parthie erwies sich bei systematisch durchgeführtem Umkrystallisiren als nicht ganz so rein wie das direct ausgeschiedene Product.

Es braucht kaum hinzugefügt zu werden, dass sich das zweite Product der Hydrolyse, die salpetrige Säure, in der vom Propionhydrazid befreiten, alkalischen Lösung mit aller Schärfe nachweisen liess.

(α - und β -) Nitrovalerianaldehydrazon, C₄H₉ · C $\begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$.

Zu einer essigsäuren Diazolösung, bereitet aus 2 g Anilin, 6.8 g concentrirter Salzsäure, 1.6 g Natriumnitrit, 9 g Natriumacetat und 100 ccm Wasser, wird tropfenweise unter Eiskühlung eine unmittelbar vorher bereitete Mischung von 2 g Nitropentan, 6 ccm Alkohol, 1.2 g Kali und 3.6 g Wasser hinzugefügt. Die sich sofort abscheidende, hellgelbe, ölige Fällung kann in ihrem zähflüssigen Zustand

¹⁾ oder auch einer anderen, vgl. die Einleitung.

²⁾ Es wurden also 3.5 g im Ganzen portionenweis erwärmt und dann gemeinsam weiter verarbeitet.

³⁾ Uncorrig. 155.5—156^o.

nach einer Viertelstunde auf einem Nassfilter verlustlos gesammelt und mit Eiswasser ausgewaschen werden; nach etwa 12 Stunden ist sie durch und durch erstarrt. Die Ausbeute an diesem, bereits fast reinen Rohproduct betrug in einem Fall 3.2, im anderen 3.6 g.

Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol oder wässrigem Aceton nimmt es die Form goldgelber, bronceglänzender Blättchen vom constanten Schmp. ¹⁾ 92.5–93° an, welche sich in kaltem Alkohol sehr viel weniger, als in kochendem, leicht in Aceton lösen und bei längerem Liegen im geschlossenen Gefäss vollständig verderben ²⁾. Ihre Lösung in englischer Schwefelsäure ist brandroth und wird allmählich von selbst, sogleich auf Zusatz von Bichromat, violetroth (Bülow'sche Reaction).

0.1431 g Sbst.: 0.3134 g CO₂, 0.0879 g H₂O.

C₁₁H₁₅N₃O₂. Ber. C 59.73, H 6.78.

Gef. » 59.73, » 6.83.

Dieses goldgelbe »β«-Nitrovalerianaldehydrazon isomerisirt sich ausserordentlich leicht, wenn man es kurze Zeit mit kochendem (hochsiedendem) Ligroin behandelt; es löst sich in demselben in der Kälte fasserst wenig ³⁾, bei Siedetemperatur aber leicht und in grosser Menge auf. Kühlt man die concentrirte Lösung ab, so scheidet sich — wenn man nicht allzuviel Substanz verwendet hat — beim Abkühlen nichts ab; erst beim Verdunsten (am besten in ganz flachen Schalen) krystallisiren prachtvoll seideglänzende, im auffallenden Licht orangerothe, im durchfallenden goldgelbe, lange Nadeln von blauem, metallischem Oberflächenschimmer, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen wie die oben beschriebene Verbindung, aber bereits bei 51.5–52° schmelzen und im Gegensatz zu dem gelben Hydrazon vom Schmp. 92.5–93° schon von kaltem Ligroin sehr leicht aufgenommen werden, aus dem sie beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in den gleichen Formen vom nämlichen Schmp. 51.5–52° wieder erscheinen. Ich bezeichne diese orangerothe Modification als »α«-Nitrovalerianaldehydrazon.

0.1416 g Sbst.: 0.3087 g CO₂, 0.0810 g H₂O.

C₁₁H₁₅N₃O₂. Ber. C 59.73, H 6.78.

Gef. » 59.46, » 6.85.

Ebenso leicht wie sich der β- in den α-Körper umwandelt, lässt sich auch die umgekehrte Isomerisation erzielen; man braucht die

¹⁾ Die Erweichung beginnt bereits bei etwa 87°.

²⁾ Die prächtigen Krystalle waren nach 6 Wochen in ein übelriechendes, klebriges Oel verwandelt.

³⁾ Vermuthlich löst sich β als solches überhaupt nicht in Ligroin, sondern nur, insofern es sich dabei in α umlagert. Vielleicht existirt noch eine dritte Modification, worüber weitere Versuche Auskunft geben sollen.

orangeröthen, niedrig schmelzenden Nadeln nur in kochendem Alkohol zu lösen, um beim Abkühlen die goldgelben Blättchen vom Schmp. 92.5—93° in reichlichster Menge zu erhalten. Beide Formen lassen sich also durch geeignete Wahl des Lösungsmittels wechselseitig in einander umlagern; die orangerothe (α) ist in gewissem Sinne ligroin-stabil, die goldgelbe (β) ist alkohol-stabil¹⁾. Uebrigens scheint » α « auch durch blosses Erhitzen in » β « überführbar zu sein, denn — nachdem es sich bei 51.5—52° verflüssigt hat, schnilzt es, wieder zum Erstarren gebracht, nun bei etwa 86—87°, also nur wenige Grade niedriger, als das Isomere.

Die gleiche Isomerisation lässt sich durch Alkalien herbeiführen: säuert man die Auflösung des α -Körpers in Natronlauge mit Salzsäure an, so fallen schwefelgelbe Flocken aus, welche bei 87° erweichen und bei 90.5° (d. h. nahezu übereinstimmend mit dem β -Körper) schmelzen.

Ich habe diese Isomerieerscheinungen, welche ja mit dem Zweck vorliegender Untersuchung in keinem Zusammenhang stehen, vorläufig nicht genauer untersucht, hoffe aber, dies später nachholen zu können. Wahrscheinlich handelt es sich hier um raumisomere Hydrazone — wenigstens erinnern die Eigenschaften der beiden Nitropentanabkömmlinge und die Art ihrer wechselseitigen Umwandlung in so auffälliger Weise an die zwei Nitroformaldehydrazone $\text{HC} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{N} \end{matrix} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, dass man in beiden Fällen die nämliche Ursache der Isomerie wird vermuthen dürfen; bei den Nitroformaldehydrazonen aber habe ich die Letztere (in einer eingehenden, gemeinsam mit Hrn. O. Schmidt ausgeführten Untersuchung) ziemlich sicher auf räumliche Ursachen zurückführen können. Der Inhalt dieser Arbeit wird später mitgetheilt werden²⁾.

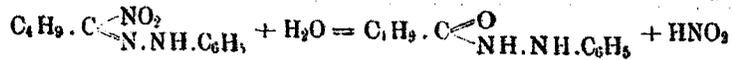
¹⁾ Dass » α « ligroin-stabil ist, ist nämlich nur bedingt richtig, denn beim Verdunsten der Ligroinlösung scheidet sich immer auch ein wenig der β -Verbindung ab, anscheinend um so weniger, je langsamer die Verdunstung erfolgt. Die geringe Beimengung der hochschmelzenden Form kann mechanisch beseitigt werden. Wegen dieser Verhältnisse kann auch obige Schmelzpunktangabe 51.5—52° nicht Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, da die α -Verbindung noch Spuren der isomeren enthalten haben könnte.

Kühlt man eine sehr concentrirte Ligroinlösung schnell ab, sodass rasche Krystallisation eintritt, so bestehen die sich ausscheidenden Krystalle fast ausschliesslich aus der β -Form, während das die Hauptmenge der Substanz enthaltende Filtrat bei langsamem Verdunsten weitaus überwiegend den α -Körper absetzt. Letzterer findet sich am Rand der Krystallirschalen, etwa vorhandenes β dagegen auf dem Boden derselben.

²⁾ Näheres in der Dissertation von O. Schmidt, Köln 1898.

Die Hydrolyse des β -Nitrovalerianaldehydrazons

verlief in einem Betrag von etwa 90 pCt. des nach der Gleichung:



berechneten, als je 0.5 g¹⁾ mit 30 g Wasser und 5 ccm doppeltnormaler Natronlauge auf dem Dampfbad bis zum Umschlag der anfänglich tiefrothen Farbe in helles Rothgelb, d. h. etwa 5 Minuten erwärmt wurden. Die erkaltende Flüssigkeit erstarrte zu einem Brei glänzender, weisser Blättchen (fast 0.4 g), welche, einmal aus siedendem Wasser krystallisirt, den sich auch bei weiterem Umlösen aus Ligroin nicht mehr ändernden Schmp. von 112—112.5° (corr.) und auch im Uebrigen sämtliche Eigenschaften des β -Valerylphenylhydrazins zeigten, das vergleichshalber²⁾ aus Phenylhydrazin und käuflicher Valeriansäure durch Kochen über freier Flamme dargestellt wurde.

0.1374 g Sbst.: 0.3478 g CO₂, 0.1064 g H₂O.

0.1331 g Sbst.: 18.25 ccm N (16°, 711.5 mm).

C₄H₉.CO.NH.NH.C₆H₅. Ber. C 68.75, H 8.33, N 14.58.

Gef. » 69.03, » 8.61, » 14.34.

Aus dem nach Phenylhydrazin riechenden Filtrat — es wurde, um einen geringen Rest unzersetzten Hydrazons zu zerlegen, noch weitere 10 Minuten erwärmt — liessen sich durch öfters wiederholtes Ausäthern weitere 0.1 g desselben Hydrazids gewinnen.

Die alkalisch-wässrige Lauge enthielt ausser beträchtlichen Mengen salpetriger Säure Valeriansäure, zwar wenig, aber immerhin genug, dass sie als solche und in Form des in glänzenden, weissen Blättchen krystallisirenden Silbersalzes abgeschieden werden konnte.

α -Nitrovalerianaldehydrazon liefert bei der (unter gleichen Umständen ausgeführten) Hydrolyse ebenfalls Valerylphenylhydrazin.

Bei dieser Untersuchung bin ich von Hrn. Dr. Otto Schmidt in ebenso eifriger wie geschickter Weise unterstützt worden.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Im Ganzen wurden 4 solcher Portionen verarbeitet.

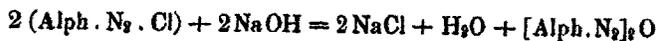
²⁾ Die Angabe von Autenrieth (diese Berichte 20, 3190), welcher denselben Körper aus Essig-Valeriansäureanhydrid und Phenylhydrazin erhalten hat und den Schmelzpunkt bei 101° fand, beruht auf einem Schreib- oder Druck-Fehler. Ein mir von Hrn. Autenrieth gütigst übersandtes und nochmals umkrystallisirtes Präparat schmolz genau wie das meinige constant bei 112—112.5° (corr.).

446. Eug. Bamberger und Ant. v. Goldberger:
Ueber eine eigenthümliche Oxydation cyclischer Aminbasen.

(Mitgetheilt von E. Bamberger.)

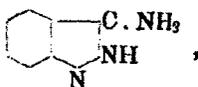
(Eingegangen am 24. October.)

Diazoniumsalze werden durch Alkalien unter bestimmten Umständen im Sinne der Gleichung



in gelbgefärbte, äusserst explosive »Diazoanhydride« verwandelt¹⁾, deren chemische Natur bisher nicht vollständig aufgeklärt ist.

Dieses Reactionsschema gilt indess nicht allgemein; gewisse Klassen von Diazoverbindungen, z. B. die orthomethylirten, fügen sich ihm nicht. In welcher Weis dieselben abweichen, werde ich demnächst an anderer Stelle ausführlich darlegen²⁾. Heute greife ich aus dieser Untersuchung nur ein Capitel heraus; es betrifft die am Kohlenstoffatom des Fünfrings amidirten, bisher unbekanntes Iz-Amidoindazole,



zu deren Darstellung die Reaction zwischen orthomethylirten Diazoniumsalzen und Aetzlaugen mit Vortheil verwendet werden kann.

Uns interessirte die Frage, wie der Verlauf der Oxydation derartiger Basen sein würde, in Form welchen Rudiments der Fünfring dieser bicyclischen Systeme bei oxydativen Eingriffen hinterbleibt. Unserer Erwartung, die etwa auf Orthonitroso- oder Orthonitro-Benzoesäure resp. deren Aldehyde gerichtet war, entsprach der Versuch nicht, denn er ergab, und zwar bei Anwendung verschiedener Oxy-

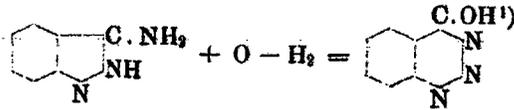
¹⁾ Diese Berichte 29, 446. Ich habe mich damals wegen unzureichender experimenteller Anhaltspunkte für keine bestimmte Formel entschieden (siehe pg. 448, Fussnote) und kann das auch heute nicht. Gleichwohl sei (mit Bezug auf diese Berichte 31, 1624) nachträglich eine Vermuthung geäußert, die sich mir bereits bei der Entdeckung jener Diazoanhydride aufdrängte und die seiner Zeit oft discutirt wurde: dass dieselben nämlich die Diazoniumsalze der normalen Diazotate sind. Damit wäre die bisherige, empirische Formel $(\text{Alph. N}_2)_2\text{O}$ freilich auch nur zur Hälfte aufgelöst, denn der das Radical der normalen Diazotate enthaltende Theil ist noch immer in Dunkel gehüllt.

²⁾ Diese demnächst in den Ann. d. Chem. erscheinende Untersuchung ist theilweise bereits vor einiger Zeit in der Dissertation von Anton von Goldberger, Zürich 1897, mitgetheilt.

dationsmittel (Permanganat, Bichromat, Persulfat, Wasserstoffsuperoxyd), eine im Sinne der Formel $C_7H_5N_3O$ zusammengesetzte, bei 213° schmelzende Substanz von sauren Eigenschaften, welche sich bei näherer Untersuchung identisch erwies mit dem vor einiger Zeit von Weddige und Finger dargestellten Oxy- β -phentriazin, dem sogen. »Benzazimid«.

$C_7H_5N_3O$. Ber. C 57.15, H 3.40, N 28.57.
Gef. » 57.25, » 3.65, » 28.50.

Die Wendung, welche der Oxydationsverlauf genommen hatte, entsprach somit der Gleichung:

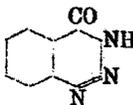


Die Amidogruppe der Seitenkette hatte das nöthige Stickstoff-Material geliefert, den Fünfring zum Sechsring aufzuweiten.

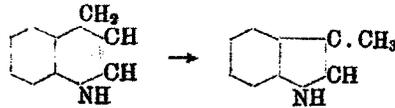
Dieser merkwürdige Oxydationsprocess — er erinnert an die Umwandlung der Pyrrole in Pyridine²⁾ — ist eine Klasseeigenth mlichkeit der Iz-C-Amidoindazole; wir haben ihn noch bei zwei anderen Vertretern, beim Monomethyl- und Dimethyl-Iz-Amidoindazol,



¹⁾ Die Frage, ob obige — wohl den Metallsalzen zu Grunde liegende —

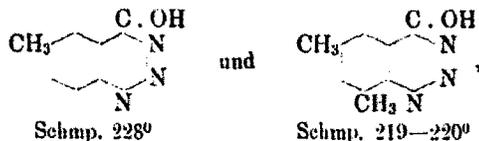
Enolform oder ob die Ketoform  zu benutzen sei, kann hier unerörtert bleiben.

²⁾ Die Verwandlung von Dihydrochinolin in Skatol:



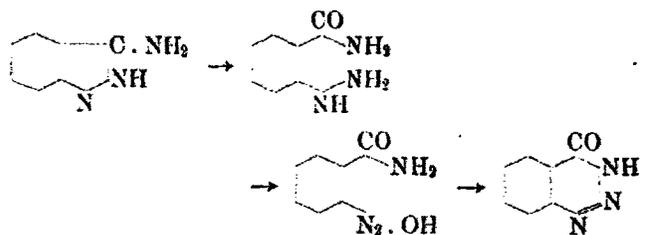
(Bamberger und Kitchelt, diese Berichte 27, 3421) bedeutet das Umgekehrte. Diesem schon vor 6 Jahren von uns beobachteten Vorgang ähnlich sind die von Markownikoff, Zelinsky u. A. festgestellten Uebergänge von Hexamethylen (bzw. -Derivaten) in Methylpentamethylen und die neuerdings von Buchner bei Cyclopentanderivaten beobachteten Ringmetamorphosen. — Das Eigenthümliche des im Text behandelten Falles besteht darin, dass nicht ein Kohlenstoff-, sondern ein Stickstoff-Atom als ringbildendes Material verwendet wird.

constatirt, welche sich unter entsprechenden Versuchsbedingungen in die bisher unbekanntenen Homologen des Oxy- β -phenotriazins,



verwandeln.

Den Vorgang dieser Ringmetamorphose in seine einzelnen Phasen aufzulösen und dadurch aufzuklären, ist leider nicht gelungen; wir müssen uns also mit Vermuthungen bescheiden; die nächstliegende ist wohl die, dass das Amidindazol zunächst hydrolytisch zu Ortho-hydrazinbenzamid aufgespalten wird¹⁾, dass sich dieses zu Diazobenzamid oxydirt und zum Schluss in Folge spontaner Anhydrisirung die Bildung des Sechsrings stattfindet:

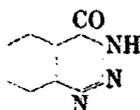


Als Stütze dieser Ansicht liesse sich die Thatsache anführen, dass die Lösung während und nach der Oxydation in der Thut, als enthielte sie Diazoverbindungen, mit alkalischem α -Naphthol und Resorcin intensive Färbungen erzeugt — wenn die Letzteren nicht eine ganz andere Nuance hätten wie die unter analogen Umständen mit diazotirtem Anthranilsäureamid erzielten. Natürlich wird der obigen Erklärung durch diesen Farbenunterschied noch nicht der Boden entzogen; ist sie zutreffend²⁾, so wären die von Weddige und Finger und die von uns beobachteten Entstehungsbedingungen der Oxyphenotriazine in einen causalen Zusammenhang gebracht, denn Weddige und Finger stellten ihr »Benzazimid« aus diazotirtem Orthoamidobenzamid dar.

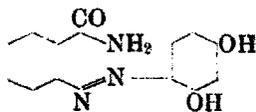
¹⁾ Versuche, diese Aufspaltung durch Mineralsäuren herbeizuführen, hatten keinen Erfolg. Die Oxydation könnte wohl auch ohne intermediäre Bildung von Hydrazinobenzamid direct zum Diazobenzamid führen.

²⁾ Erwähnenswerth ist, dass sich unter den Oxydationsproducten auch salpetrige Säure befindet.

Die Oxy- β -phentriazine sind von Finger genau beschrieben worden; wir haben seine Angaben nur in einem Punkt zu ergänzen: Diese Körper zeigen, was die Formel



voraussehen liess, die Reactionen der Diazoamidverbindungen. Eisessigsäure Lösungen von α -Naphtylamin nehmen auf Zusatz von Oxyphentriazinen eine beim Kochen an Intensität zunehmende, rothe Farbe an, welche beim Abkühlen in Rothviolet umschlägt — eine so empfindliche Reaction, dass sie für diagnostische Zwecke wohl empfohlen werden kann. Schmelzendes Resorcin¹⁾ wird durch dieselben Substanzen ebenfalls roth gefärbt; der dabei erzeugte Farbstoff — im Fall des Oxy- β -phentriazins selbst vermuthlich



Benzamidazoresorcin,

krystallisirt aus erkaltendem Alkohol in dunkelrothen, zu Rosetten vereinigten Nadeln.

Oxydirt man die Iz-Amidoindazole in alkalischer Lösung mit Ferrideyankalium, oder noch einfacher mit Luft, so nimmt der Reactionsverlauf — wie ich kürzlich fand — eine andere Richtung; dann entstehen an Stelle der sauren Oxyphentriazine wohlkrystallisirte, bronceglänzende, durch intensiven metallisch grünen Reflex ausgezeichnete Farbstoffe von basischem Charakter, welche durch die Schwerlöslichkeit ihrer Nitate in salpetersäurehaltigem Wasser an die Eurhodine erinnern und wie diese diazotirbar sind. Ihre in Angriff genommene Untersuchung wird hoffentlich Licht über ihre Constitution verbreiten.

¹⁾ Nach Niederschrift dieser Mittheilung ersehe ich nachträglich, dass auch v. Niementowski (kürzlich, diese Berichte 31, 315) die Kuppelungsfähigkeit des Oxy- β -phentriazins (gegenüber schmelzendem β -Naphtol) constatirt hat. Unsere gleichartigen Beobachtungen sind älteren Datums und schon vor längerer Zeit in der Dissertation von A. v. Goldberger (»Einwirkung von Alkali auf orthomethylirte Diazoverbindungen«, Zürich 1897) mitgetheilt.

Eine genaue Charakteristik der in mancher Beziehung eigen-
 C.NH_2
 artigen I α -Amidoindazole, Alph^{H} NH , findet man in einer dem-
 N
 nächst in den Ann. d. Chem. erscheinenden Abhandlung.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

**447. H. v. Pechmann: Ueber Diazomethan und Nitroso-
 acylamine¹⁾.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 24. October.)

Bei der Darstellung von Diazomethan aus Nitrosomethylurethan und alkoholischem Kali erhält man nur 50 pCt. der theoretischen Ausbeute, ohne dass ein Theil des Ausgangsmaterials wieder zurückgewonnen werden kann. Daraus geht hervor, dass Nebenreactionen stattfinden, welche theils durch anderweitige Spaltungen des Nitrosokörpers, theils durch secundäre Veränderungen des Diazomethans hervorgerufen werden können.

Da die unmittelbare Aufklärung dieser Vorgänge mehrfachen Schwierigkeiten begegnete, wurden einige kohlenstoffreichere Nitrosoacylamine dargestellt und in der angedeuteten Richtung untersucht. Dabei zeigte sich, dass mit wachsendem Molekulargewicht die Ausbeute an Diazoverbindung abnimmt, und die Nebenreactionen in den Vordergrund treten. Nitrosoäthylurethan lieferte nur 20 pCt. Diazoäthan, Phenyl Diazomethan war auf analogem Weg überhaupt nicht zu erhalten. Dagegen wurde bei der Untersuchung jener Substanzen eine Reihe neuer Reactionen gefunden, welche, da ihrer Uebertragung auf das Nitrosomethylurethan nichts im Weg steht, auch über das Verhalten dieses selbst Licht verbreitet haben.

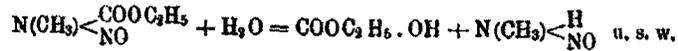
Die erhaltenen Resultate lassen sich folgendermaassen übersichtlich zusammenstellen.

A. Spaltungsreactionen.

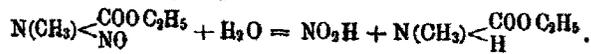
Nitrosomethylurethan kann durch Alkalien in dreierlei Weise verändert, d. h. verseift, werden:

¹⁾ 13. Mittheilung über Diazomethan.

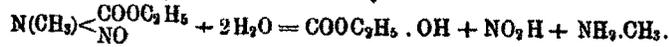
Hauptreaction: 1. Abspaltung des Carbäthoxyls unter Bildung von primärem Aethylcarbonat und Nitrosomethylamin, resp. Diazomethan:



Nebenreactionen: 2. Abspaltung der Stickoxydgruppe unter Bildung von salpetriger Säure und Urethan:

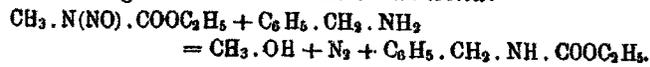


3. Abspaltung beider Acyle unter Bildung von primärem Carbonat, salpetriger Säure und Methylamin:

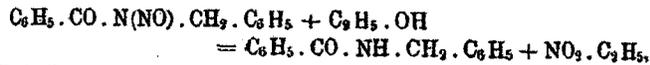


Vorstehende Spaltproducte konnten — Methylamin nur in sehr geringen Mengen — bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitrosomethylurethan nachgewiesen oder wenigstens wahrscheinlich gemacht werden.

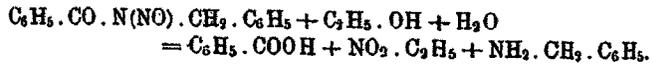
Im Sinn der Hauptreaction verläuft die Zersetzung auch, wenn man an Stelle von Alkali gewisse Aminbasen, am zweckmässigsten Benzylamin einwirken lässt. Das primäre Carbonat kann dann bequem als Benzylurethan gefasst werden, während an Stelle der Diazoverbindung Alkohol und Stickstoff auftreten:



Die Nebenreactionen konnten bequemer am Nitrosobenzoylbenzylamin studirt werden, welches sich wie die nitrosirten Acylurethane verhält. Es zerfällt, am glatteiten beim Erwärmen mit Alkohol, theils in Benzoylbenzylamin und Aethylnitrit — 1. Nebenreaction —

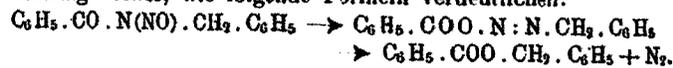


theils in Benzoësäure, Aethylnitrit und Benzylamin — 2. Nebenreaction —



Ausser den drei Verseifungsreactionen wurde bei dem Nitrosobenzoylbenzylamin noch eine

4. Spaltung beobachtet, bei welcher diese Verbindung unmittelbar in Stickstoff und Benzylbenzoat zerfällt. Vielleicht geht dieser Reaction eine Umlagerung des Nitrosokörpers in eine Diazoverbindung voraus, wie folgende Formeln verdeutlichen:



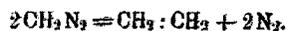
Die analoge Veränderung erleidet möglicherweise auch das Nitrosomethylurethan, welches dann in Stickstoff und Aethylmethylcarbonat

zerfällt. In der That wurde dieser gemischte Ester unter den Einwirkungsproducten von alkoholischem Kali auf Nitrosomethylurethan wahrscheinlich gemacht, jedoch ist seine Entstehung auch auf anderem Wege möglich, s. u. 6.

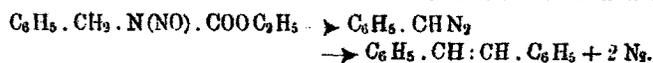
B. Secundäre Reactionen des Diazomethans.

Zu den vorstehend geschilderten Spaltungsreactionen gesellen sich noch Prozesse, welche theils auf der Spaltung primär gebildeten Diazomethans (5), theils auf der Wechselwirkung desselben mit primärem Aethylcarbonat (6) und mit Alkohol (7) beruhen.

5. Diazomethan zerfällt zum Theil wahrscheinlich in Stickstoff und Aethylen:



Ein Analogiefall dieser Reaction ist der von Curtius beschriebene Uebergang des Diazoessigesters in Fumarsäureester. Eine ähnliche Spaltung wurde an dem Nitrosobenzylurethan beobachtet, welches beim Erwärmen mit alkoholischem Kali zunächst jedenfalls in Phenyl-diazomethan übergeht, das aber im Augenblick seiner Entstehung weiter verändert wird und unter anderen Producten Stilben liefert:



6. Säuert man den bei der Darstellung des Diazomethans im Destillationskolben hinterbleibenden Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure an, so lässt sich ein farbloses, bei 105–110° siedendes Oel isoliren, welches die Reactionen der Kohlensäureester giebt und nach Allem Aethylmethylcarbonat sein kann, entstanden durch Einwirkung von Diazomethan auf primäres Aethylcarbonat.

Die Reaction wurde genauer wieder an Nitrosobenzoylbenzylamin verfolgt, welches bei der Spaltung u. A. Benzoësäure und Phenyl-diazomethan liefert:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHN}_2 + \text{H}_2\text{O},$$

welche weiter unter Bildung von Benzylbenzoat auf einander einwirken können. Eine andere Möglichkeit, die Entstehung dieses Esters zu erklären, ist schon oben unter 4. erwähnt.

7. Unter den Nebenproducten bei der Diazomethan-Darstellung kann ferner Dimethyläther auftreten, entstanden durch Wechselwirkung von Diazomethan und Methylalkohol:



Diese Reaction wurde beobachtet am Nitrosobenzylurethan, welches mit methylalkoholischen Kali intermediär Phenyl-diazomethan und dann Benzylmethyläther lieferte, ferner am Nitrosobenzoylbenzylamin, aus welchem beim Kochen mit Aethylalkohol Benzyläthyläther entstand.

Experimentelles.

Versuche, unmittelbar Stickstoff aus Diazomethan abzuspalten.

Die successive Abspaltung von Stickstoff aus Diazoessigester (Curtius), aus diazomethandisulfonsauren Salzen (v. Pechmann), die Bildung von Stilben aus Nitrosobenzylurethan, resp. dem intermediär daraus entstehenden Phenyldiazomethan (s. u.) machen die analoge Reaction auch beim Diazomethan wahrscheinlich, wobei unter anderen Verbindungen Methenylazin, $\text{CH}_2 : \text{N}_2 : \text{CH}_2$, und schliesslich Aethylen auftreten können. Auch die Entstehung von Methylen war zu berücksichtigen. Unter den Einwirkungsproducten des alkoholischen Kalis auf Nitrosomethylurethan ist jenes Azin bis jetzt nicht entdeckt worden. Bei verschiedenen Versuchen, die gewünschten Spaltungsproducte durch Erwärmen des Diazomethans zu erhalten, zeigte sich dieses zuerst von relativ grosser Beständigkeit, bei 200° erfolgte eine heftige Explosion. Auch durch die Gegenwart von Kupferpulver, Platinmohr, Lithium u. s. w. konnte die Reaction nicht im gewünschten Sinne beeinflusst werden.

Erwähnt sei noch, dass aus einer ätherischen Diazomethanlösung sich beim Stehen manchmal minimale Quantitäten eines weissen, flockigen, aus Chloroform krystallisirenden Körpers abscheiden; in Gegenwart von Platin, Natrium u. dgl. entsteht etwas mehr davon, aber immer noch so wenig, dass die Untersuchung bisher verschoben wurde.

Nitrosoäthylurethan.

Darstellung genau wie Nitrosomethylurethan, diese Berichte 28, 856. Lachsfarbiges Oel, spec. Gewicht 1.0735 bei 15° , bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Sdp. 90° unter 42 mm, 86° unter 36 mm Druck (von Hrn. Dr. Jacobi bestimmt).



Erwärmt man die Lösung von 5 ccm Nitrosokörper in dem 30–40-fachen Volum Aether mit 10 ccm 25-procentigem methylalkoholischem Kali, so destillirt mit dem Aether Diazoäthan ab. Die ätherische Lösung ist dunkler gelb, als die des Diazomethans. Gemäss der Titration mit Jod erhält man im Durchschnitt 20 pCt. der theoretischen Ausbeute. Im Verhalten vom Diazomethan nicht zu unterscheiden.

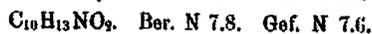
Nitrosoäthylurethan und Benzylamin. Unter den primären Basen wirkt Benzylamin am leichtesten auf die Nitrosoverbindung ein. Diese wird dabei wahrscheinlich in Diazoäthan und primäres Aethylcarbonat gespalten, worauf ersteres in Stickstoff und Alkohol zerfällt und letzteres mit der Base Benzylurethan (ca. 80 pCt. der Theorie) liefert; dazu ist zu bemerken, dass das

Urethan auch unmittelbar ohne intermediäre Bildung von Aethylkohlenensäure entstehen könnte.

Ueberlässt man die Lösung molekularer Mengen Nitrosoäthylurethan (14.6 g) und Benzylamin (10.7 g) in Aether (20 g) sich selbst, so tritt bald eine lebhaft Stickstoffentwicklung ein, wobei die Lösung hellgelb wird. Zuletzt wird kurze Zeit erwärmt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und fractionirt. Die Hauptmenge (13.5 g), welche bei 262–264° destillirt und zu weissen, bei 44° schmelzenden Krystallen von aromatischem Geruch erstarrt, ist Benzylurethan.

Nitrosobenzylurethan.

Benzylurethan. Aus Benzylamin und Chlorameisensäureester in Gegenwart von Natronlauge. Das feste Reactionsproduct wird aus kochendem Ligroin umkrystallisirt. Farblose Blätter, Schmp. 44°.



Nitrosobenzylurethan. In die kühl gehaltene, ätherische Lösung des Urethans wird Stickstofftrioxyd bis zur dauernden Grünfärbung eingeleitet, mit Wasser und Soda gewaschen und der Aether abdestillirt. Rothgelbes Oel, nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Verbindung mit einem Tropfen methylalkoholischen Kalis, so erhält man nicht Phenyldiazomethan, sondern, unter stürmischer Stickstoffentwicklung, Stilben und Benzylmethyläther.

Zu der eiskalten Lösung von 10 g Nitrosokörper in 30 g Holzgeist wurde so lange 25-procentiges holzgeistiges Kali getropft, als Gasentwicklung stattfand; verbraucht wurden 2.5 ccm, was etwa $\frac{1}{4}$ Mol. Kali entspricht. Die Lösung wurde dabei dunkelroth. Dann wurde in Wasser gegossen, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, getrocknet und der Aether abdestillirt, wobei zum Schluss Gasentwicklung eintrat und die Farbe in gelb umschlag. Der 6 g betragende Rückstand wurde durch Destillation in zwei Portionen zerlegt, ein bei 165–175° übergehendes Oel von eigenthümlichem Geruch, welches Benzylmethyläther, Siedep. 167–168°, war, und einen bei etwa 300° siedenden Antheil, der leicht als Stilben identificirt werden konnte. Er erstarrte in der Vorlage und krystallisirte aus Aether in glänzenden, rhombischen Blättchen, die den Schmp. 123° und alle Eigenschaften des Stilbens besaßen.

Nitrosobenzoylbenzylamin.

In eine kalt gehaltene Suspension von 50 g Benzoylbenzylamin in 500–600 g Aether wird Stickstofftrioxyd eingeleitet, bis Alles gelöst und dauernde Grünfärbung eingetreten ist. Nach dem Waschen mit Wasser und mit Soda und nach dem Trocknen wird auf dem Wasserbad langsam bis höchstens auf das halbe Volum concentrirt, weil

sonst eine Explosion eintreten kann. Dann hinterlässt die Lösung nach dem freiwilligen Verdunsten rosastichige Prismen, welche am Licht allmählich grün werden. In allen Lösungsmitteln leicht löslich. Ganz kleine Quantitäten können aus wenig warmem Alkohol umkrystallisirt werden, bei grösseren Mengen tritt unter Aufschäumen Zersetzung ein. Schmp. 46—47°.

$C_{14}H_{12}N_2O_7$. Ber. N 11.7. Gef. N 12.0.

Schon beim Erhitzen im Wasserbad tritt Verpuffung ein, grössere Mengen zersetzten sich dabei, auch in concentrirten Lösungen, unter lautem Knall. Beim Aufbewahren zerfiessen die Krystalle, indem sie in Stickstoff und Benzylbenzoat zerfallen und zwar fast quantitativ, wie folgender roher Versuch zeigt:

1 g Nitrosokörper (auf der Handwage abgewogen) wurde in einen mit Quecksilber gefüllten Eudiometer gebracht und bei Sommertemperatur sich selbst überlassen. Allmählich fing die Quecksilbersäule an zu sinken und nach ca. 60 Tagen war der niedrigste Stand erreicht. Das gebildete Gas war Stickstoff, seine Menge betrug 98 ccm (reducirt), während 93 ccm berechnet sind.

Auch durch alkoholisches Kali wird die Nitrosoverbindung lebhaft zersetzt, aber Phenyldiazomethan konnte ebenso wenig wie aus Nitrosobenzylurethan erhalten werden, da es zwar entsteht, aber sofort weiter verändert wird. Eingehender wurde die

Zersetzung beim Erwärmen mit Alkohol studirt. Dabei konnte das Auftreten sämtlicher in der Einleitung angeführten Spaltungen constatirt werden: 1. in Benzoëssäure und Phenyldiazomethan, welches theils als Benzyläthyläther, theils als Benzylbenzoat auftritt, 2. in salpetrige Säure und Benzoylbenzylamin und 3. in Benzoëssäure, salpetrige Säure und Benzylamin.

13 g Nitrosokörper wurden mit 50 g Aethylalkohol auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt, wobei das Entweichen von Aethylnitrit nachgewiesen wurde. Nach dem Abdestilliren des Alkohols konnten aus dem Rückstand durch Soda Benzoëssäure, durch verdünnte Salzsäure Benzylamin und schliesslich durch einen eingeleiteten Dampfstrom drei weitere Körper isolirt werden:

Benzyläthyläther, welcher zuerst als aromatisch riechendes Oel übergieng. Sdp. 184—186°. Ausbeute 2.1 g.

$C_9H_{12}O$. Ber. C 79.4, H 8.8.
Gef. » 79.4, » 9.1.

Benzylbenzoat, welches zuletzt und sehr langsam übergieng. Sdp. 323°. Ausbeute 2.5 g.

$C_{14}H_{12}O_2$. Ber. C 79.2, H 5.7.
Gef. » 79.2, » 5.8.

Benzoylbenzylamin, im Dampfstrom nicht flüchtig. Erstarrt beim Erkalten und krystallisirt aus Benzol in Blättchen vom Schmelzpunkt 105°. Ausbeute 3.0 g.

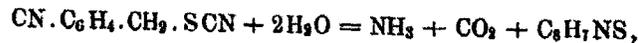
Hrn. Dr. Wilh. Schmitz habe ich für seine treffliche Unterstützung bestens zu danken, Hrn. Dr. Andreas Jacobi für die Ausführung einiger Analysen.

448. S. Gabriel und Ernst Leupold: Ueber die Einwirkung des Kaliumsulfhydrates auf *o*-Cyanbenzylchlorid.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einer Reihe von Jahren haben A. W. Day und S. Gabriel¹⁾ gezeigt, dass bei der Einwirkung von Vitriolöl auf *o*-Cyanbenzylrhodanid nach der Gleichung:



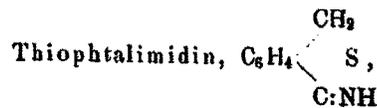
eine Verbindung $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}$ entsteht, welche auch erhalten werden kann, wenn man *o*-Cyanbenzylchlorid mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat zusammen bringt:



und welche sich im Hinblick auf ihr Verhalten ebenso gut als



wie als



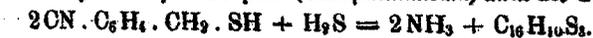
auffassen lässt.

Die zuletzt erwähnte Darstellungsweise war weniger empfehlenswerth, weil sich zeigte, dass der Körper in Berührung mit der Mutterlauge besonders bei Anwesenheit überschüssigen Kaliumsulfhydrates unter Tiefrothfärbung der Flüssigkeit in eine äusserst schwerlösliche Verbindung übergeht, welche im durchfallenden Lichte tiefbraun, im reflectirten metallisch grün erscheint und die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_3$ besitzt.

Dieser gefärbte Körper, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_3$, der übrigens bequemer ohne Isolirung des Cyanbenzylmercaptans (Thiophthalimidins) direct aus dem *o*-Cyanbenzylchlorid durch länger dauernde Berührung mit über-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2478.

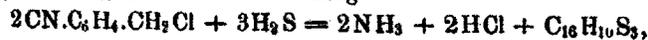
schüssigem alkoholischem Kaliumsulfhydrat erhalten werden kann, entsteht aus Cyanbenzylmercaptan (Thiophthalimidin) nach der Gleichung



Der Mechanismus dieser Umsetzung sowie die Constitution des Körpers $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_2$ blieb noch unbekannt.

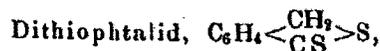
Wir haben uns bemüht, diese Lücke auszufüllen, und sind zu folgendem Resultat gelangt.

Wenn bei der Einwirkung von nur 1 Molekül Kaliumsulfhydrat auf *o*-Cyanbenzylchlorid das entsprechende Mercaptan, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$, dagegen durch Kaliumsulfhydrat bei längerer Reaktionsdauer der Körper $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_2$ nach der Gleichung

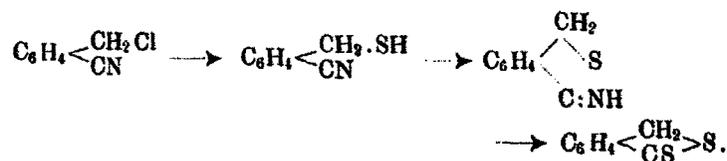


entsteht, so durfte man erwarten, nach kürzerer Einwirkung von überschüssigem Kaliumsulfhydrat ein Zwischenproduct fassen zu können.

In der That erhielten wir ein solches und zwar von der Formel $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}_2$, welches im Hinblick auf seine Entstehung aus dem *o*-Cyanbenzylchlorid resp. *o*-Cyanbenzylmercaptan als



aufzufassen ist:



Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man wie folgt:

Man löst 6 g *o*-Cyanbenzylchlorid in ca. 27 ccm 95-procentigem Alkohol, fügt 48 ccm 3.2-fach normales, alkoholisches Kaliumsulfhydrat hinzu und lässt die Mischung in einem lose verstopften Kolben 1 Stunde lang in Eiswasser stehen. Die hierbei johannisbeerroth gewordene, stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wird nun allmählich so lange mit Wasser versetzt, als sich die eintretende milchige Trübung beim Umschwenken noch zu Krystallnadelchen verdichtet. Diese saugt man auf dem Filter, dann auf Thon ab und krystallisirt sie aus siedendem Ligoïn unter Zusatz von Thierkohle um. Dabei resultiren farblose oder schwach röthliche, flache Blättchen vom Schmp. 68°.

Die Analysen der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben:

- I. 0.1736 g Subst.: 0.3737 g CO_2 , 0.0645 g H_2O .
 II. 0.1928 g Subst.: 0.4077 g CO_2 , 0.0694 g H_2O .
 III. 0.1861 g Subst.: 0.5253 g BaSO_4 .
 $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}_2$. Ber. C 57.83, H 3.61, S 38.55.
 Gef. » 58.74, 57.67, » 4.14, 4.00, » 38.77.

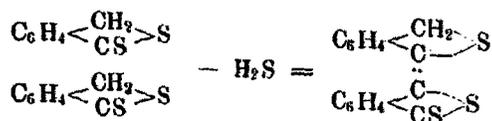
Das Dithiophthalid röthet sich beim Aufbewahren, löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, giebt mit warmer, verdünnter Kalilauge eine rothbraune Lösung, die beim weiteren Erhitzen schwärzlichbraun wird und eine schwarze, pulverige Fällung abscheidet.

Dass das Dithiophthalid thatsächlich ein Zwischenproduct bei der Bildung der gefärbten Verbindung $C_{16}H_{10}S_3$ ist, folgt aus der Beobachtung, dass es in letztere übergeht, wenn man seine Lösung in alkoholischem Kaliumsulfhydrat über Nacht stehen lässt: im Verlauf dieser Zeit hat sich die anfänglich nur schwach röthliche Flüssigkeit tief roth gefärbt und in einen Brei der cantharidengrün glänzenden Nadelchen von $C_{16}H_{10}S_3$ verwandelt.

Die Bildung der Letzteren ist also erfolgt nach der Gleichung



Der Austritt von 1 Molekül Schwefelwasserstoff aus 2 Molekülen Dithiophthalid lässt sich wie folgt formuliren:

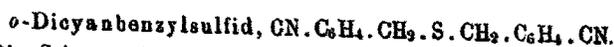


Mit dieser Constitutionsformel der Verbindung $C_{16}H_{10}S_3$ harmoniren durchaus die im Nachstehenden beschriebenen Umsetzungen.

Oxydation des Körpers $C_{16}H_{10}S_3$.

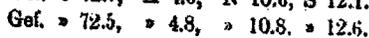
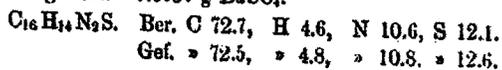
Bezüglich der *Darstellung* dieser Verbindung direct aus dem *o*-Cyanbenzylchlorid sei vorausgeschickt, dass man 12 g Chlorid in einem Kolben mit 128 ccm 2.5-fach normaler alkoholischer Kalilauge, die zuvor mit Schwefelwasserstoff völlig¹⁾ gesättigt ist, übergiesst; beim Umschütteln tritt unter freiwilliger, ziemlich beträchtlicher Erwärmung Lösung ein, aus der sich bald Chlorkalium abscheidet. Nachdem das Ganze im offenen Kolben über Nacht gestanden hat,

¹⁾ Als gelegentlich eine nicht genügend mit Schwefelwasserstoff abgesättigte, also Kaliumsulfid enthaltende Lauge zur Verwendung gekommen war, verwandelte sich die Lösung des *o*-Cyanbenzylchlorids in einen Krystallbrei von



Die Substanz krystallisirt aus Alkohol in farblosen Schuppen vom Schmelzpunkt 111°.

- I. 0.1792 g Sbst.: 0.4766 g CO_2 , 0.0773 g H_2O .
 II. 0.1783 g Sbst.: 16.6 ccm N (17.5°, 759.5 mm).
 III. 0.1835 g Sbst.: 0.1687 g $BaSO_4$.



wird der cantharidengrüne Krystallbrei von der rothen Mutterlauge abgesogen, zunächst mit Alkohol und, wenn dieser farblos abläuft, zur Entfernung des Chlorkaliums mit heissem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 9—10 g $C_{16}H_{10}S_3$, d. h. 76—85 pCt. der Theorie.

Zur *Oxydation* wurde die Substanz $C_{16}H_{10}S_3$ (12 g) fein pulverisiert und allmählich in 200 cem verdünnte Salpetersäure ($d = 1.16$), die in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben auf dem Wasserbade stand und durch eine Turbine bewegt wurde, eingetragen, wobei reichlich nitröse Gase entwichen. Nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade filtrirt man von der ungelösten, dunklen, pulverigen Masse (ca. 7 g) ab und wäscht sie mit heissem Wasser, dann zur Entfernung harziger Beimengungen mit heissem Alkohol aus und trocknet den dabei verbliebenen, immer noch dunklen, pulverigen Rückstand (A). Die salpetersaure Mutterlauge liefert beim Eindampfen Schwefelsäure und Phtalsäure. Der Rückstand (A) lässt sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol oder Aethylbenzoat reinigen und bildet dann grünlich gelbe, lange Nadeln (ca. 4 g) vom Schmp. $332-333^\circ$ (uncorr.).

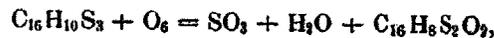
Sie lösen sich kaum in Alkohol, spurenweise in heissem Aceton, etwas besser in heissem Chloroform, Amylalkohol, siedendem Essigsäureanhydrid und Eisessig, reichlicher in kochendem Nitrobenzol und Aethylbenzoat, und sublimiren in orangegelben, langen Nadeln.

Ihre Analyse ergab:

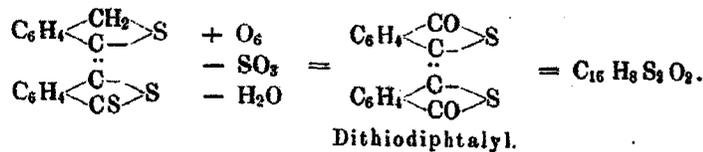
- I. 0.1787 g Sbst.: 0.4226 g CO_2 , 0.0474 g H_2O .
- II. 0.1914 g Sbst.: 0.4524 g CO_2 , 0.0503 g H_2O .
- III. 0.1593 g Sbst.: 0.3790 g CO_2 , 0.0445 g H_2O .
- IV. 0.2041 g Sbst.: 0.3310 g $BaSO_4$.
- V. 0.1975 g Sbst.: 0.3010 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_8S_2O_2$. Ber. C 64.87, H 2.70, S 21.62.
Gef. „ 64.5, 64.46, 64.89, „ 2.95, 2.92, 3.1, „ 22.27, 20.94.

Die Entstehung der neuen Verbindung aus dem Körper $C_{16}H_{10}S_3$:



ist unter Zugrundelegung der oben gegebenen Constitutionsformel leicht zu verstehen:



Auch die Umbildungen, die der Körper erfährt, lassen seine Auffassung als Dithiodiphtalyl berechtigt erscheinen.

1. Verhalten des Dithiodiphtalyls gegen Alkali.

Als Dilacton löst sich die Substanz nicht in kalter Alkalilauge, wohl aber beim Kochen in alkoholischem Kali oder Natriummethylatlösung auf. Die gelbe Lösung hinterlässt beim Verjagen des Alkohols einen Rückstand, der sich in Wasser löst und alsdann auf Zusatz von Salzsäure eine gelblich-weiße, amorphe, beim Erwärmen zu einem Gerinnsel zusammengehende Fällung giebt; diese wird leicht von Ammoniak mit gelber Farbe aufgenommen, geht dagegen durch Kochen mit Eisessig in die ammoniakunlöslichen, gelben Nadeln des Körpers $C_{16}H_8S_2O_2$ zurück, dürfte also die dem Lacton entsprechende Oxyssäure darstellen. Die Rückverwandlung in das Ausgangsmaterial findet auch bereits statt, wenn man die alkoholisch-alkalische Lösung freiwillig an der Luft verdunsten und längere Zeit stehen lässt.

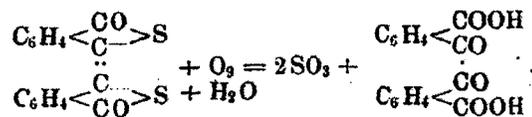
2. Oxydation des Dithiodiphtalyls.

Man trägt 1 g Dithiodiphtalyl, $C_{16}H_8S_2O_2$, in 10 ccm entröthete rauchende Salpetersäure ($d = 1.5$) unter Eiskühlung allmählich ein. Die entstandene kirschrothe Lösung wird aus dem Eis genommen, wobei sie sich freiwillig erwärmt und ihre Färbung in gelbroth umschlägt. Giesst man die Lösung jetzt auf Eisstücke, so fällt ein gelbliches Gerinnsel aus, das man abwäscht und mit verdünntem kochendem Ammoniak löst; die gelbe Lösung wird mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und heiss mit Salzsäure übersättigt, worauf sich bald farblose Nadelchen abscheiden. Die Krystalle schmelzen bei $271-273^\circ$ unter Schäumen zu einer klaren Flüssigkeit, enthalten weder Schwefel noch Stickstoff, lösen sich leicht in Ammoniak, fixem und kohlensaurem Alkali und besitzen die Formel $C_{16}H_{10}O_6$:

0.1575 g Sbst.: 0.3701 g CO_2 , 0.0534 H_2O .

$C_{16}H_{10}O_6$. Ber. C 64.43, H 3.36.
Gef. » 64.09, » 3.77.

Hiernach liegt offenbar Diphtalylsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H = C_{16}H_{10}O_6$, vor, die nach Graebe und Juillard bei $270-272^\circ$ schmilzt; zur Bestätigung dieser Annahme wurde das Silbersalz mittels Jodäthyls in den Aethylester verwandelt, der gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt $153-154^\circ$ darstellte, also mit dem erwarteten Ester übereinstimmt, welcher nach den genannten Autoren in citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt $154-155^\circ$ anschiesst. Die Bildung der Diphtalylsäure hat sich wie folgt vollzogen:



3. *Methylierung des Dithiodiphtalyls.*

Wenn wie oben (unter 1) angenommen, bei der Auflösung des Dithiodiphtalyls in Alkali eine Sprengung der Lactonbindungen stattfindet, so durfte man erwarten, der dabei entstandenen Oxysäure, die sich als sehr instabil erwiesen hatte, wenigstens in Form eines Esters habhaft zu werden.

Zu dem Ende verfahren wir folgendermaassen:

1 g Dithiodiphtalyl wurde mit einer Lösung von 0.6 g Natrium in 25 ccm Holzgeist am Rückflusskühler gekocht, wobei nach wenigen Minuten eine klare, bräunlichgelbe Lösung entstanden war. Nun fügte man allmählich 5–6 g Jodmethyl hinzu und kochte $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Dabei schieden sich gelbe Krystalle (1 g) ab; sie wurden nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgesogen. Das Product löst sich schwer in heissem Alkohol und Holzgeist, besser in heissem Eisessig, leicht in Chloroform und schiebt aus seinen Lösungen in gelben Rhomben oder sechseitigen Tafeln vom Schmp. 160–161° an und besitzt die Formel $C_{16}H_{20}S_2O_4$:

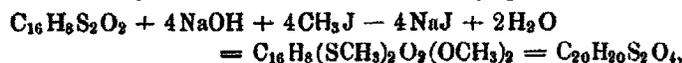
I. 0.1529 g Sbst.: 0.3445 g CO_2 , 0.0737 g H_2O .

II. 0.2279 g Sbst.: 0.2754 g $BaSO_4$.

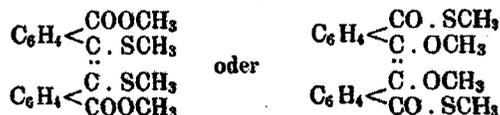
$C_{16}H_{20}S_2O_4$. Ber. C 61.86, H 5.15, S 16.49.

Gef. » 61.45, » 5.35, » 16.62¹⁾.

Der Methylester hat sich demnach wie folgt gebildet:



sodass also für die neue Verbindung die Formel



zutrifft.

Reduction der Methylverbindung, $C_{16}H_8O_2(OCH_3)_2(SCH_3)_2$.

Durch Einwirkung siedender Jodwasserstoffsäure glaubten wir nicht nur die Methoxyl- und Methylmercapto-Gruppen abspalten, sondern auch gleichzeitig eine Reduction bis zur Dibenzyl-*o*-dicarbonsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H = C_{16}H_{14}O_4$, herbeiführen zu können.

¹⁾ Ebenso wenig wie in anderen Fällen, in denen es sich um Schwefelbestimmungen in Körpern mit $-SCH_3$ -Gruppen handelte (vgl. S. Gabriel, diese Berichte 22, 1154, Anm. 1), genügte es im vorliegenden Falle, die Substanz im Rohr mit rauchender Salpetersäure bei 200° zu oxydiren: die Substanz wurde vielmehr zunächst durch Eindampfen mit Salpetersäure in einer Platinschale oxydirt, die Lösung verdunstet und der Rückstand mit Soda und Kaliumchlorat verschmolzen.

Es wurde deshalb 1 g Methylproduct mit 0.5 g rothem Phosphor und 8 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° im Kölbchen mit angeschmolzenem Steigrohr 1 Stunde lang gekocht; der Körper verwandelte sich dabei unter Entwicklung von Jodmethyl und Methylmercaptan zunächst in ein braunes Oel, das während des Kochens allmählich wieder zu krystallinischen Brocken erstarrte und schliesslich ein gelbliches Krystallpulver darstellte. Nach Zusatz von Wasser wurde filtrirt; das auf dem Filter verbliebene Gemenge (M) des neuen Körpers mit rothem Phosphor giebt ersteren an siedenden Alkohol (8 ccm) ab. Die heiss filtrirte, alkoholische Lösung wird mit siedendem Wasser bis zur eben noch verschwindenden Fällung versetzt, worauf beim Erkalten wasserklare, schief abgeschnittene Prismen oder Rhomben anschliessen. Diese lösen sich leicht in Ammoniak und Alkali, werden durch Säuren wieder ausgefällt, erweichen um 200°, schmelzen zwischen 228—229° zu einer klaren Flüssigkeit und sind schwefelfrei.

Die Substanz konnte ihrem Schmelzpunkt nach die erwartete Dibenzylidicarbonsäure, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}]_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$, sein; allein die Analyse zeigte, dass eine wasserstoffärmere Säure, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (A), vorlag, die sich ausserdem nicht als zweibasisch, sondern als einbasisch erwies.

I. 0.1538 g Sbst.: 0.4025 g CO_2 , 0.0515 g H_2O .

II. 0.1590 g Sbst.: 0.4180 g CO_2 , 0.0560 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 71.16, H 5.19.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 72.18, H 3.76.

Gef. » 71.39, 71.70, » 3.72, 3.91.

Das Silbersalz, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{AgO}_4$, wird als weisse, sich zusammenballende Fällung erhalten, wenn man die Säure in Ammoniak löst, den Ueberschuss desselben durch Kochen verjagt und dann Silbernitrat hinzufügt:

0.2135 g Sbst.: 0.0620 g Ag.

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{AgO}_4$. Ber. Ag 28.95. Gef. Ag 29.04.

Während bei der eben beschriebenen Aufarbeitung des Reductionsproductes demnach eine einbasische Säure, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$, resultirt, gewinnt man ein anderes Product, wenn man das oben erwähnte Gemenge (M) wie folgt behandelt.

Es wurde das den rothen Phosphor noch enthaltende Gemenge (M) nach völligem Auswaschen einige Stunden bei etwa 130—150° getrocknet, dann mit viel Eisessig ausgekocht und dieser heiss filtrirt; die Filtrate schieden beim Erkalten schneeweisse Nadelchen (B) ab, welche zwar mit der Säure (A) isomer sind:

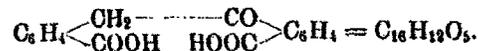
0.1822 g Sbst.: 0.4808 g CO_2 , 0.0665 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 72.18, H 3.76.

Gef. » 71.97, » 4.03,

dagegen keine Säure darstellen, d. h. in kaltem Ammoniak sich nicht lösen; sie beginnen beim Erhitzen im Capillarrohr in den feineren Partien oberhalb 200° zu sintern und schmelzen völlig erst gegen 255—257° zusammen.

Dass diese beiden Isomeren (A) und (B) in nächster Beziehung zu einander stehen, erweisen folgende Beobachtungen an einer Säure, die um 1 Mol. Wasser reicher ist, als die beiden vorliegenden Verbindungen, d. i. die von J. Ephraim¹⁾ dargestellte Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure:



Der genannte Autor giebt den Schmelzpunkt dieser zweibasischen Säure zu 238—239° an; wir haben aber gefunden, dass die Säure viel früher zerfällt, und dass der beobachtete Schmelzpunkt sich auf ihre Zersetzungsproducte bezieht.

Beim langsamen Erhitzen beginnt die Säure nämlich schon unterhalb 180° an den Wandungen zu sintern, die geschmolzenen Antheile erstarren aber wieder krystallinisch beim weiteren Erhitzen, dann beginnt die Sinterung von Neuem oberhalb 210°, schliesslich schmilzt die Substanz gegen 230° zu einer gelben Flüssigkeit, in welcher Kryställchen schwimmen, die erst gegen 240° völlig verschwinden.

Taucht man andererseits die Säure mit einem Capillarrohr in ein auf 210° vorgewärmtes Bad, so verflüssigt sie sich und schäumt dabei unter Wasserabspaltung lebhaft auf, um dann bei der gleichen Temperatur wieder krystallinisch zu erstarren.

Um die beim Erhitzen entstandenen Producte zu isoliren, wurde eine Portion Desoxybenzoïndicarbonsäure bis zur Beendigung des Aufschäumens auf 240° erhitzt, dann die erkaltete und wiedererstarrete Schmelze fein pulverisirt und mit kalter Sodalösung verrieben, wobei ein kleiner Theil (D) als weisses Pulver ungelöst hinterblieb; die davon abfiltrirte Sodalösung lieferte auf Zusatz von Salzsäure eine Fällung (C), welche sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol im Aussehen, Schmelzpunkt (226—228°; oberhalb 200° sintern) und durch das Silbersalz (0.0401 g Sbst.: 0.0116 g Ag; ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{AgO}_4$: 28.95, gef. 28.93) als durchaus identisch erwies mit der oben erwähnten Säure (A).

Der Ammoniak unlösliche Antheil (D) endlich stellte nach dem Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol feine Nadelchen dar, die von ca. 240° an sinterten, bei 255—257° schmolzen, also mit der Substanz (B) übereinstimmten.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2820.

Andererseits gelang auch die Umwandlung im umgekehrten Sinne: sowohl die einbasische Säure (A) wie der indifferente Körper (B) geben, wenn man sie mit überschüssiger Kalilauge kocht, eindampft und den Rückstand mit Wasser aufnimmt, eine Lösung, aus der durch Salzsäure eine Säure mit allen Eigenschaften der Desoxybenzoindicarbonsäure, $C_{16}H_{12}O_5$, ausfällt.

Ein derartig aus der indifferenten Substanz (B), $C_{16}H_{10}O_4$, bereitetes Präparat ergab z. B.:

0.1423 g Sbst.: 0.3505 g CO_2 , 0.0592 g H_2O .

$C_{16}H_{12}O_5$. Ber. C 67.60, H 4.22.

Gef. » 67.18, » 4.62.

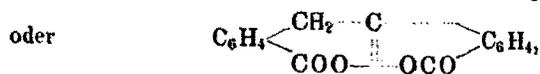
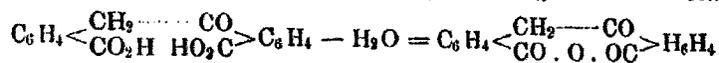
Das daraus hergestellte Silbersalz entsprach der Formel $C_{16}H_{10}Ag_2O_5$:

0.4398 g Sbst.: 0.1898 g Ag.

$C_{16}H_{10}Ag_2O_5$. Ber. Ag 43.37. Gef. Ag 43.15.

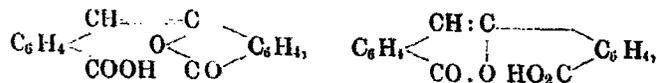
Bezüglich der Constitution der beiden Isomeren $C_{16}H_{10}O_4$, welche aus Desoxybenzoindicarbonsäure durch Wasserabspaltung [resp. aus dem Tetramethylproduct $C_{16}H_8(SCH_3)_2O_2(OCH_2)_2$] entstehen, ergibt sich:

1. Die indifferente Substanz (B = D), $C_{16}H_{10}O_4$, ist zu formuliren:



d. i. das innere Anhydrid oder das Dilacton der *o*-Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure, offenbar identisch mit der Verbindung, die J. Ephraïm¹⁾ erhalten hat, als er letztere zu esterificiren versuchte.

2. Die einbasische Säure (A = C), $C_{16}H_{10}O_4$, ist angesichts ihres leichten Ueberganges in die Dicarbonsäure als eine Lactonsäure,



Benzalptalid-*o*-carbonsäure oder Isocumarin-*o*-benzoësäure zu formuliren.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2823.

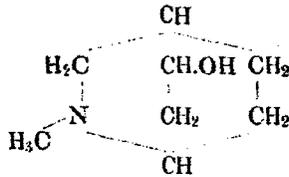
449. Richard Willstätter und Wilhelm Müller:
Ueber die Constitution des Egonins.

(XII.) Mittheilung über »Ketone der Tropicgruppe«.)

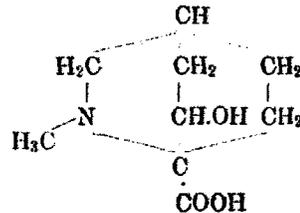
(Aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 25. October.)

Zwischen Egonin und den Tropicbasen besteht ein naher Zusammenhang: dies geht hervor aus der Bildung von Tropicin beim Erhitzen von Anhydroegonin mit concentrirter Salzsäure auf 280° nach A. Einhorn¹⁾ und ferner aus der von C. Liebermann²⁾ ausgeführten Oxydation des Egonins mit Chromsäure zu Tropicinsäure. Dennoch sollte zu Folge der Structurauffassung für Tropicin und Egonin, welche vor einigen Jahren zu allgemeiner Geltung gelangt war, das Egonin kein eigentliches Tropicderivat sein, nämlich eine Carbonsäure nicht des Tropicins, sondern des Isotropins, d. i. einer durch den Ort des alkoholischen Hydroxyls vom Tropicin sich unterscheidenden Base. Zwar hatte G. Merling³⁾ zwei verschiedene Formeln des Tropicins in Erwägung gezogen und auch A. Einhorn und Y. Tahara⁴⁾ zwei Egoninformeln, die in der Stellung der Hydroxylgruppe differirten: Allein, was das Tropicin betrifft, entschied sich Merling für die Annahme des Hydroxyls in Parastellung zum Stickstoff auf Grund der ähnlichen physiologischen Wirkung von Atropin und vom Mandelsäurederivat des *N*-Methyltriacetonalkamins (nach E. Fischer⁵⁾), Einhorn gab hingegen beim Egonin der β -Stellung des Hydroxyls zum Stickstoff den Vorzug, um diese Verbindung, welche nach den üblichen Methoden kein Lacton liefert, nicht als eine γ -Oxysäure ansprechen zu müssen.



Tropicin nach Merling.



Egonin nach Einhorn und Tahara.

Die wichtige Untersuchung von Einhorn und Tahara »Ueber die Constitution des Anhydroegonins« lehrte den Abbau dieses Co-

¹⁾ Die früheren elf Mittheilungen: diese Berichte 29, 393, 936, 1575, 1636, 2216, 2228; 30, 731, 2679; 31, 1202, 1587, 1672.

²⁾ Diese Berichte 23, 1338.

³⁾ Diese Berichte 23, 2518 und 24, 606.

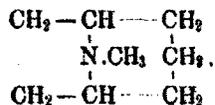
⁴⁾ Diese Berichte 24, 3113.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 324, pag. 333.

⁶⁾ Diese Berichte 16, 1604.

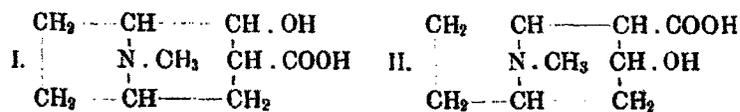
cainospaltungsproductes zur *p*-Toluylsäure kennen: aber die hieraus gezogenen theoretischen Folgerungen hinsichtlich der Stellung der Substituenten im Ecgonin lassen sich heute nicht mehr aufrecht halten, nachdem ihre notwendige Voraussetzung, nämlich die Annahme des Hydrobenzolringes im Ecgonin selbst und in seinem Abbauprodukt, der sog. *p*-Methylendihydrobenzoesäure, widerlegt worden ist ¹⁾.

Ecgonin ist eine Alkoholcarbonsäure des Hydrotropidins oder Tropans:



Durch die Ueberführung der nicht allein aus Tropin, sondern auch aus Ecgonin gewonnenen Tropinsäure in normale Pimelinsäure und durch den stufenweisen, glatten Abbau von Ecgonin zum Suberon ²⁾ hat der Eine von uns vor Kurzem den Nachweis geführt, dass dieses Alkaloïd ein durch Verkettung von *N*-Methylpiperidin und *N*-Methylpyrrolidin gebildetes Ringsystem enthält, dessen Peripherie der Kohlenstoffsiebenring darstellt. Während indessen für die Alkine Tropin und *w*-Tropin der Ort des Hydroxyls eindeutig festgestellt ist, fehlt es beim Ecgonin an einer sicheren Bestimmung der relativen Stellung von Hydroxyl und Carboxyl und an der Ermittlung des Orts dieser Substituenten im Tropankern; wir haben uns deshalb bemüht, unsere Kenntniss von dem Spaltungsproduct des Cocaïns in dieser Hinsicht zu ergänzen.

Von vornherein zeigt die ziemlich glatte Bildung von Tropinsäure, einer $\alpha_1\omega_2$ -Carbonessigsäure des *N*-Methylpyrrolidins, bei der Oxydation von Ecgonin mittels Chromsäure, dass die beiden Substituenten dem Piperidinsegmente ($\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$) des Tropans angehören, sodass eine der beiden folgenden Structurformeln des Ecgonins zwar keineswegs ausschliesslich in Betracht kommt, aber a priori eine gewisse Wahrscheinlichkeit beansprucht ³⁾:



Auf einen einfachen Weg zur Lösung dieser Frage scheint eine Arbeit der älteren Cocaïnliteratur hinzuweisen: Calmels und Gossin ⁴⁾ geben an, dass bei der Destillation des Baryumsalzes von Ecgonin

¹⁾ cfr. R. Willstätter, diese Berichte 31, 1534.

²⁾ R. Willstätter, diese Berichte 31, 2498.

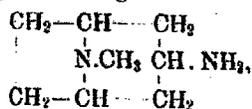
³⁾ cfr. R. Willstätter, diese Berichte 31, 1540.

⁴⁾ Compt. rend. 100, 1143.

eine flüssige Base vom Sdp. 210–230° und der Zusammensetzung $C_8H_{15}NO$ entstehe, ein Isomeres des Tropins, das als Isotropin bezeichnet wurde.

Wenn nun schon die weitere Angabe derselben Autoren, dass dieses Isotropin bei der Destillation mit Baryt ein stickstoffreies Oel und Aethylamin¹⁾ liefere, Argwohn erregte, so fand dieser volle Bestätigung bei der Wiederholung der Versuche; wir vermochten wenigstens weder beim trocknen Destilliren von Egonin noch bei der Destillation mit Erdalkalien das Isotropin zu finden, vielmehr beobachteten wir ganz tiefgreifende Zersetzungen des Egonins.

Mit besserem Erfolg gingen wir behufs Eliminirung der Carboxylgruppe aus von der Carbonsäure des Tropans, vom Hydroecgonidin, ($C_8H_{15}NO_2$), welches der Eine von uns durch Reduction von Anhydroecgonin dargestellt hat²⁾. Es gelingt leicht, in dieser Substanz das Carboxyl durch die Amidogruppe zu ersetzen, und zwar sowohl nach der Methode von A. W. Hofmann durch Einwirkung von unterbromigsaurem Alkali auf das Amid des Hydroecgonidins, als auch nach der neuen Methode von Th. Curtius³⁾ auf dem Wege über das Hydrazid, Azid und den Harnstoff: mittels beider Verfahren erhielten wir dieselbe zweisäurige Base von der Zusammensetzung $C_8H_{15}N_2$, die wir als »Isotrotylamin« bezeichnen wollen zum Unterschiede von den beiden isomeren Diaminen, den Trotylaminen, welche wir vor Kurzem durch Reduction des Trotynonoxims gewonnen haben⁴⁾. Unsere Untersuchung über die Trotylamine war eine für die vorliegende Arbeit erforderliche Vorstudie: sie hat ergeben, dass sich das Trotynon durch Reduction des Oxims mit Natrium in alkoholischer und mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung in zwei, den Alkoholen Trotyl und ψ -Trotyl entsprechende, geometrisch isomere Amidverbindungen von folgender Constitution:



überführen lässt, von denen die eine, alkalilabile, durch Kochen mit Natriumamylatlösung in die zweite, stabile, umgewandelt wird.

Das neue, in reinem und einheitlichem Zustand erhaltene Isotrotylamin unterscheidet sich durch seine Krystallisationsfähigkeit (Schmp. 8.5°), durch den um 5–7° niedrigeren Siedepunkt (206–207°) und durch die charakteristischen Merkmale seiner Derivate, namentlich des Chlorhydrats und der Verbindung mit Phenylsenfö, deutlich

¹⁾ Vergl. hingegen C. E. Merck, diese Berichte 19, 3002.

²⁾ R. Willstätter, diese Berichte 30, 702.

³⁾ Diese Berichte 27, 778.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 1202.

von den Tryptaminen. Auch kann das auf den beiden Wegen, in alkalischer und saurer Lösung, dargestellte Isotryptamin nicht durch andauernde Behandlung mit siedender Natriumamylatlösung in ein Isomeres umgelagert werden, es ist alkalistabil.

Leider gelang es uns nicht, das Isotryptamin durch Einwirkung von salpetriger Säure in das entsprechende Isotropin überzuführen: es wurde hingegen bei dieser Behandlung des übrigen recht schwer zugänglichen Diamins die Bildung von Tryptidin beobachtet.

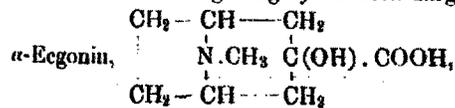
Es ergibt sich jedenfalls aus der Verschiedenheit des Isotryptamins von den Tryptaminen mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass in dem ersteren die Amidogruppe nicht denselben Ort einnimmt wie in den Reductionsproducten von Tropinonoxim, dass folglich das Carboxyl im Hydroecgonidin und Ecgonin an ein anderes Kohlenstoffatom des Tropaankernes gebunden ist als das Hydroxyl des Tropins.

Um ferner die Stellung des Hydroxyls im Ecgonin zu ermitteln, haben wir in den letzten Jahren eine grosse Reihe von Oxydationsversuchen ausgeführt; dabei ist es uns, indem wir auf die Isolirung einer Ketonensäure oder eines Ketonensäureesters verzichteten, gelungen, das Ecgonin durch gelinde Oxydation mit Chromsäure bei genau ermittelten Bedingungen unter Abspaltung von Kohlensäure in Tropinon, also in dasselbe Keton von der Formel $C_8H_{13}NO$, überzuführen, welches auch das erste Oxydationsproduct von Tropin und ψ -Tropin bildet.

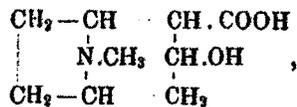
Bei der Einwirkung der theoretisch erforderlichen Menge Chromsäure in mässig concentrirter Lösung in der Kälte entstand nur eine minimale Menge Tropinon; wurde hingegen bei im Uebrigen unveränderten Versuchsbedingungen vor der Isolirung die schwefelsaure Reactionsflüssigkeit erhitzt, so stieg die Ausbeute an dem Keton sehr beträchtlich (auf 3—4 pCt. der Theorie). Hieraus geht deutlich hervor, dass das Product der ersten Einwirkung von Chromsäure eine Ketonensäure ist, die beim Erwärmen in mineral-saurer Lösung in Kohlensäure und das Keton $C_8H_{13}NO$ zerfällt. — Die beste Ausbeute an dem Amidoketon erhielten wir, wenn die Oxydation bei 60° in recht verdünnter Lösung mit dem Anderthalbfachen der theoretisch erforderlichen Menge der Chromsäure ausgeführt wurde, nämlich 10 pCt. der berechneten Menge. Natürlich bezieht sich diese Angabe auf die angewandte Quantität Ecgonin; durch besondere Versuche mit gleicher Anordnung haben wir uns indessen überzeugt, dass etwa die Hälfte des Ecgonins sich der Einwirkung des Oxydationsmittels entzieht und unverändert wieder gewonnen werden kann: folglich beträgt die Ausbeute an Tropinon, berechnet auf die Menge des angegriffenen Ecgonins, ungefähr 20 pCt. der Theorie.

Durch diese Bildung von Tropinon ist ein brauchbarer Weg gegeben für die Ueberführung von Cocain in sein Nebenalkaloid

Tropacocain sowie in Atropin. Insbesondere wird für die Constitutionsfrage durch diese Reaction bewiesen, dass das Hydroxyl im Ecgonin den gleichen Ort einnimmt wie im Tropin und ψ -Tropin. Was nun die verschiedenen Möglichkeiten der gegenseitigen Stellung von Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppe betrifft, so ist die α -Stellung ausgeschlossen nicht nur durch den Nachweis der intermediären Bildung einer Ketonsäure, sondern durch die Isomerie des Isotrotylamins und der Trotylamine und ausserdem durch die wesentlichen Unterschiede zwischen Ecgonin und dem α -Ecgonin, welches der Eine von uns aus Tropinon durch Blausäureanlagerung synthetisch dargestellt hat¹⁾:

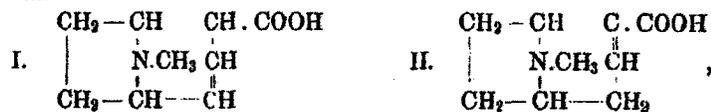


z. B. durch das grundverschiedene Verhalten der Jodmethylate beider Verbindungen. Gegen die Auffassung des Ecgonins als γ -Oxysäure spricht die Schwierigkeit, eine entsprechende Ketonsäure zu erhalten und vor Allem die leicht stattfindende Kohlensäureabspaltung bei dem in der ersten Phase der Einwirkung von Chromsäure gebildeten Oxydationsproducte. Dieses Verhalten steht nur im Einklang mit der allein noch übrig bleibenden Annahme der β -Stellung: das Ecgonin ist also eine β -Carbonsäure des Tropins²⁾ entsprechend nachstehender Constitutionsformel:



welche den bekannten Reactionen des Ecgonins, z. B. der Bildung von Tropinsäure, Rechnung trägt. Diese Formel des Ecgonins weist vier asymmetrische Kohlenstoffatome auf.

Hieraus ergeben sich nun für das Anhydroecgonin, welches leicht durch Wasserabspaltung aus Ecgonin entsteht, zwei mögliche Structurformeln:



¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 29, 2216.

²⁾ Eine Carbonsäure des Tropins oder ψ -Tropins; ohne die Configurationsverhältnisse hier zu erörtern, wollen wir erwähnen, dass das Ecgonin in eistransisomeren Formen möglich ist und dass wir versuchen wollen, ein racemisches Ecgonin darzustellen und in dieser Richtung zu untersuchen. Vielleicht liegt Cistransisomerie vor bei *l*-Ecgonin und Rechts-Ecgonin, welches nach A. Einhorn und A. Marquardt (diese Berichte 23, 470) aus ersterem durch Erhitzen mit Kalilauge entsteht.

von welchen wir der mit I. bezeichneten Formel, mit der Doppelbindung in Δ^2 , den Vorzug geben.

Nach der einen der beiden Formeln (II.) enthielte das Anhydroecgonin zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, nach der anderen (I.) noch ein drittes, durch dessen Vorhandensein die optische Activität des Anhydroecgonins sich am besten erklären lässt. Als ausschlaggebend für die Anhydroecgoninformel I. betrachten wir die Jodmethylabsplaltung, durch welche die bei 32° schmelzende δ -Cycloheptatriëncarbonsäure¹⁾ entsteht, auf Grund folgender Ueberlegung.

Diese Säure geht nach einer Untersuchung von A. Einhorn und R. Willstätter²⁾ bei der Einwirkung von alkoholischem Kali, welche allgemein Wanderung der Doppelbindung gegen das Carboxyl hin bewirkt, successive in das bei 55° schmelzende und in das flüssige Isomere über. Mithin kann die Spaltungssäure des Anhydroecgonins (wie auch immer der Ort der Doppelbindungen in den verschiedenen Cycloheptatriëncarbonsäuren anzunehmen sein mag³⁾) keine Δ^1 -Doppelbindung enthalten, und die nämliche Folgerung darf auf das Anhydroecgonin selbst übertragen werden.

Am Schlusse der theoretischen Erörterung möge noch erwähnt werden, dass wir das Tropinon aus *l*-Ecgonin bezüglich seines optischen Verhaltens bis jetzt noch nicht untersucht haben. Nach C. Liebermann⁴⁾ ist es rechtsdrehende Tropinsäure, welche als Endproduct der Oxydation mit Chromsäure aus *l*-Ecgonin und *d*-Ecgonin entsteht; es verdient deshalb Interesse und soll demnächst geprüft werden, ob das bei dem nämlichen Oxydationsprocess isolirte Keton optisch activ ist oder nicht.

Experimenteller Theil.

Hydroecgonidinamid, $C_8H_{14}N.CO.NH_2$.

Hydroecgonidinäthylester wird in Portionen von 5 g mit je 20 g einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Methylalkohol etwa acht Stunden lang im Einschmelzrohr auf 140° erhitzt. Beim Eindampfen der Flüssigkeit hinterbleibt dann ein Oel, welches rasch krystallinisch erstarrt. Durch Abpressen auf Thon und Umkrystallisiren aus Essigester erhält man das Amid leicht in reinem Zustand in einer Ausbeute von über 40 pCt. der Theorie.

¹⁾ A. Einhorn und Y. Tahara, diese Berichte 26, 324; cfr. R. Willstätter, diese Berichte 31, 2493.

²⁾ Diese Berichte 27, 2823.

³⁾ Siehe E. Buchner, diese Berichte 31, 2242.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 611.

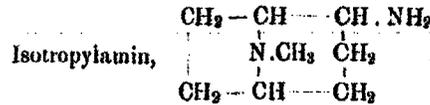
Die Substanz ist äusserst leicht löslich in Wasser, Alkohol, Holzgeist, Essigester, Aceton und Benzol, etwas schwerer in Aether; bei rascher Ausscheidung krystallisirt sie in Form eiblumenähnlicher Aggregate, bei langsamer Krystallisation in sechsseitigen langgestreckten Tafeln. Das Amid schmilzt bei 126—127° und ist im Kohlensäurestrom sublimirbar.

0.1688 g Sbst.: 0.3959 g CO₂, 0.1485 g H₂O.

0.1676 g Sbst.: 25.0 ccm N (16.5°, 720 mm).

C₉H₁₆ON₂. Ber. C 64.28, H 9.52, N 16.67.

Gef. » 63.97, » 9.78, » 16.42.



Den Ersatz des Carboxyls im Hydroecgonidin durch die Amidogruppe haben wir durch Einwirkung von unterbromigsurem Kalium auf das Amid nach der Reaction von A. W. Hofmann bewirkt, welche entsprechend folgender Gleichung verläuft:



und uns dabei der von Hoogewerff und van Dorp¹⁾ ausgearbeiteten Vorschrift bedient.

Zur concentrirten wässrigen Lösung von 10 g Hydroecgonidinamid fügt man eine kalte Lösung von Kaliumhypobromit, bereitet aus 14 g Kali, 200 g Wasser und 10 g Brom, und wärmt dann die Flüssigkeit etwa fünf Minuten lang auf dem Wasserbad an. Dann destillirt man die entstandene Base mit einem kräftigen Wasserdampfstrom ab, wobei es vortheilhaft ist, nach einigem Destilliren nochmals festes Aetzkali in die Reactionsflüssigkeit einzutragen. Die Base destillirt so langsam über, dass es erforderlich ist, etwa drei Liter des Destillates aufzufangen. Die wässrige Lösung des Diamins haben wir darauf mit Salzsäure neutralisirt, eingedampft und das zurückbleibende Chlorhydrat mit concentrirter Kalilauge zersetzt: nun wurde die als Oel abgeschiedene Base mit Aether aufgenommen und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels und Trocknen über Baryumoxyd unter gewöhnlichem Druck destillirt.

Das Isotrotylamin siedet constant und ohne Zersetzung zwischen 206° und 207° corr. (beobachteter Sdp. 203—204° bei 721.5 mm; Therm. bis 140° im Dampf) und geht als farbloses Oel über, dessen Geruch an Tropidin erinnert. Zum Unterschied von den Tropyloaminen aus Tropinonoxim ist die Base durch ihr Krystallisations-

¹⁾ Rec. trav. chim. 6, 373.

vermögen ausgezeichnet: sie erstarrt zu einem homogenen, strahligen Aggregat, dessen Schmelz- und Erstarrungs-Punkt bei 8.5° liegt.

0.1592 g Sbst.: 0.3987 g CO_2 , 0.1657 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$. Ber. C 68.57, H 11.43.

Gef. * 68.30, * 11.56.

Die Base ist mit Wasser mischbar; sie verwandelt sich an der Luft in ihr Carbat, welches in Krystallnadeln anschießt. In schwefelsaurer Lösung ist sie gegen Kaliumpermanganat beständig im Sinne der von Baeyer'schen Reaction. In den Fällungsreactionen und dem Verhalten gegen die üblichen Alkaloidreagentien lässt das Isotrotylamin keinen Unterschied von den Trotylaminen erkennen; charakteristisch ist unter den Fällungen nur das Quecksilberchlorid-doppelsalz, welches in warmem Wasser leicht löslich ist und sich in sechseckigen und gerundet neuneckigen Täfelchen ausscheidet.

Die Base reagirt mit Schwefelkohlenstoff; aber wir vermochten das Additionsproduct nicht in wohlkrystallisirtem Zustand zu erhalten; hingegen sollen einige für die Unterscheidung des Isotrotylamins von den genannten Isomeren wichtige Salze und die charakteristische Verbindung mit Phenylsenföls beschrieben werden.

Bei vierstündigem Erhitzen des Isotrotylamins mit concentrirter Natriumamylatlösung am Rückflusskühler blieb dasselbe völlig unverändert, während das Trotylamin durch die nämliche Behandlung in die geometrisch isomere Base umgelagert werden konnte; das wieder isolirte Isotrotylamin wurde durch die Ueberführung in sein Chlorhydrat, in das Platindoppelsalz und in die charakteristischen Zwillingskrystalle (Schmp. $138-139^{\circ}$) der Verbindung mit Phenylsenföls identificirt.

Salze des Isotrotylamins.

Das Chlorhydrat scheidet sich beim freiwilligen Eindunsten seiner Lösung in prächtig ausgebildeten, derben, völlig luftbeständigen, krystallwasserfreien, sechseckigen Tafeln aus, bei rascher Krystallisation aus concentrirter Lösung in sternförmigen Aggregaten, ähnlich den Schneekrystallen. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, aber immerhin etwas schwerer, als die an der Luft zerfließenden Chlorhydrate¹⁾ der früher beschriebenen Trotylamine; in siedendem Alkohol ist es schwer löslich, in kaltem fast unlöslich. Das salzsaure Isotrotylamin sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen; gegen 300° färbt es sich dunkel, ohne zu schmelzen.

0.0676 g Sbst.: 0.0902 g AgCl .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 33.33. Gef. Cl 33.01.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1209.

Das platinchlorwasserstoffsäure Isotrotylamin haben wir auf Zusatz von Platinchlorid zur sehr verdünnten, heissen Lösung der Base in krystallwasserfreien, hellorangefarbenen, büschelförmig gruppirten Prismen und in Täfelchen mit rautenförmlicher Begrenzung erhalten. Es ist in heissem Wasser ziemlich schwer, recht schwer in kaltem, leichter löslich in Salzsäure, unlöslich in Alkohol. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 261°.

0.2376 g Sbst.: 0.0844 g Pt.

0.1155 g Sbst.: 0.0410 g Pt.

$C_8H_{18}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 35.45. Gef. Pt 35.52, 35.50.

Das Golddoppelsalz¹⁾ ist im Wasser und Alkohol unlöslich und bildet einen canariengelben Niederschlag, der aus sehr feinen Blättchen besteht und sich aus heisser Salzsäure in langen, pleochromatischen Nadeln ausscheidet. Die Analysen verschiedener Fällungen und Krystallisationen des Salzes ergaben unter sich stark differirende Ziffern und stimmten nicht für die erwartete Zusammensetzung. (Gef. Au 50.32, 41.15, 45.70, 49.84, 51.40, ber. für $C_8H_{18}N_2 \cdot 2 AuCl_4H$: Au 48.05 pCt.)

Das Pikrat des Isotrotylamins ist in siedendem Wasser ziemlich leicht, sehr schwer in kaltem löslich und krystallisirt aus ziemlich verdünnten Lösungen in langen, glänzenden Prismen, welche bei 236—237° unter Zersetzung schmelzen.

0.1888 g Sbst.: 32.3 ccm N (20.5°, 721 mm).

$C_{20}H_{32}O_{14}N_8$. Ber. N 18.73. Gef. N 18.50.

Isotrotylphenylthioharnstoff, $CS(NH \cdot C_6H_5)(NH \cdot C_6H_{11}N)$.

Vereinigt man essigesterische Lösungen von Isotrotylamin und Phenylsenfö im molekularen Verhältniss und lässt das Lösungsmittel langsam verdunsten, so krystallisirt der Thioharnstoff in grossen, farblosen, glasglänzenden, schwalbenschwanzähnlichen Zwillingprismen aus, welche rhomben- und trapezförmige, Flächen zeigen. Die Substanz ist in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Aceton und Essigester schon in der Kälte spielend leicht, in Aether viel schwerer löslich und wird von Wasser fast garnicht aufgenommen. Für die Analyse wiederholt aus Alkohol und Essigester umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung scharf bei 138—139°.

¹⁾ Es soll hier nachträglich das zum Vergleich untersuchte goldchlorwasserstoffsäure Trotylamin beschrieben werden. Dasselbe bildet glänzende Prismen und Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten und bei 220—221° unter Zersetzung schmelzen; es ist in Wasser sehr schwer in der Kälte, ziemlich leicht in der Hitze löslich.

0.1426 g Sbst.: 0.0688 g Au.

$C_8H_{18}N_2Cl_2Au_2$. Ber. Au 48.05. Gef. Au 48.25.

0.1682 g Sbst.: 0.4034 g CO₂, 0.1175 g H₂O.

0.1211 g Sbst.: 0.1036 g BaSO₄.

C₁₅H₂₁N₃S¹⁾. Ber. C 65.45, H 7.63, S 11.64.

Gef. » 65.41, » 7.76, » 11.75.

Bildung von Tropidin aus Isotropyamin.

Durch Behandlung von Isotropyamin mit salpetriger Säure vermochten wir die entsprechende Alkoholbase, Isotropin, nicht zu gewinnen; wir beobachteten aber bei dieser Reaction die Bildung von Tropidin, welche bemerkenswerth ist, da sie bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet und bei einem weniger gewaltsamen Process, als es die Zersetzung von Anhydroecgonin in Tropidin und Kohlensäure nach dem Verfahren von A. Einhorn²⁾ ist.

Unter starker Kühlung versetzten wir die Lösung von 2 g Isotropyamin in 8 ccm concentrirter Salzsäure und 30 ccm Wasser mit einer Lösung von 2 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser, erwärmten nach mehrstündigem Stehen in der Kälte die Flüssigkeit im Wasserbad und wiederholten die Bearbeitung mit salpetriger Säure. Die in Freiheit gesetzte Base, welche in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat unbeständig war, zeigte keinen scharfen Siedepunkt, sondern beim Destilliren stieg die Temperatur von 160° allmählich bis gegen 200°. Obwohl also keine einheitliche Substanz vorlag, erhielten wir doch aus den verschiedenen Fractionen des Destillats Krystallisationen eines platinchlorwasserstoffsäuren Salzes, welches die von A. Ladenburg³⁾ beschriebenen, sehr charakteristischen, dimorphen Formen des Tropidinchloroplatinats und dessen Zusammensetzung zeigte und bei dem directen Vergleich mit dem Platindoppelsalz aus reinem Tropidin, abgesehen von dem etwas niedrigeren Zersetzungspunkt, keinen Unterschied erkennen liess. Das Salz war krystallwasserfrei und bildete hellorangefarbene Nadeln sowie viel dunklere, derbe, kurz-prismatische Krystalle.

¹⁾ Wir haben bei dieser Gelegenheit eine Angabe in unserer Arbeit: »Ueber Tropyamine« zu berichtigen. Der Wasserstoffgehalt des Tropyphenylthioharnstoffs ist dort (diese Berichte 31, 1211 u. 1213) irrthümlich angeführt 8.00 anstatt 7.64. Es mögen deshalb folgende Analysen des Tropyphenylthioharnstoffs nachgetragen werden:

0.0993 g Sbst.: 0.2378 g CO₂, 0.0679 g H₂O.

0.0858 g Sbst.: 0.2062 g CO₂, 0.0614 g H₂O.

C₁₅H₂₁N₃S. Ber. C 65.45, H 7.64.

Gef. » 65.31, 65.54, » 7.80, 7.95.

²⁾ Diese Berichte 23, 1338.

³⁾ Ann. d. Chem. 217, 120.

0.0644 g Sbst.: 0.0192 g Pt.

0.1042 g Sbst.: 0.0311 g Pt.

0.0747 g Sbst.: 0.0219 g Pt.

 $C_{16}H_{28}N_2Cl_2Pt$. Ber. Pt 29.73. Gef. Pt 29.81, 29.85, 29.32¹⁾.

Darstellung von Isotrotylammin nach der Methode von Curtius.

Die Ergebnisse bei der Reduction von Tropinonoxim machten es nicht unwahrscheinlich, dass ein Geometrisch-Isomeres des Isotrotylammins nach einem anderen Verfahren dargestellt werden könnte, dessen letzte Phase eine Spaltung in saurer Lösung ist: nämlich nach der Methode von Th. Curtius durch Oxydation des Hydroecgonidinhydrazids zum Azid, Umwandlung desselben in Diisotrotylharnstoff und Spaltung des Letzteren durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure. Wir haben indessen auf diese Weise das nämliche Isotrotylammin, wie nach der Methode von Hofmann, erhalten. Da die Darstellung der äusserst leicht löslichen Zwischenproducte in reinem, krystallisirtem Zustand Schwierigkeiten, aber wenig Interesse bot, haben wir auf deren genauere Untersuchung verzichtet und nur das Hydrazid in Form seines Pikrates analysirt.

5 g Hydroecgonidinäthylester wurden mit 2 g Hydrazinhydrat am Rückflusskühler im Wasserbad unter häufigem Umschütteln etwa sechs Stunden lang erwärmt; die anfangs nicht mischbaren Flüssigkeiten haben sich dann zu einem homogenen Syrup vereinigt, welcher keine Neigung zur Krystallisation zeigt.

Das Pikrat des Hydroecgonidinhydrazids, ($C_8H_{14}N_2 \cdot CON_2H_2 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$), aus diesem syrupösen Rohproduct dargestellt, ist in Wasser und Alkohol in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte sehr schwer löslich und lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten in Form langer, dünner, zu Büscheln vereinigter Nadeln, die bei 172° schmelzen.

0.1983 g Sbst.: 0.2858 g CO_2 , 0.0667 g H_2O .

0.1631 g Sbst.: 29.4 ccm N (18°, 720.75 mm).

0.2445 g Sbst.: 0.3239 g CO_2 , 0.0755 g H_2O . $C_{21}H_{23}N_9O_{15}$. Ber. C 39.31, H 3.59, N 19.66.

Gef. » 39.53, 39.31, » 3.74, 3.74, » 19.72.

Das aus 5 g Ester gewonnene rohe Hydrazid haben wir mit 120 g Wasser aufgenommen und unter Kühlung mit 2.8 g salpetrigsaurem Natrium unter Zusatz von 40 g 10-procentiger Schwefelsäure oxydirt. Nach zweistündigem Stehen erst in Eiswasser, dann bei Zimmertemperatur, wurde die nun neutral reagirende Flüssigkeit,

¹⁾ Für diese Analysen dienten Präparate aus verschiedenen Fractionen der destillirten Base.

welche das Hydroecgonidinazid enthielt, unter Rückfluss einige Stunden gekocht, wobei Gasentwicklung zu bemerken war. Durch Eindampfen der Flüssigkeit und Extraction mit Alkohol oder besser mit Chloroform haben wir darauf den Diisotropyharnstoff unrein in Form eines dickflüssigen Oeles isolirt; derselbe wurde zur Zerlegung in Base und Kohlensäure mit concentrirter Salzsäure vier Stunden lang im Einschmelzrohr auf 130° erhitzt.

Die nach dem Erkalten von einer geringen Menge ausgeschiedener Salmiakkrystalle abfiltrirte Lösung lieferte beim Eindampfen das wohlkrystallisirte Chlorhydrat des Isotropyamins. Das aus dem Salz in Freiheit gesetzte Diamin stimmte im Siedepunkt und in den Eigenschaften seiner Derivate völlig mit dem oben beschriebenen Isotropyamin überein.

Die Verbindung mit Phenylsenföi krystallisirte in Zwillingen von Schmp. 139°.

0.1129 g Sbst.: 15.7 ccm N (20°, 723 mm).

$C_{15}H_{21}N_2S$. Ber. N 15.27. Gef. N 15.12.

Das Platindoppelsalz liess ebenso wenig einen Unterschied erkennen, es war krystallwasserfrei und zeigte den berechneten Platingehalt.

0.2119 g Sbst.: 0.0745 g Pt.

$C_8H_{16}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 35.45. Gef. Pt 35.58.

Ueberführung von Ecgonin in Tropinon.

Die gelinde Oxydation des Ecgonins mit Chromsäure haben wir unter vielfach variirten Bedingungen untersucht: in concentrirten und in verdünnten Lösungen, bei Temperaturen zwischen 15° und 85°, mit der theoretisch erforderlichen Menge des Oxydationsmittels und mit Ueberschuss desselben, unter Anwendung des Sulfats oder des Esters von Ecgonin u. s. w. Die Reactionsflüssigkeit wurde entweder sofort nach Beendigung der Oxydation auf das Keton verarbeitet oder vor der Isolirung des Oxydationsproducts mit Mineralsäuren oder Alkalien erwärmt (zur Abspaltung von Kohlensäure). Als Ausgangsmaterial diente immer krystallwasserhaltiges (-Ecgonin¹⁾ von E. Merck in Darmstadt, ein schön krystallisirtes Präparat, von dessen völliger Reinheit wir uns eigens überzeugten.

Bei allen Versuchen ergab sich — bei stark differirenden Ausbeuten — qualitativ das nämliche Resultat: es entstand Tropinon, welches öfters durch Ueberführung in seine Dibenzalverbindung quantitativ bestimmt wurde.

¹⁾ Die Ausbeute an Tropinon ist deshalb im Folgenden auf $C_9H_{15}NO_3 \cdot H_2O$ berechnet.

Die Anwendung von Egoninester bot keine Vortheile, vielmehr liefert derselbe nur eine schlechte Ausbeute an Tropinon. — Die Oxydation mit Beckmann'scher Mischung, welche beim Tropin mit bestem Erfolg angewandt werden kann, ist beim Egonin nicht empfehlenswerth: sie verläuft sehr lebhaft unter starker Kohlensäureentbindung und lässt das von uns aufgesuchte Zwischenproduct nur in geringer Menge entstehen. — Von Interesse sind die nachfolgend beschriebenen drei Oxydationsversuche, die wir aus unserem experimentellen Material herausgreifen wollen.

1. Versuch. 10 g Egonin wurden in verdünnter Schwefelsäure (2.5 g Schwefelsäure, 50 g Wasser) gelöst, mit einer Lösung von 3.8 g Chromsäure und 5 g Schwefelsäure in 25 g Wasser versetzt und bei Zimmertemperatur 15 Stunden lang stehen gelassen. Die alsdann rein grün gefärbte Flüssigkeit haben wir unter Kühlung alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Ausbeute betrug ca. 0.05 g Tropinon.

2. Versuch. Die Oxydation wurde in genau der nämlichen Weise ausgeführt und nach deren Beendigung die Flüssigkeit etwa eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht. In diesem Fall belief sich die Ausbeute an dem Keton auf 0.25—0.3 g.

Diese beiden Versuche lassen deutlich erkennen, dass bei der vorsichtigsten Oxydation von Egonin nicht das Tropinon selbst entsteht, sondern eine Carbonsäure desselben, welche beim Erwärmen mit hydrolytischen Agentien leicht die Ketonspaltung erfährt.

3. Versuch. Zur Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute an Tropinon empfiehlt es sich, in warmer und verdünnter Lösung mit einem Ueberschuss des Oxydationsmittels zu arbeiten.

10 g Egonin werden in einer aus 2.5 g Schwefelsäure und 150 g Wasser bereiteten, verdünnten Schwefelsäure und 5 g (das Anderthalbfache der theoretisch erforderlichen Menge) Chromsäure mit 7.8 g Schwefelsäure in 75 g Wasser gelöst. Beide Flüssigkeiten werden auf 60° erwärmt, zusammengossen und durch Eintauchen in ein warmes Wasserbad mehrere Minuten lang auf dieser Temperatur erhalten. Dann beginnt die von schwacher Kohlensäureentbindung begleitete Oxydation, während welcher die Temperatur beinahe constant bleibt; sobald die Flüssigkeit zu erkalten anfängt, trägt man wieder durch Einstellen des Kolbens in heisses Wasser dafür Sorge, dass die Temperatur 60° bleibt und zwar so lange, bis die rein hellgrüne Farbe der Lösung die Beendigung der Oxydation anzeigt. (Unter diesen Bedingungen erfordert die Reaction ca. eine Stunde.) Nun wird die Flüssigkeit nach Zusatz von 2 g concentrirter Schwefelsäure eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht, nach dem Erkalten mit Aetzkali gesättigt und sechsmal ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit geschmolzenem Kali und Abdampfen des Aethers

bleibt das Tropinon in reinem, wohlkrystallisirtem Zustand zurück (0.6—0.7 g, d. i. 10 pCt. der Theorie).

Um uns darüber zu orientiren, welcher Antheil des Ecgonins sich bei den günstigsten Bedingungen dieser Oxydation (Versuch 3) der Einwirkung der Chromsäure entzieht, haben wir eine Portion von 10 g wie oben verarbeitet und nach dem einstündigen Kochen in schwefelsaurer Lösung das Chrom und die Schwefelsäure gemeinsam mit heisser, concentrirter Barytlösung ausgefällt. Die Flüssigkeit wurde mit Hilfe eines Pukall'schen Thonfilters abgesaugt, der Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht und aus dem Filtrat das Baryum quantitativ mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Verdampfen zur Trockne erhielten wir einen dunkelbraunen, syrupösen Rückstand, welcher Ecgonin neben Tropinsäure und anderen Oxydationsproducten enthielt. Durch Extraction mit absolutem Alkohol unter Ausschluss irgend welcher Feuchtigkeit, dann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist vermochten wir ca. 4.5 g ziemlich reines Ecgonin zurückzugewinnen. — Es wird also bei der beschriebenen Anordnung des Versuchs nur etwa die Hälfte des Ecgonins von dem Oxydationsmittel angegriffen und die Ausbeute an Tropinon beträgt daher, wenn man das unverändert wiedergewonnene Ausgangsmaterial in Abrechnung bringt, ungefähr 20 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Das aus Ecgonin bereitete Tropinon zeigte den Schmp. 42°, den Sdp. 220° (uncorr.), reducirte Silbernitrat beim Erwärmen in wässriger Lösung, gab ein öliges Phenylhydrazon und liess überhaupt bei directem Vergleich mit einem aus Tropin gewonnenen Präparat keinen Unterschied erkennen¹⁾. Zur sicheren Bestätigung der Identität haben wir auch einige charakteristische Derivate untersucht.

Das Jodmethylat bildete nach dem Umkrystallisiren aus Wasser kochsalzähnliche, hohlpiramidale, stark lichtbrechende Krystalle vom Schmp. 263° (unter Zers.); beim Erwärmen mit kohlen-saurem Natrium zeigte es die Spaltung in Dihydrobenzaldehyd und Dimethylamin.

Das Dibenzaltropinon schied sich aus alkoholischer Lösung in gelben Prismen aus, welche gleichzeitig mit einem aus Tropinon gewöhnlicher Herkunft bereiteten Präparat an demselben Thermometer den Schmp. 150—152° besaßen.

Platinchlorwasserstoffsäures Tropinon haben wir beim Eindampfen seiner Lösung in Form eines Syrups erhalten, der sich beim Reiben in ein feines, dichtes Krystallmehl umwandelte; beim Umkrystallisiren desselben aus Wasser entstanden zu Sternen gruppirte, lancettförmige Krystallblätter. Es war krystallwasserfrei und schmolz

¹⁾ Die Prüfung hinsichtlich der optischen Activität müssen wir uns — wegen Mangels an Material — noch vorbehalten.

bei 191° (unter Zers.). Der directe Vergleich mit dem Salz des Ketons aus Tropin ergab vollständige Uebereinstimmung.

0.2885 g Sbst.: 0.0814 g Pt.

0.4679 g Sbst.: 0.1327 g Pt.

$C_{16}H_{25}O_2N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 28.34. Gof. Pt 28.21, 28.36.

Bei diesen Versuchen hatten wir uns auf's Neue von Seiten der Chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt liberaler Unterstützung mit werthvollem Ausgangsmaterial zu erfreuen, was wir auch an dieser Stelle dankbar anerkennen wollen.

450. W. Herz: Ueber die Löslichkeit einiger mit Wasser schwer mischbarer Flüssigkeiten.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 4. October.)

Es ist von vornherein sehr wahrscheinlich, dass es keine Flüssigkeiten giebt, die völlig unlöslich in einander sind. Der Werth der Löslichkeit wird sogar in den meisten Fällen recht gut zu bestimmen sein, und es ist daher auffällig, dass man in den Lehrbüchern gerade bei einer Anzahl praktisch wichtiger Flüssigkeiten die Angabe »kaum« oder »garnicht« mit Wasser mischbar findet, ohne dass die manchmal garnicht unbeträchtliche Löslichkeit näher definirt wird. Ich möchte daher hier einige diesbezügliche Werthe angeben.

Beim Mischen von Flüssigkeiten treten wahrscheinlich immer Volumenänderungen auf; dieselben sind jedoch nicht selten so gering, dass sie praktisch nicht in's Gewicht fallen (unter $\frac{1}{20}$ ccm bei 1000 ccm Flüssigkeit), und man kann in diesen Fällen die Menge gelöster Flüssigkeit direct aus dem Volumengewicht der Lösung bestimmen. Ist das Volumengewicht der Mischung s_3 , das der beiden Componenten s_1 und s_2 , so ist die Menge einer der Componenten in einem Cubikcentimeter

$$x = \frac{s_3 - s_2}{s_1 - s_2}.$$

In den Fällen, wo irgend beträchtliche Contractionen oder Ausdehnungen stattfinden, muss selbstverständlich von dieser Rechnung abgegangen und die Löslichkeit direct bestimmt werden.

Ueber die Methode der Löslichkeitsbestimmung sei hier kurz Folgendes gesagt: Zu 1000 ccm des in einer langhalsigen Flasche befindlichen Lösungsmittels lässt man von einer gewogenen Menge der zu lösenden Flüssigkeit durch einen Hahn, der kleinen und stets gleichen Tropfen Austritt gestattet, so viel hinzufliessen, dass ein

sicherer Ueberschuss vorhanden ist. Derselbe lässt sich in dem engen Halse der Flasche leicht annähernd bestimmen. Bei einem zweiten Versuche wird dieser Ueberschuss bereits viel geringer ausfallen, und nach einigen Versuchen wird man recht genau den Punkt feststellen können, wo ein einziger Tropfen, dessen Gewicht natürlich bestimmbar ist, den ganzen Ueberschuss bedeutet. So kann man, da man stets von gewogenen Mengen des zu lösenden Stoffes abliessen lässt, die aufgelöste Flüssigkeitsmenge direct durch Wägung bestimmen. — Eine andere, umständlichere Methode ist folgende: Man bestimmt das spec. Gewicht der gesättigten Lösung und stellt sich durch (natürlich recht weitschweifiges) Ausprobiren aus gewogenen Mengen der beiden Flüssigkeiten das Gemisch mit demselben spec. Gewicht dar, das dann dieselbe Zusammensetzung wie die gesättigte Lösung besitzt. Die so erhaltenen Zahlen zeigen erst in den dritten Decimalen Abweichungen um wenige Einheiten.

Die folgenden Daten beziehen sich alle auf eine Temperatur von 22°.

Das Wasser, das zu den Mischungen verwendet wurde, hat bei dieser Temperatur das spec. Gewicht 0.9980

Chloroform und Wasser.

Spec. Gewicht des Chloroforms 1.4760.

Beim Mischen von Wasser und Chloroform findet eine Volumenverminderung statt. 1000 ccm Wasser und 4.20 ccm Chloroform ergeben 1003.9 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Chloroforms beträgt 0.420 Volumina auf 100 Volumina Wasser, das spec. Gewicht des Gemisches 1.0002.

Beim Mischen von Chloroform mit Wasser tritt eine bedeutende Volumenverminderung ein: 1000 ccm Chloroform und 1.52 ccm Wasser ergeben 996.2 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 0.152 Volumina auf 100 Volumina Chloroform, das spec. Gewicht des Gemisches 1.4831 (ist also in Folge der Contraction trotz der Aufnahme des leichteren Wassers gestiegen.)

Schwefelkohlenstoff und Wasser.

Spec. Gewicht des Schwefelkohlenstoffs 1.2555.

Beim Mischen von Schwefelkohlenstoff und Wasser findet keine Volumenänderung statt. Das spec. Gewicht der Mischung beträgt 1.2530, die Menge des aufgenommenen Wassers ist 0.961 Volumina auf 100 Volumina Schwefelkohlenstoff.

Beim Mischen von Wasser mit Schwefelkohlenstoff tritt eine Ausdehnung ein: 1000 ccm Wasser und 1.74 ccm Schwefelkohlenstoff ergeben 1002.08 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Schwefelkohlenstoffs beträgt 0.174 Volumina auf 100 Volumina Wasser, das spec. Gewicht des Gemisches 0.9981.

Ligroin und Wasser.

Spec. Gewicht des Ligroins (von Kahlbaum) 0.6646.

Beim Mischen von Wasser mit Ligroin findet keine Volumenänderung statt. Das spec. Gewicht der Mischung beträgt 0.9969, die Menge des aufgenommenen Ligroins 0.841 Volumina auf 100 Volumina Wasser.

Beim Mischen von Ligroin mit Wasser findet eine Ausdehnung statt: 1000 ccm Ligroin und 3.35 ccm Wasser ergeben 1006.04 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 0.835 Volumina auf 100 Volumina Ligroin, das spec. Gewicht 0.6640.

Aether und Wasser.

Spec. Gewicht des Aethers 0.7110.

Beim Mischen von Aether und Wasser findet eine Ausdehnung statt: 1000 ccm Aether und 29.30 ccm Wasser ergeben 1032.82 ccm.

Das spec. Gewicht des Gemisches ist 0.7164, die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 2.930 Volumina auf 100 Volumina Aether.

Beim Mischen von Wasser mit Aether findet eine Contraction statt: 1000 ccm Wasser und 81.10 ccm Aether ergeben 1071.45 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Aethers beträgt 8.110 Volumina auf 100 Volumina Wasser, das spec. Gewicht 0.9853.

Benzol und Wasser.

Spec. Gewicht des Benzols 0.8759.

Beim Mischen von Wasser und Benzol findet keine Volumenänderung statt. Das spec. Gewicht des Gemenges ist 0.9979, die Menge des aufgenommenen Benzols beträgt 0.082 Volumina auf 100 Volumina Wasser.

Beim Mischen von Benzol und Wasser findet eine Contraction statt: 1000 ccm Benzol und 2.11 ccm Wasser ergeben 1001.35 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 0.211 Volumina auf 100 Volumina Benzol, das spec. Gewicht des Gemenges 0.8768.

Amylalkohol und Wasser.

Spec. Gewicht des Amylalkohols 0.8133.

Beim Mischen von Wasser und Amylalkohol tritt eine Contraction ein: 1000 ccm Wasser und 32.84 ccm Alkohol ergeben 1029.92 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Alkohols beträgt 3.284 Volumina auf 100 Volumina Wasser, das spec. Gewicht des Gemisches 0.9949.

Beim Mischen von Amylalkohol und Wasser findet ebenfalls eine Contraction statt: 1000 ccm Alkohol und 22.14 ccm Wasser ergeben 1012.82 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 2.214 Volumina auf 100 Volumina Alkohol, das spec. Gewicht 0.8248.

Anilin und Wasser.

Spec. Gewicht des Anilins 1.0158.

Beim Mischen von Wasser und Anilin findet keine Volumenänderung statt. Das spec. Gewicht ist 0.9986, die Menge des aufgenommenen Anilins ist 3.481 Volumina auf 100 Volumina Wasser.

Beim Mischen von Anilin und Wasser findet eine Contraction statt: 1000 ccm Anilin und 52.22 ccm Wasser ergeben 1049.55 ccm.

Die Menge des aufgenommenen Wassers beträgt 5.220 Volumina auf 100 Volumina Anilin, das spec. Gewicht des Gemisches 1.0175.

Einige der hier angegebenen Löslichkeiten sind schon früher bestimmt worden; darüber s. z. B. Beilstein: Handbuch der Organischen Chemie bei den betreffenden Flüssigkeiten.

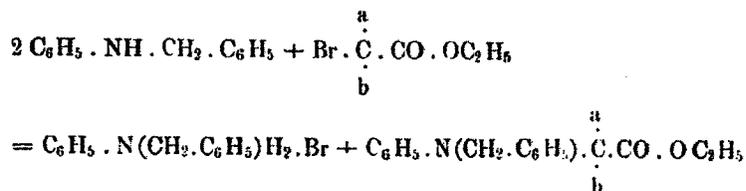
451. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XXVII. Das Benzylanilin¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 26. October.)

Für die Umsetzung des Benzylanilins mit dem α -Bromfett-säureäthylester:



liessen sich grössere Verkettungsschwierigkeiten voraussehen, als bei den in den letzten Abhandlungen²⁾ beschriebenen secundären Basen: dem Methyl- und Aethyl-Anilin. Diese Annahme wurde auch vollauf bestätigt, wie die folgenden Zahlen bewiesen.

1. 9.15 g Base; 4.5 g α -Brompropionsäureäthylester ergaben nach 4-stündigem Erhitzen auf 100° keine Umsetzung; Methylanilin hatte so 90, Aethylanilin noch 79 pCt. Umsetzung ergeben.

2. 12 g Base; 5.9 g Ester, 1 1/2 Stunden auf 110° erhitzt, lieferten 2.48 g Bromhydrat (ber. 8.49) also 29.26 pCt. Umsetzung.

3. 36.6 g Base; 18.1 g Ester [4 Stunden bei 120°] gaben 13 g Bromhydrat (Theorie 26.4 g) vom Zersetzungspunkt 190°³⁾ mit 30.28 (ber. 30.30) pCt. Brom.

Umsetzung: 49.24 pCt.

4. 120 g Base; 59.1 g Ester, wie sub 3. ergaben 44 g Bromhydrat (Theorie 86.4 g).

Umsetzung: 50.92 pCt.

¹⁾ XXVI. Abhandlung: Diese Berichte 30, 3178.

²⁾ l. c. 3174, 3178.

³⁾ Das Salz verlor, auf 250–300° erhitzt, 3.3 pCt. Bromwasserstoff, während bei vollständiger Dissociation 30.7 pCt. hätten entweichen sollen. Diphenylaminbromhydrat verliert bei 235–245° schon 25 pCt.

Aethylanilin hatte sich unter den sub 3. und 4. angeführten Bedingungen fast vollständig (96 pCt.) umsetzen lassen.

5. 36.6 g Base; 19.5 g α -Brombuttersäureäthylester, wie sub 3, ergaben 3.7 g Bromhydrat (Theorie 26.4 g) vom Zersetzungspunkt 190° mit 30.23 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 14.01 (Aethylanilin: 66 pCt.).

6. 60 g Base; 33 g Ester, wie sub 3, gaben 5.3 g Bromhydrat.
Procente der Umsetzung: 12.27.

7. 36.6 g Base; 19.5 g α -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 3 erhitzt, gaben keine Umsetzung. — (Aethylanilin analog: 14.6 pCt.¹⁾)

8. 36.6 g Base; 20.9 g α -Bromisovaleriansäureäthylester gaben bei analoger Behandlung gleichfalls keine Umsetzung (Aethylanilin 8 pCt.).

9. 9.15 g Base; 6.8 g Phenylbromessigsäureäthylester 4 Stunden bei 100° . Erhalten: 2.63 g (Theorie 6.6 g) Bromhydrat mit 30.67 pCt. Brom (ber. 30.3 pCt.).

Procente der Umsetzung: 40.32 (Aethylanilin: 47 pCt.).

Nur im Falle 3 und 4 (Propionsäurederivat) war daher Aussicht, eventuell das Verkettungsproduct zu isoliren. Zu diesem Behufe wurde das ätherische Filtrat mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, um das nicht in Reaction getretene Benzylanilin zu fällen. Es fiel auch ein schönes Salz aus, welches aus Chloroform und Aether umkrystallisirt werden konnte. Dasselbe schmolz bei 214° , während reines Benzylanilinchlorhydrat bei 197° schmilzt. Die Menge des Salzes war stets grösser, als sie der Berechnung nach sein konnte. Dieses, sowie die Analysenresultate deuten mit Sicherheit darauf hin, dass dem Benzylanilinchlorhydrat, $C_{13}H_{14}NCl$, das Chlorhydrat des Verkettungsproductes $C_{18}H_{27}NO_2Cl$, des Benzylanilinopropionsäureäthylesters, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N - CH(CH_3) \cdot CO \cdot OC_2H_5$, beigemischt war.

$C_{13}H_{14}NCl$. Ber. C 71.10, H 6.38, Cl 16.17.

$C_{18}H_{27}NO_2Cl$. Ber. C 67.60, H 6.38, Cl 11.11.

Gef. \approx 69.65, \approx 6.58, \approx 13.30.

Die Richtigkeit dieser Annahme wurde ferner dadurch bestätigt, dass aus dem ätherischen Filtrat des Chlorhydrats, nach dem Vertreiben der Salzsäure durch Kohlensäure und nach dem Abdestilliren des Aethers, ein Oel gewonnen wurde, welches bei 8 mm zwischen

¹⁾ l. c. 3179 ist sub 4 aus Versehen der Controllversuch von 5 aufgeführt.

60—180° übergang. Darin konnte der Verkettungsester nicht enthalten sein. Dieser musste doch höher siedend, als Benzylanilin (Sdp. 200—220° bei 50 mm.) Es wurden nun unter den verschiedensten Bedingungen Versuche angestellt, das Chlorhydratgemisch zu zerlegen, dieselben verliefen indess resultatlos. Ich übergehe die Beschreibung derselben und hebe nur hervor, dass Wasser das ganze Chlorhydrat dissociirt und dass keine Temperatur aufgefunden werden konnte, bei welcher etwa das Benzylanilinchlorhydrat noch intact blieb, das Chlorhydrat des Verkettungsesters aber zersetzt würde.

Es musste daher versucht werden, das nach vollständiger Dissociation des Chlorhydrates mit Wasser sich sammelnde Oel durch Aether zu trennen und durch Rectification im Vacuum zu reinigen. Dabei wurde eine merkwürdige Beobachtung gemacht. Ein constanter Siedepunkt liess sich nur bei 221—222° beobachten. Diese Fraction, sowie ihr unmittelbarer Vorlauf und Nachlauf erstarrten. Die Krystalle, Schmp. 32°, konnten unschwer als Benzylanilin erkannt werden. Daneben waren auch niedriger und höher siedende Oele erhalten worden. In letzteren sollte der Verkettungsester sein. Die Analyse stimmte aber durchaus nicht. So gab z. B. die Fraction vom Sdp. 260° bei 44 mm folgende Werthe:

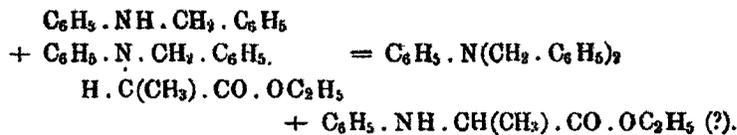
$C_{18}H_{21}NO_2$. Ber. C 77.26, H 7.11, N 4.74.
Gef. » 83.10, 82.88, » 7.21, 7.21, » 5.15.

Es muss demnach ein sehr kohlenstoffreicher Körper beigemischt sein. Diesen zu isoliren, gelang bei Verwendung grösserer Mengen, während das normale Verkettungsproduct nicht isolirbar war. Die höher siedenden Antheile lieferten beim Stehen in der Kälte Krystalle. Aus Alkohol umkrystallisirt, waren es grosse, glänzende Prismen vom Schmp. 70°. Die Analyse deutete auf

Dibenzylanilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$.

$C_{20}H_{19}N$. Ber. C 87.91, H 6.96, N 5.13.
Gef. » 87.47, 87.33, » 7.14, 7.33, » 5.19.

Der Vergleich der Eigenschaften des Körpers mit den Beobachtungen von C. Matjudaira¹⁾, insbesondere die Untersuchung des Pikrats, liess keinen Zweifel, dass wirklich Dibenzylanilin vorlag. Vermuthlich muss der bei der Destillation stattfindende Vorgang durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:



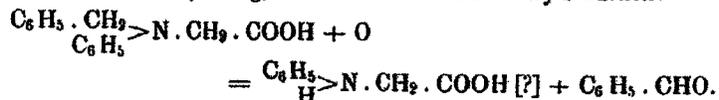
¹⁾ Diese Berichte 20, 1613.

Wir hätten damit anzunehmen, dass, ausser der Erschwerung der Verkettung, das Benzylanilin auch in dem Verkettungsproducte starke Collisionen bewirkt und dass als Folge derselben das offenbar recht lose gebundene Benzylradical seinen Platz verlässt. Aehnliches ist ja schon früher¹⁾ von mir auch bei den Umsetzungen des β -Naphthylamins mit den α -Bromfettsäureestern beobachtet worden, da sich bei diesen Reactionen stets Dinaphthylamin bildet.

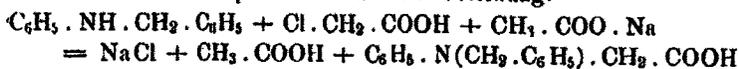
Als eine Bestätigung der Richtigkeit dieser Annahme möchte ich die Beobachtung ansehen, die im Folgenden beschrieben werden soll. Im Gegensatz zu den übrigen, zahlreichen, in meinem Laboratorium studirten Phenylglycinderivaten:



erleidet das Benzylderivat ($\text{X} = \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) leicht schon beim Stehen an der Luft eine Spaltung, bei welcher Benzaldehyd auftritt:



Hr. stud. Tschepurin hat die der Gleichung:



entsprechenden Mengen Benzylanilin, Chloressigsäure und Natriumacetat auf 150° erhitzt. Nach 6-stündiger Einwirkung wurde ein weisses Pulver (Chlornatrium) und ein gelbes, durchsichtiges Oel erhalten.

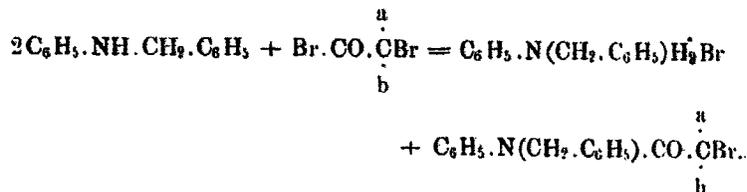
Das Letztere, die rohe Säure, wurde durch starke Natronlauge in der Wärme in eine wachsartige Masse verwandelt (Natriumsalz). Dieselbe wurde zur Entfernung harziger Verunreinigungen mit Aether extrahirt, dann in warmem Wasser gelöst, die Lösung so oft mit Aether ausgeschüttelt, bis derselbe keine Färbung mehr annahm und schliesslich durch Salzsäure gefällt. Die zunächst als Oel ausfallende Säure wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdampft und der Rückstand durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Fällen mit Wasser gereinigt. Die so erhaltenen Krystalle sind am Licht und an der Luft leicht zersetzlich. Es tritt, wie oben angeführt, intensiver Geruch nach Benzaldehyd auf. Zur Analyse wurde der Körper in Soda gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und aus wässrigem Alkohol krystallisirt. Die nadelförmigen Krystalle schmolzen bei $121-123^\circ$, waren in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol und in heissem Ligroin löslich; sie stellen das gesuchte

Benzylphenylglycin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, dar.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2310, 2324, 2348.

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. C 74.69, H 6.22, N 5.81.
Gef. » 75.02, » 6.55, » 5.74.

Die Einwirkung der α -Bromfettsäurebromide auf das Benzylanilin verlief schon in der Kälte und zwar normal im Sinne der Gleichung:



Hr. stud. B. Frumkin erhielt aus 36.6 g Base in 200 ccm Aether und 23 g α -Brompropionsäurebromid in 100 ccm Aether: 26 g Benzylanilinbromhydrat (Theorie 26.4 g). Das Salz kann aus Chloroform umkrystallisirt werden. Es stellt grosse Krystalle dar, welche bei 193° sich zersetzen.

$C_{13}H_{14}NBr$. Ber. N 5.30, Br 30.30.
Gef. » 5.20, » 30.52.

Auch in Benzollösung findet die analoge Umsetzung statt. Die nach dem Verjagen des Aethers oder Benzols hinterbliebenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. Die Analyse ergab die für

α -Brompropionylbenzylanilid,
 $Br.CH(CH_3).CO.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$,

berechneten Werthe.

$C_{16}H_{16}ONBr$. Ber. C 60.39, H 5.03, N 4.10, Br 25.16.
Gef. » 60.00, » 5.80, » 4.38, » 25.89.

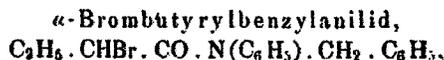
Der Körper krystallisirt, nach Beobachtungen meines Collegen. Hrn. Prof. Dr. Doss, im rhombischen System. Habitus: wenig gestreckt nach der b- oder auch a-Axe. $\bar{P}\infty . m \bar{P}\infty . m' \bar{P}\infty . 0P$.

Ausser in Alkohol, Aether und Benzol, ist die Verbindung auch in Ligroin und Chloroform leicht löslich. Schmp. 78° .

Bei einem Versuche, die α -Brompropionsäure mit Benzylanilin bei Anwesenheit von essigsaurem Natrium unzusetzen, ergaben sich nach 2-tägigem Erhitzen auf $160-170^\circ$ 33 g als in Alkali unlöslich, sodass von den angewandten 36 g Base nur 3 g in Reaction getreten sein konnten: ein grosser Unterschied gegenüber der Chlor-essigsäure, welche die oben beschriebene Verkettungs-Säure Hrn. Tschepurin mit 30 pCt. Ausbeute geliefert hatte.

α -Brombutyrylbromid liess Hr. stud. Karnkowski in der oben beschriebenen Weise einwirken. Die Salzbildung erfolgte nor-

mal, aber die Isolirung des Verkettungsproductes bereitete Schwierigkeiten, da dasselbe zunächst nicht krystallisiren wollte. Beim Versuch, das Oel im Vacuum zu destilliren, trat starke Zersetzung ein unter Entwicklung von die Augen heftig ungreifenden Dämpfen, die Benzylbromid enthielten. Auch hier machte sich also die lockere Bindung des Benzylradicals bemerkbar. In einer Kältemischung von -22° wurde das ursprüngliche Oel fest und konnte schliesslich durch Lösen in Alkohol und Fällern mit Wasser in farblose, bei $50-54^{\circ}$ schmelzende Krystalle von

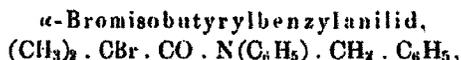


verwandelt werden.

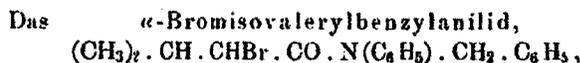


In Bezug auf die Löslichkeit gleicht die Verbindung den oben beschriebenen niedrigen Homologen.

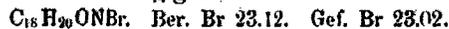
Die von Hrn. Dr. Guntrum quantitativ verfolgte Umsetzung des Benzylanilins (je 36.6 g) mit α -Bromisobutyrylbromid (25 g) und α -Bromisovalerylbromid (24.4 g) verlief in ätherischer Lösung gleichfalls normal und lieferte (Theorie 26.4 g) 25.65 bzw. 26.8 g Benzylanilinbromhydrat. Das auf die übliche Weise getrennte



konnte auffallender Weise nur als Oel erhalten werden.



aber krystallisirte aus heissem, 96-procentigem Alkohol in sehr schönen, farblosen, meist büschelförmig geordneten Prismen vom Schmp. $95-96^{\circ}$.



Der Körper ist in Alkohol (namentlich in der Hitze), in Benzol, Aether, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und in heissem Ligroin sehr leicht löslich und giebt, wie die niedrigeren Homologen, mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Kaliumnitrit, Eisenchlorid-, Schwefelsäure-Bichromat- und mit ammoniakalischer Silber-Lösung keine charakteristische Farbenreaction.

Zum Schluss muss ich dankend erwähnen, dass bei den Eingangs beschriebenen, zahlreichen Versuchen, die Umsetzung des Benzylanilins mit den vier α -Bromfettsäureestern aufzuklären, Hr. Dr. E. Wedekind mich auf das Trefflichste unterstützt hat.

452. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

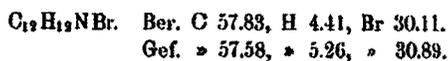
XXVIII. Das Diphenylamin.

[Mittheilung aus dem ohomischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 26. October.)

Für die Bestimmung der quantitativen Umsetzung des Diphenylamins mit den α -Bromfettsäureestern war zunächst die Charakterisierung des Diphenylaminbromhydrats erforderlich.

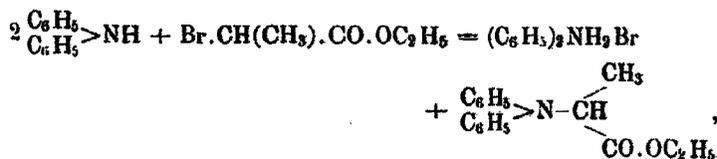
Das bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen resultirende Salz stellt vierseitige Tafeln dar, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen, schon bei etwas niedrigerer Temperatur dissociiren und bald blan werden. In Aether ist der Körper nicht, in kaltem Alkohol schwer löslich.



Bei längerem Erhitzen auf 235 — 245° verlor das Salz 25 pCt., während bei vollständiger Dissociation 32.2 pCt. Bromwasserstoff hätten entweichen müssen.

Um die nicht in Reaction getretene Base aus dem ätherischen Filtrat des bei den Umsetzungen entstandenen Bromhydrats zu entfernen, wurde stets trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Das bereits von A. W. Hofmann¹⁾ beschriebene Diphenylaminchlorhydrat schmilzt bei 180° .

Entsprechend der Gleichung:



wurden:

1. 12 g Base, 6.4 g Ester, $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 110° erhitzt.
Procente der Umsetzung: 0.
Benzylanilin hatte so 29.26 pCt. Umsetzung ergeben.
2. 60 g Base, 32 g Ester, 4 Stunden auf 170 — 175° . Erhalten: 14.85 g Bromhydrat (Theorie 44.3 g); 36.4 g Chlorhydrat (ber. 48.4 g).
Procente der Umsetzung: 33.5.
3. 135.2 g Base, 72.4 g Ester, 6 Stunden auf 195 — 200° . Erhalten: 55.8 g Bromhydrat (Theorie 100 g), 78.3 g Chlorhydrat (ber. 72.3 g).
Procente der Umsetzung: 55.8.

¹⁾ Ann. d. Chem. 132, 164.

Zur Isolirung des Verkettungsproductes wurde das ätherische Filtrat des Chlorhydrats im Kohlensäurestrom auf 80° erhitzt und sodann unter Luftdruck der nicht in Reaction getretene Brompropionester grösstentheils abdestillirt.

Ausbeuten:

80—125°:	2.1 g	145—165°:	8.9 g
125—145°:	3.3 »	165—185°:	8.3 »

Der zurückbleibende Rohester (39.4 g) wurde bei 36 mm rectificirt:

I. bis 105°:	2.1 g	V. 210—215°:	8.64 g
II. 105—150°:	2.6 »	VI. 215—260°:	4.52 »
III. 150—200°:	3.5 »	Rückstand:	4.65 »
IV. 200—210°:	12.1 »	Verlust:	1.29 »

Die Rectification der ersten vier Fractionen bei 38 mm Druck ergab folgendes Verhältnis:

bis 207°:	1.15 g	220—224°:	6.2 g
207—211°:	2.9 »	Rückstand:	1.9 »
211—220°:	11.7 »	Verlust:	0.39 »

Demnach ist die Zersetzung bei der Destillation gering. Der Diphenylaminpropionsäureäthylester war als stark fluorescirendes, in der Kälte zähflüssiges Oel vom Sdp. 217° bei 29 mm entstanden.

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. C 75.83, H 7.06, N 5.20.

Gef. » 75.55, » 6.81, » 5.67.

5. 60 g Base, 34 g α -Brombuttersäureäthylester, 4 Stunden auf 170—175°. Erhalten: Bromhydrat a) 3.7 g, b) 3.5 g; Chlorhydrat: a) 66.1 g, b) 59 g (ber. 66.5 bzw. 66.9 g).

Procente der Umsetzung: a) 8.35, b) 7.9.

Nachdem besondere Versuche ergeben hatten, dass bei 120° von allen α -Bromfettsäureestern nur das Propionderivat und auch dieses nur spurenweise in Reaction tritt, wurden, um Vergleichsmaterial zu erhalten, je 33.8 g Diphenylamin mit A 18.1 g Brompropion-, B 19.5 g Brombutter-, C 19.5 g Bromisobutter-, D 20.9 g Bromisovalerian-Säureäthylester 4 Stunden auf 170° erhitzt.

Ausbeuten:

	HBr-Salz		Bromgehalt		HCl-Salz		Chlorgehalt		Procente der Umsetzung
	ber.	gef.	Theorie	gef.	ber.	gef.	Theorie	gef.	
A	25.0	9.0	32.0	32.11	26.26	26.22	17.27	12.84	36.11
B	25.0	1.12	32.0	31.79	39.64	39.20	17.27	16.79	4.45
C	25.0	2.8	32.0	31.80	37.35	43.65	17.27	16.42	9.14
D	25.0	0.76	32.0	31.87	39.85	34.33	17.27	16.55	3.04

Nur das Chlorhydrat bei A war gelbgrün und der Analyse nach verunreinigt, die anderen Salze waren vollständig farblos.

Da sich sub C für Isobuttersäure ein Vorsprung vor B (Normal-Buttersäure) ergeben hatte, wurde noch ein Versuch bei 170—175° angestellt, der dieses Verhältniss bestätigte und zugleich auch die für D (Isovalerianester) ermittelte Zahl.

Ausbeuten:

	HBr-Salz		Bromgehalt		HCl-Salz		Chlorgehalt		Procente der Umsetzung
	ber.	gef.	Theorie	gef.	ber.	gef.	Theorie	gef.	
B	25.0	1.3	32.0	31.11	39.0	38.95	17.27	16.59	5.05
C	25.0	3.83	32.0	32.07	34.82	35.5	17.27	16.46	15.32
D	25.0	1.00	32.0	31.91	39.45	39.7	17.27	17.26	4.0

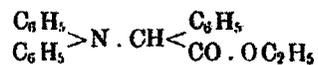
Ich lege auf den Unterschied kein grosses Gewicht, da bei diesen Reactionen der leichter verschmierenden Diphenylaminderivate, wie man sieht, die Uebereinstimmung der einzelnen Versuche nur eine annähernde ist, wobei geringe Temperaturdifferenzen mitsprechen mögen.

Viel intensiver, als die Bromfettsäureester reagirt der Phenylbromessigsäureäthylester, von dem 6.08 g mit 8.45 g Diphenylamin 4 Stunden a) auf 100°, b) auf 170° erhitzt wurden.

Ausbeuten:

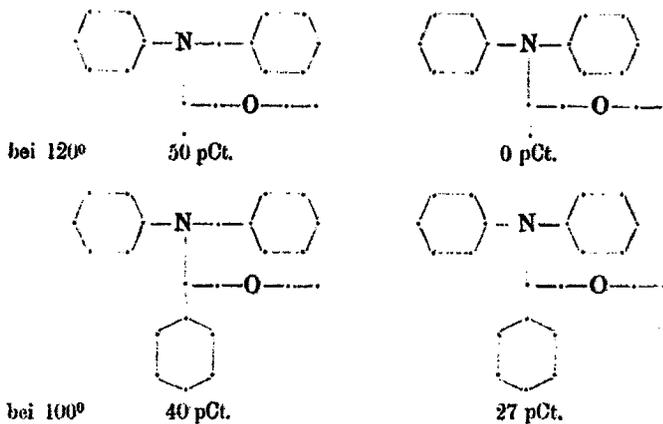
	HBr-Salz		Bromgehalt		Procente der Umsetzung
	Theorie	gef.	Theorie	gef.	
a	6.25	1.7	32.0	32.30	27.05
b	6.25	2.7	32.0	31.16	42.07

Aber auch für die Verkettung



erscheint nach diesen Zahlen das Diphenylamin unter den bisher untersuchten Basen als ungünstig und kommt gleich nach dem Nitroparatoluidin, welches sich nur zu 17 pCt. bei 100° verkettet, während alle übrigen Basen bei 100° dem Phenylbromessigester gegenüber

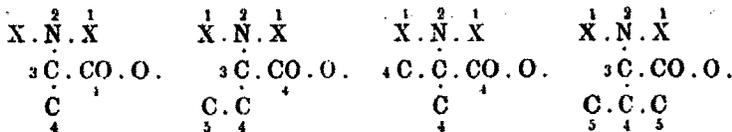
40 und mehr Procent Ausbeute ergeben hatten. Speciell interessant ist der Vergleich mit dem Benzylanilin:



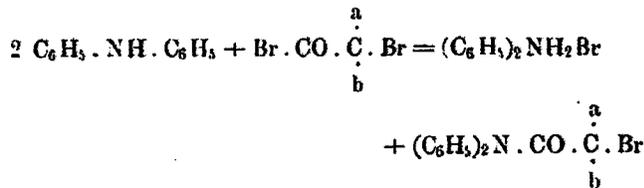
Auch die Vergleichung des Diphenylamins mit dem Anilin giebt ein interessantes Bild. Bei 170 bzw. 180° verkettet sich der

Brom-propionester	mit Anilin zu	98 pCt.	Diphenylamin	36 pCt.
> -butterester	> > >	97 >	> >	4-8 >
> -isobutterester	> > >	88 >	> >	12 >
> -isovalerianester	> > >	72 >	> >	4 >

Die Annäherung der im Fettsäureester enthaltenen Alkylgruppen wird demnach durch den zweiten am Stickstoff sitzenden Phenylrest ganz bedeutend erschwert: auch hier scheinen die wohlbekanntesten kritischen Positionen 1-5 ihren ungünstigen Einfluss auszuüben:



Die Einwirkung der α-Bromfettsäurebromide auf Diphenylamin vollzieht sich unter starker Wärmeentwicklung normal im Sinne der Gleichung:



Ein Einfluss der für a und b eingeführten Alkyle war bei der Darstellung der folgenden Verbindungen nicht zu bemerken. Die Reactionen verliefen glatt mit normaler Ausbeute. Die Producte krystallisiren sehr gut, die Trennung vom Diphenylaminbromhydrat erfolgt mittels Benzols leicht und nahezu quantitativ. Es wurden dargestellt von Hrn. stud. F. Friedland

α -Brompropionyl-diphenylamid, Br. $\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, aus 33.8 g Base in 200 ccm Benzol, 21 g α -Brompropionylbromid in 100 ccm Benzol.

Die vom Diphenylaminbromhydrat abfiltrirte Lösung gab nach dem Abdestilliren des Benzols Krystalle, welche durch Waschen mit kaltem Alkohol und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wurden. Es resultirten grosse, farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems, welche zweierlei Combinationen zeigten: 1. Prisma ∞ P, Orthopinakoid ∞ P und Basis O P; 2. Klinopinakoid ∞ P, Hemiorthodoma P ∞ , Basis O P und Prisma ∞ P.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ONBr}$. Ber. C 59.21, H 4.60, N 4.60, Br 26.31.
Gef. » 59.29, 59.00, » 4.66, 4.63, » 4.61, 4.82, » 26.41.

Der bei 109° schmelzende Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser, verdünntem Alkohol, Ligroin, in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, löslich in starkem Alkohol, Aether, heissem Ligroin, leicht löslich in heissem Aether, in kaltem Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Das aus 33.8 g Base und 23 g α -Brombutyrylbromid in analoger Weise wie die vorige Verbindung von Hrn. stud. J. Karnkowski gewonnene α -Brombutyryldiphenylamin, Br. $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, schmilzt bei 85° und bildet aus Alkohol grosse, stark glänzende, messbare Krystalle.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ONBr}$. Ber. N 4.40. Gef. N 4.25.

Der Körper stimmt in dem Verhalten zu Lösungsmitteln mit dem zuvor beschriebenen überein.

Das von Hrn. stud. B. Hochfan näher studirte α -Bromisobutyryldiphenylamin, Br. $\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, wurde aus Alkohol und aus Chloroform umkrystallisirt. Es stellte grosse, tafelförmige Krystalle dar vom Schmp. 82°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ONBr}$. Ber. C 60.38, H 5.03, N 4.40.
Gef. » 61.07, » 5.37, » 4.44.

Das α -Bromisovaleryldiphenylamin, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, wurde von Hrn. Dr. H. Guntrum gewonnen und von einem beigemengten Oel durch Waschen mit kaltem, wasserfreiem Benzol befreit. Die farblosen, vierseitigen Tafeln schmolzen bei 110.5°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ONBr}$. Ber. Br. 24.09. Gef. Br. 24.00.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Aceton schon in der Kälte, ferner in heissem Alkohol, Aether, Benzol und namentlich in heissem Schwefelkohlenstoff.

Ueber die Umsetzungen dieser Verbindungen und ihre Verwendung zu weiteren Verkettungen werde ich später berichten.

453. Wolfgang Brendler und Julius Tafel: Reaktionsfähigkeit organischer Ammoniumsalze. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 26. October.)

Die Methylketone, z. B. Aceton oder Acetophenon, lassen bekanntlich auffallend leicht eine directe Substitution von Wasserstoff durch Halogen zu. Im Anschluss an die in einer früheren Mittheilung gleichen Titels¹⁾ beschriebenen Beobachtungen, haben wir zu untersuchen unternommen, ob diese Eigenthümlichkeit der Methylketone erhalten bleibt, wenn in das Molekül eine quaternäre Ammoniumsalzgruppe eingeführt wird.

Wir haben als Versuchsobject das Trimethyl-acetyl-ammoniumbromid gewählt und die Gelegenheit benutzt, dieses Salz nach einigen anderen Richtungen hin zu untersuchen. Das entsprechende Chlorid, das sogenannte Koprinchlorid, ist von Niemiłowicz²⁾ aus Chloraceton und Trimethylamin dargestellt und kurz beschrieben worden. In neuester Zeit hat A. L. C. Furnée³⁾ dieses Chlorid und besonders sein Oxim einer näheren Untersuchung unterworfen. Diese Veröffentlichung veranlasst uns, über die mit dem Bromid erhaltenen Resultate schon heute zu berichten, obgleich sie in einigen Punkten noch der Ergänzung bedürfen⁴⁾.

Trimethyl-acetyl-ammoniumbromid,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Br}$.

Wir haben dieses Salz aus Bromaceton und Trimethylamin gewonnen. Das Bromaceton ist von Emmerling und Wagner⁵⁾ beim Durchsaugen von Bromdämpfen durch gekühltes Aceton dargestellt und durch Waschen mit Wasser gereinigt worden. Sie be-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1152. ²⁾ Monatshefte f. Chemie 7, 242.

³⁾ Archiv f. Pharm. 236, 343.

⁴⁾ Die nachstehend beschriebenen Versuche sind im Sommersemester ausgeführt worden.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 204, 28.

schrieben es als ein weingelbes, in trockenem Zustande wenig beständiges Oel. Wir haben aus einem dermassen erhaltenen Product durch Trimethylaminanlagerung ein Salz mit beträchtlich höherem Bromgehalt bekommen, als er dem Trimethylacetylammmoniumbromid entspricht, sodass das erstere also wohl zum Theil aus Dibromaceton bestand. Wir haben daher versucht, das rohe Bromaceton durch Destillation im Vacuum zu reinigen. Es gelingt dies mit dem sorgfältig mit Wasser gewaschenen und über frisch geglühtem Natriumsulfat getrockneten Producte recht gut, wenn auch unter beträchtlichen Verlusten. Wir erhielten durch zweimaliges Fractioniren aus 100 g ursprünglich angewendeten Broms 26.5 g (= 31 pCt. der theoretisch möglichen Menge) einer farblosen, bei 25–26 mm Druck zwischen 48 und 53° übergehenden Flüssigkeit, welche, an Trimethylamin angelagert, ein Ammoniumsalz von genau auf das Trimethylacetylammmoniumbromid stimmendem Bromgehalt lieferte, also jedenfalls zum weitaus grössten Theil aus reinem Bromaceton bestand.

Das destillirte Bromaceton ist wie das Product von Emmerling und Wagner sehr unbeständig und färbt sich, selbst im geschlossenen Rohr und unter Lichtabschluss aufbewahrt, rasch violett und schwarz. Es wurde daher sofort nach der Bereitung in Aether gelöst und in die Lösung Trimethylamin eingeleitet, wobei das Trimethylacetylammmoniumbromid als weisse Salzmasse ausfiel.

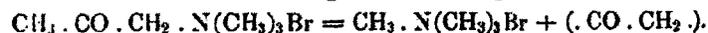
$C_6H_{11}ONBr$. Ber. Br 40.80. Gef. Br 40.82.

Das Salz zerfliesst an der Luft und löst sich in kaltem Alkohol sehr leicht, beim Einstellen der concentrirten Lösung in eine Aetheratmosphäre krystallisirt es in wohlausgebildeten, farblosen Nadeln. Aus wässriger Lösung wird es durch concentrirte Natronlauge gefällt, wobei schwacher Trimethylaminengeruch auftritt.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Acetyltrimethylammmoniumbromid beim Erhitzen für sich. Dasselbe wurde im Oelbade vorgenommen: bei 190° schmolz das Salz zu einer braunen Flüssigkeit und bei 195° begann ein Destillat in gelben Oeltropfen überzugehen. Nach halbstündigem Erhitzen auf 200° ist der Gefässinhalt zu einer braunen Krystallmasse erstarrt. Beim Auskochen derselben mit Alkohol bleibt die Hauptmenge in Form von farblosen Nadeln zurück, welche sich in Wasser leicht lösen, aber an der Luft nicht zerfliessen und durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt werden. Sie bestehen aus Tetramethylammmoniumbromid.

$C_4H_{12}NBr$. Ber. N 9.09, Br 81.94.
Gef. » 9.10, » 81.82.

Die Zersetzung des Trimethylacetylammmoniumbromids beim Erhitzen verläuft also nach folgender Gleichung:



Was dabei aus dem Reste $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ wird, können wir heute nicht angeben. Das erwähnte Destillat bildet ein dickes, gelbes, wasserlösliches, ätherunlösliches Oel von scharfem, brenzlichem Geruch. Seine nähere Untersuchung steht noch aus: Phloroglucin scheint es nicht zu enthalten.

Phenylhydrazon des Trimethyl-acetonyl-ammonium-bromids.

1 g des Salzes wurde, in 1 g Alkohol gelöst, mit 0.5 g Phenylhydrazin 12 Stunden stehen gelassen; dann wurde mit Aether gefällt, das ausfallende Oel mit Aether sorgfältig verrieben und wiederholt aus concentrirter, alkoholischer Lösung mit Aether gefällt. Die solchermaassen krystallinisch gewordene Substanz wurde im Vacuum getrocknet.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Br}$. Ber. N 14.68. Gef. N 14.49.

Das Phenylhydrazon ist in Wasser leicht löslich, viel weniger leicht in kaltem Alkohol. Aus der wässrigen Lösung fällt Fehling'sche Lösung sofort einen zeisiggelben, öligen Niederschlag, der sich in Aether mit goldgelber Farbe löst, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und einen eigenthümlichen Geruch zeigt. Diese Substanz soll näher untersucht werden.

Bromirung des Trimethyl-acetonyl-ammoniumbromids.

Wird das Salz mit überschüssigem, trockenem Brom übergossen, so löst es sich unter heftiger Erwärmung und unter Entwicklung von Bromwasserstoff auf. Nach längerem Stehen im offenen Gefäss, währenddessen die Bromwasserstoffentwicklung fortdauert, wurde das gebildete Perbromid mit Wasser gewaschen, dann in Aceton gelöst, und die rothgelbe Lösung erwärmt, bis sie sich plötzlich entfärbte. Nach dem Erkalten füllte Aether ein allmählich erstarrendes Oel aus, das, aus Alkohol umkrystallisirt, annähernd die Zusammensetzung des unten beschriebenen Monobromacetonyltrimethylammoniumbromids zeigte.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NOBr}_2$. Ber. N 5.09, Br 58.18.

Gef. N 5.16, Br 57.14.

Wird dagegen das Acetyltrimethylammoniumbromid in wässriger Lösung mit Bromwasser versetzt, so fällt, einerlei ob Brom im Ueberschuss angewendet wird oder nicht, zunächst ein rothgelber, krystallinischer Niederschlag mit allen Eigenschaften eines Ammoniumtribromids aus. Derselbe wurde nicht analysirt, weil wir, beim Versuch, ihn zu trocknen, schon nach kurzer Zeit Zeichen der Zersetzung beobachteten. Die Masse entfärbt sich bei Zimmertemperatur im Laufe einiger Tage, rasch beim Erwärmen unter Entwicklung von

Bromwasserstoff und verwandelt sich in eine zerfließliche Krystallmasse, welche sich aus warmem Alkohol umkrystallisiren lässt. Sie erwies sich als reines

Monobromacetyltrimethylammoniumbromid.

$C_6H_{13}ONBr_2$. Ber. Br 58.18. Gef. Br 58.24.

Die Zersetzung des Tribromids kann also wohl nicht anders als nach der Gleichung:



erfolgt sein, sodass damit seine Natur als Trimethylacetylammoniumtribromid festgestellt erscheint.

Das Bromacetyltrimethylammoniumbromid ist in Wasser un-
gemein leicht löslich, beim Erwärmen der schwach sauer reagirenden
Lösung tritt heftiger Geruch nach Trimethylamin auf, während sich
die Flüssigkeit zuerst intensiv gelb und dann braun färbt. Mit
überschüssigem Silberoxyd erwärmt sich die wässrige Lösung des
Salzes stark, und es entsteht eine farblose oder schwach gelb ge-
färbte, neutral reagirende Flüssigkeit, welche beim Abdampfen nach
Trimethylamin riecht und ein braunes Harz zurücklässt.

Die beschriebenen Bromirungsversuche zeigen, dass beim Ace-
tonyltrimethylammoniumbromid, im Gegensatz zum Phenyltrimethyl-
ammoniumbromid, ein Atom Brom mit grosser Leichtigkeit substi-
tuirend in den Kohlenwasserstoffrest des Moleküls eintritt: die Auf-
nahmefähigkeit der Fettketone für Halogen wird also durch die gleich-
zeitige Gegenwart einer quaternären Ammoniumsalzgruppe nicht auf-
gehoben. Wenn man allerdings berücksichtigt, dass die Behandlung
des Acetons mit überschüssigem Chlor oder Brom direct zu Penta-
und Hexa-Halogenaceton führt, wir dagegen auch mit überschüssigem
Brom in der Hauptsache nur Monobromacetyltrimethylammonium-
tribromid erhalten haben, so ist eine Abschwächung jener Aufnahme-
fähigkeit im letzteren Falle nicht zu verkennen.

piperidin durch Oxydation erhalten hatte. Bei der Behandlung des Aminobenzoylvaleraldehyds mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat, genau nach der Vorschrift von Schotten, spaltete sich aber die Benzoylgruppe als Benzoesäure quantitativ ab, und daneben bildete sich ein nicht analysenfähiger, hygroskopischer Syrup, wie er auch in ähnlicher Weise bei der Oxydation des Piperidins selber mit Kaliumpermanganat entsteht.

Auf die Reinheit unseres Ausgangsmaterials, des Aminovaleraldehyds, hatten wir besondere Sorgfalt verwendet und bestimmten ausserdem sein Molekulargewicht durch die Gefrierpunktniedrigungsmethode:

0.2670 g Subst. ergaben in 15.27 g Wasser gelöst eine Gefrierpunktniedrigung von 0.3765°.

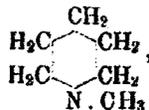
Ber. 101. Gef. 90.9.

Es mag hierbei übrigens noch hervorgehoben werden, dass wir mit Leichtigkeit vom Benzoylpiperidin nach den Angaben Schotten's zur Benzoylaminovaleriansäure gelangen konnten.

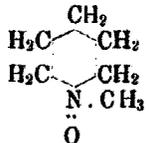
Also war sowohl beim Benzoylaminovaleraldehyd wie beim Benzoylaminomethylphenylacetaldehyd die Oxydation mit Kaliumpermanganat in analoger Weise unter Abspaltung der Benzoylgruppe verlaufen; aber sie liess sich mit den obigen Formelbildern schwer in Einklang bringen.

Nun haben Wernick und der Eine¹⁾ von uns vor mehreren Monaten gefunden, dass Wasserstoffsperoxyd auf *N*-alkylierte Piperidinbasen nicht unter Ringsprengung einwirkt, sondern dass sich ein Atom Sauerstoff an den fünfwerthig gewordenen Stickstoff einfach anaddirt.

So entsteht z. B. aus *N*-Methylpiperidin:



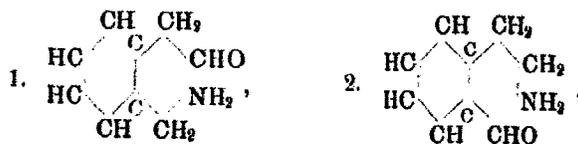
das *N*-Methylpiperidinoxid:



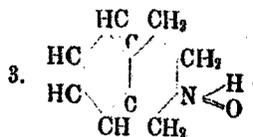
Am Schlusse jener Abhandlung war bemerkt, dass vielleicht auch die durch Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd aus secundären Piperidinbasen entstandenen Aminoaldehyde in dieser Form tautomer reagiren könnten.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1553.

Dies scheint nun in der That bei obiger Reaction der Fall gewesen zu sein, wenigstens lässt sich dieselbe auf diese Weise un-
gezwungen deuten. Für den Aminomethylphenylacetaldehyd kommen
danach folgende Formeln in Betracht:



zwischen denen die Wahl unentschieden bleiben muss, und drittens
die tautomere Form:



Diese Betrachtungen finden auch eine weitere Bestätigung in dem
Verhalten der Aminoaldehyde gegen Schwefelkohlenstoff. Auch hier-
bei verwendeten wir zuerst den Aminovaleraldehyd.

Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf den Aminoaldehyd
geht bei gewöhnlicher Temperatur nur bei tagelangem Zusammen-
stehen vor sich, beim Erwärmen aber schon nach kurzer Zeit. So
wurden 1.5 g Aminoaldehyd mit der berechneten Menge Schwefel-
kohlenstoff (2.3 g) versetzt, die Lösung mit der circa fünffachen
Menge absolutem Aether verdünnt und auf dem Wasserbade am Rück-
flusskühler drei Stunden erwärmt. Beim Erkalten schieden sich Kry-
stalle aus (1 g), die aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und
Aether umkrystallisirt, resp. aus Schwefelkohlenstofflösung durch
Aether gefällt und nach Analyse und Eigenschaften als Piperidin-
dithiocarbamat erkannt wurden. Schmp. 169—171°.

0.1997 g Sbst.: 0.3950 g CO₂, 0.1625 g H₂O.

0.1174 g Sbst.: 11.2 ccm N (12°, 761 mm).

0.1480 g Sbst.: 0.2879 g BaSO₄.

C₁₁H₂₂N₂S₂. Ber. C 53.70, H 9.00, N 11.40, S 26.00.

Gef. » 53.90, » 9.04, » 11.10, » 26.70.

Neben dem so erhaltenen Piperidindithiocarbamat liess sich kein
Sulfoharnstoff nachweisen, dessen Bildung man nach dem gleichzeitigen
Auftreten von Schwefelwasserstoff bei dieser Reaction hätte erwarten
können.

Die Reaction zwischen dem Aminoaldehyd und Schwefel-
kohlenstoff ist also unter Sauerstoffaustritt und nicht unter Wasser-
austritt vor sich gegangen. Der hierbei entstehende Sauerstoff scheint

theils verharzend-oxydirend zu wirken, theils aus dem entstehenden Schwefelwasserstoff Schwefel abzuscheiden, welcher sich auch als solcher nachweisen liess.

Die obige Verbindung zeigte sich, wie erwähnt, in jeder Beziehung mit dem Piperidindithiocarbamat, das Cahours¹⁾ direct durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Piperidin erhalten hatte, identisch. Um diesen Beweis noch sicherer zu führen, zerlegten wir die Schwefelverbindung durch Kochen mit einem kleinen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure in die zu Grunde liegende Base und Schwefelkohlenstoff. Das Reactionsproduct, auf dem Wasserbade eingedampft, bildet, nach dem Abfiltriren von einer kleinen Menge Schwefel, weisse Krystallnadeln, die, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt des salzsauren Piperidins zeigten: 237°.

0.2051 g Subst.: 0.3763 g CO₂, 0.1827 g H₂O.

C₅H₁₁N.HCl. Ber. C 49.40, H 9.90.

Gef. » 50.05, » 9.90.

Es schien uns nun wichtig genug, die Schwefelkohlenstoff-Einwirkung auch an einem anderen Vertreter dieser Aminoaldehyde zu studiren. Wir wählten dazu den Aminovalerpropylaldehyd²⁾, der früher durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Coniin — α -Propylpiperidin — erhalten war. Da das Dithiocarbamat des Coniins in der Literatur noch nicht bekannt war, stellten wir uns dasselbe erst zum Vergleich dar. Coniin wurde mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff allmählich versetzt und das Gemisch 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs verblieb ein bernsteingelbes, ausserordentlich zähes Oel zurück, das nach längerem Stehen fest wurde. Schmp. 58—61°.

0.1798 g Subst.: 0.4046 g CO₂, 0.1681 g H₂O.

C₁₇H₃₄N₂S₂. Ber. C 61.81, H 10.33.

Gef. » 61.40, » 10.35.

Dieses Coniindithiocarbamat ist zum Unterschied von dem Piperidindithiocarbamat in Aether leicht löslich.

Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf den Aminopropylvaleraldehyd (2 g) geschah durch Erwärmen beider Componenten auf dem Wasserbad. Auch hier bildete sich das zähe, in Aether leicht lösliche Oel, welches sofort mit concentrirter Salzsäure zerlegt wurde und als Spaltungsproduct salzsaures Coniin vom Schmp. 218—219° ergab.

¹⁾ Ann. Chim. et Phys. (3) 38, 88.

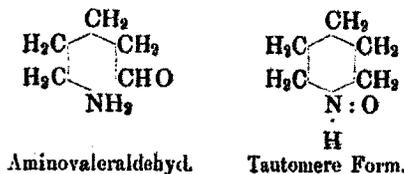
²⁾ Diese Berichte 28, 1459.

0.2048 g Sbst.: 0.4427 g CO₂, 0.2089 g H₂O.

C₈H₁₇N. HCl. Ber. C 58.77, H 11.01.

Gef. „ 58.90, „ 11.06.

Also hatte sich auch hierbei aus dem Aminoaldehyd nur Sauerstoff abgespalten und kein Wasser. Demnach scheinen die Aminoaldehyde bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in ihrer tautomeren Form zu reagiren:



Liessen sich die hier besprochenen Reactionen der Aminoaldehyde am besten durch die Annahme einer tautomeren Form erklären, so trat doch andererseits bei diesen Verbindungen der Charakter als wahre Aminoaldehyde bei der Einwirkung von salpetriger Säure wieder klar hervor.

Zur Ausführung des Versuchs wurde der Aminoaldehyd in wässriger Lösung mit gasförmiger, salpetriger Säure behandelt. Sogleich entstand dadurch eine lebhafte Stickstoffentwicklung, die sich beim Umschütteln zu einem starken Aufschäumen steigerte. Die Flüssigkeit wurde dann mit Aether ausgeschüttelt; nach Abdunsten dieses Lösungsmittels blieb ein gelblicher, stark saurer Syrup zurück, der bei weiterem Einleiten von salpetriger Säure ganz stickstofffrei wurde.

Wir vermutheten hierin die bisher unbekannte δ -Oxyvaleriansäure und versuchten dieselbe zur Analyse durch Destilliren zu reinigen. Hierbei trat aber eine Wasserabspaltung ein — die ja die δ -Oxysäuren leicht beim Erhitzen erleiden — und die ganze Masse verharzte. Deshalb mussten wir uns begnügen, den direct mit Aether extrahirten Syrup nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator zur Analyse zu bringen. Wenn auch die hierbei erhaltenen Zahlen der Oxyvaleriansäure sehr nahe kommen, so hatten wir doch andererseits für diesen Syrup zu wenig Kriterien der Reinheit, um die Analyse als Beweis hier anzuführen, zumal wir bemerkten, dass bei weiterem Einleiten von salpetriger Säure in diesen Syrup seine Zusammensetzung sich augenscheinlich änderte, da sich daraus Krystalle abschieden, die einer anderen Verbindung angehören mussten.

Diese Krystalle erwiesen sich als Bernsteinsäure, die offenbar durch weitere Oxydation der zu Grunde liegenden syrupösen Säure entstanden war. Schmp. 185°.

0.2037 g Sbst.: 0.3046 g CO₂, 0.1007 g H₂O.
 C₄H₅O₄. Ber. C 40.6, H 5.1.
 Gef. » 40.7, » 5.4.

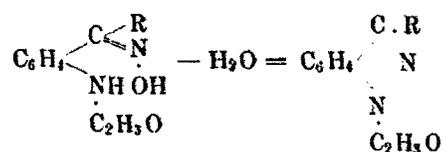
Das Verhalten des Aminovaleraldehyds gegen salpetrige Säure zeigt demnach unzweifelhaft, dass hierbei der Aminoaldehyd als primäre Base reagiert hat.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

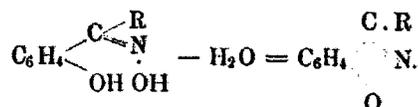
455. K. Auwers und H. Czerny: Zur Kenntniss der Beckmann'schen Umlagerung.

(Eingegangen am 28. October.)

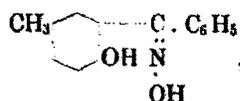
Behandelt man Oxime aromatischer *o*-Amidoketone mit Beckmann'schem Gemisch — Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salzsäuregas —, so entstehen, wie Auwers und v. Meyenburg¹⁾ gezeigt haben, Verbindungen, die als Acetylverbindungen von Isindazolen aufgefasst werden können:



Es war zu erwarten, dass sich Oxime aromatischer *o*-Oxyketone analog in Indoxazene überführen lassen würden:



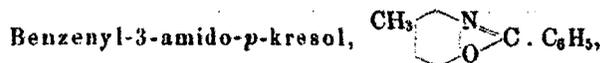
Um dies zu prüfen, haben wir einige Versuche mit dem Oxim des asym. *o*-Oxy-*m*-methylbenzophenons,



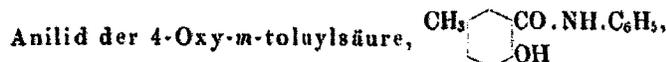
angestellt. Wider Erwarten liess sich jedoch dieses Oxim auf keine Weise in ein Derivat des Indoxazens verwandeln. Wie man auch versuchte, die Wasserabspaltung und damit den Ringschluss zu be-

¹⁾ Diese Berichte 24, 2370; vgl. auch 29, 1255.

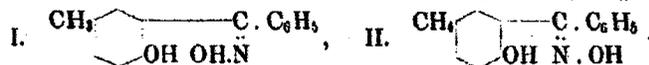
wirken, stets erlitt das Oxim die Beckmann'sche Umlagerung, als deren Producte das



und das



erhalten wurden. Das Mengenverhältniss beider Verbindungen wechselte sehr mit den Versuchsbedingungen; in manchen Fällen wurde nur das Auftreten der Benzenylbase beobachtet. Diese entsteht aus dem Oxim von der Configuration I, während das Anilid der stereoisomeren Form II entspricht:



Zur Anwendung kamen als wasserentziehende Mittel ausser dem Beckmann'schen Gemisch: Chlorzink, Phosphorpentachlorid, Phosphorpenoxyd, entwässertes Kupfersulfat und Destillation unter gewöhnlichem, sowie unter vermindertem Druck.

Dass das Beckmann'sche Gemisch und Phosphorpentachlorid in der angegebenen Weise wirken, ist nicht auffallend; auch vom Phosphorpenoxyd war durch Beckmann's¹⁾ Versuche bekannt, dass es Oxime in Säureamide verwandeln kann. Dass Chlorzink die gleiche Wirkung ausübt, ist unseres Wissens noch nicht beobachtet worden, aber gleichfalls nahe liegend.

Interessanter ist, dass in diesem Falle auch das entwässerte Kupfersulfat zu den umlagernden Agentien gehört, während es in der Regel nur wasserabspaltend wirkt und von Beckmann²⁾ gerade dann verwendet wird, wenn eine Umlagerung der Oxime vermieden werden soll.

Am meisten Beachtung scheint uns aber die Thatsache zu verdienen, dass in diesem Fall die Beckmann'sche Umlagerung auch bei der Destillation, also durch blosse Wärmewirkung eintritt. Die Umwandlung erfolgt zwar nicht vollkommen glatt, immerhin entsteht die Benzenylbase dabei in beträchtlicher Menge. Diese Beobachtung spricht sehr zu Gunsten der von Beckmann³⁾ entwickelten Anschauung, nach der die nach ihm benannte Umlagerung als ein katalytischer Process aufzufassen ist, denn bei der Destillation ist schwerlich die Bildung irgend welcher Zwischenproducte anzunehmen, vielmehr handelt es sich dabei um die directe Ueberführung eines weniger stabilen Systems in ein stabileres.

¹⁾ Vgl. z. B. Ann. d. Chem. 252, 49. ²⁾ Vgl. a. a. O. S. 52.

³⁾ Diese Berichte 27, 300.

Bis jetzt ist eine in gleicher Weise ausgeprägte Neigung zur Beckmann'schen Umlagerung bei keinem anderen Oxim beobachtet worden. Ob hierauf die orthoständige Hydroxylgruppe einen Einfluss ausübt, bleibt noch zu ermitteln.

Die Oxime orthoamidirter Ketone verhalten sich anders, denn z. B. das *o*-Amidobenzophenonoxim lässt sich unter vermindertem Druck fast unzersetzt destilliren.

Experimenteller Theil.

Oxim des asym. *o*-Oxy-*m*-methylbenzophenons.

Das *o*-Oxy-*m*-methylbenzophenon entsteht, wenn man *p*-Kresoläther mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung behandelt und das Reactionsproduct mit Aluminiumchlorid verseift. Das Keton bildet gelb gefärbte Prismen und schmilzt bei 83–83.5°.

Da dieser Körper schon früher im hiesigen Laboratorium von Hrn. Betteridge dargestellt und analysirt worden war, wurde er direct auf Oxim verarbeitet. Zu diesem Zweck wurde 1 Mol.-Gew. Keton mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 4–6 Mol.-Gew. Natron in verdünnter, alkoholischer Lösung 6 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Das Ende der Reaction erkannte man daran, dass die anfangs dunkelbraune Lösung hellgelb geworden war. Nachdem der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt war, wurde das Oxim durch verdünnte Essigsäure ausgefällt und aus Eisessig mehrfach umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 126–128.5°.

Das Oxim bildet kleine, weisse Nadeln und ist in Alkohol, Eisessig und Benzol sehr leicht löslich, unlöslich in Ligroin.

0.3285 g Subst.: 17.8 ccm N (14°, 757 mm).

$C_{14}H_{13}NO_2$. Ber. N 6.17. Gef. N 6.35.

Die Reinigung grösserer Mengen von Oxim bot mitunter Schwierigkeiten; am besten wirkte dann Auflösen in Aether und Wiederausfällen durch gasförmige Salzsäure. Ob das erhaltene Oxim vollkommen einheitlich war, oder noch von der stereoisomeren Form beigemengt enthielt, ist nicht sicher, da es einmal gelang, eine kleine Probe vom Schmp. 135–137° zu isoliren. Für die mit dem Oxim angestellten Versuche ist diese Frage ohne Bedeutung.

Einwirkung von Beckmann'schem Gemisch.

1 Theil Oxim wurde in 10 Theilen Beckmann'scher Mischung gelöst. Beim Einleiten von Salzsäuregas schieden sich zunächst kleine, perlmutterglänzende Blättchen in grosser Menge aus, die sich später wieder auflösten. Nachdem das Gemisch verschlossen über Nacht

gestanden hatte, wurde die dunkelgelb gefärbte, ölige Flüssigkeit in Wasser gegossen. Es schied sich eine weisse, flockige Substanz ab, die in Alkali unlöslich war und auch durch kochende Natronlauge nicht verändert wurde. Aus Alkohol konnte sie leicht umkrystallisirt werden.

Die Verbindung, die später als Benzenyl-3-amido-*p*-kresol erkannt wurde, ist leicht löslich in Aether, Eisessig, Ligroin und Benzol, bildet kleine, weisse Nadeln und schmilzt constant bei 104°.

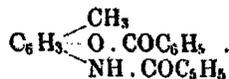
0.2227 g Subst.: 13.1 ccm N (17.5°, 752 mm).

$C_{14}H_{11}NO$. Ber. N 6.70. Gef. N 6.74.

Um die Constitution des Körpers zu bestimmen, wurde er durch vierstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° gespalten. Als Spaltungsproducte entstanden Benzoesäure und ein Amidophenol, das bei 135° schmolz, also den Schmelzpunkt des 3-Amido-*p*-kresols besass. Die Identität wurde durch Vergleich mit einem Präparat erbracht, das nach der Vorschrift von P. Wagner¹⁾ durch Reduction von 3-Nitro-*p*-kresol mit Zinn und Salzsäure dargestellt worden war.

Umgekehrt liess sich die Verbindung vom Schmp. 104° aus 3-Amido-*p*-kresol und Benzoylchlorid wiederaufbauen. Als zu diesem Zweck das Amidokresol mit etwa der dreifachen Menge Benzoylchlorid übergossen wurde, trat eine lebhafte Reaction ein, die durch viertelstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Beim Verreiben mit stark verdünnter Salzsäure hinterliess die anfangs tief orange-gelbe Schmelze einen schwach gelb gefärbten Rückstand, der aus Alkohol in rein weissen Blättchen erhalten wurde.

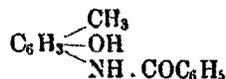
Die Substanz schmolz bei 190—191° und war der Stickstoffbestimmung zu Folge die Dibenzoylverbindung des 3-Amido-*p*-kresols,



0.2490 g Subst.: 9.4 ccm N (13°, 744.5 mm).

$C_{21}H_{17}NO_3$. Ber. N 4.23. Gef. N 4.37.

In verdünnter Natronlauge löste sich die Verbindung allmählich auf. Salzsäure fällte aus der Lösung eine weisse Substanz, die aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirte. Dieser Körper schmolz gleichfalls bei 191°; seine Löslichkeit in Alkalien und eine Stickstoffbestimmung erwiesen jedoch, dass in ihm eine Monobenzoylverbindung des Amidokresols von der Formel



vorlag. Zudem schmolz ein Gemisch beider Substanzen schon bei 160°.

¹⁾ Diese Berichte 7, 1270.

0.3405 g Sbst.: 17.9 ccm N (14°, 755 mm).

$C_{14}H_{13}NO_2$. Ber. N 6.17. Gef. N 6.15.

Durch Einwirkung von Alkali und Benzoylchlorid liess sich das Monoderivat in das Dibenzoat zurückzuverwandeln.

Erhielt man die Mono- oder die Dibenzoyl-Verbindung einige Minuten im Sieden, so entstand aus beiden ein bei 104° schmelzender Körper, der identisch mit dem Umlagerungsproduct des Oxy-methylbenzophenonoxims war.

Einwirkung von Chlorzink.

Als gleiche Gewichtsteile Oxim und frisch geschmolzenes Chlorzink im Schwefelsäurebad allmählich erhitzt wurden, trat bei 155—160° eine heftige Reaction unter Aufzischen ein. Man hielt die Temperatur noch etwa 10 Minuten auf 160°, liess die teigartige, fast schwarze Masse erkalten und verrieb sie dann mit einem Ueberschuss von Natronlauge, um alles Zink in Lösung zu bringen. Ungelöst blieb ein Körper, der nach dem Umkrystallisiren bei 104° schmolz und sich als die oben beschriebene Benzenylbase erwies.

Aus dem alkalischen Filtrat füllte Salzsäure eine ziemliche Menge eines weissen Körpers aus, der aus Alkohol in kleinen, weissen Blättchen vom Schmp. 158—159° krystallisirte. In Benzol, Aether und Ligroin war die Verbindung schwer löslich, mässig in Chloroform.

Eine Stickstoffbestimmung entsprach der Formel $C_{14}H_{13}NO_2$.

0.3171 g Sbst.: 17.6 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{14}H_{13}NO_2$. Ber. N 6.17. Gef. N 6.16.

Die Vermuthung, dass in diesem Körper das Anilid der 4-Oxy-*m*-toluylsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$, vorliege, wurde durch $CO.NH.C_6H_5$

Spaltung der Substanz mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 140—150° bewiesen, denn man erhielt eine Säure, die in Schmelzpunkt und Krystallform mit der 4-Oxy-*m*-toluylsäure übereinstimmte und auch mit Eisenchlorid Blaufärbung ergab. Daneben liess sich Anilin nachweisen.

Das Anilid der 4-Oxy-*m*-toluylsäure oder α -Kresotanolid ist schon früher von Bargioni auf Veranlassung von H. Schiff ¹⁾ dargestellt worden, soll aber bei 53° schmelzen. Diese Angabe wird auf einem Versehen oder Druckfehler beruhen, da, abgesehen von unserer ganz abweichenden Beobachtung, schon aus Analogien ein derartig niedriger Schmelzpunkt für das fragliche Anilid sehr unwahrscheinlich ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 44.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Zu einer Auflösung von 10 g Oxim in wasserfreiem Aether wurden allmählich unter Eiskühlung 15 g Phosphorpentachlorid gefügt. Nach Beendigung der Reaction wurde von ungelöstem Chlorid abfiltrirt und das ätherische Filtrat verdunstet. Ein citronengelber, klebriger Rückstand hinterblieb, der sich durch vorsichtigen Zusatz von Wasser unter starker Wärmeentwicklung in eine zähe, weisse Masse verwandelte. Dieses Product wurde mit Alkohol zu einem dünnen Brei verrieben und dann tropfenweise mit Natronlauge versetzt, bis eine fast vollkommen klare, braune Lösung entstanden war. Diese wurde filtrirt und mit Wasser verdünnt, worauf sich kleine, glänzende Blättchen in geringer Menge abschieden. Sobald deren Menge auf weiteren Wasserzusatz nicht mehr zunahm, wurde abermals filtrirt. Die Blättchen erwiesen sich als die bekannte Benzenylverbindung vom Schmp. 104°.

In der alkalischen Lösung befanden sich zwei Körper, von denen der eine durch organische Säuren, wie Essigsäure, der andere nur durch starke Mineralsäuren, wie Salzsäure, fällbar war. Die Flüssigkeit wurde daher zunächst mit überschüssiger Essigsäure versetzt und der in reichlicher Menge ausgeschiedene Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt 158—159° und die sonstigen Eigenschaften zeigten, dass er identisch mit dem oben beschriebenen Anilid der 4-Oxy-*m*-toluylsäure war.

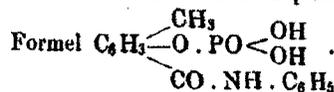
Um aus dem essigsauren Filtrat des Anilids den zweiten Körper auszufällen, bedurfte es eines grossen Ueberschusses von Salzsäure. Dabei schied sich die Substanz zuerst als bräunlich gefärbtes Oel aus, das beim Umrühren und Kratzen krystallinisch erstarrte. Durch nochmaliges Auflösen in Natronlauge und folgeweise Fällung mit Essigsäure und Salzsäure wurde der Körper von etwas beigemengtem Anilid befreit und dann oftmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schliesslich lag der Schmelzpunkt constant bei 187—189°.

Die Substanz besass den Charakter einer starken Säure. Aus der neutralen Lösung ihres Ammoniumsalzes fällte Silbernitrat ein pulveriges, weisses Silbersalz, essigsaures Kupfer ein fast weisses Kupfersalz aus. Mit Chlorbaryum und Chlorcalcium entstanden in der Kälte amorphe Fällungen, die in der Hitze reichlicher und krystallinisch wurden.

Kochte man die ammoniakalische Lösung längere Zeit, so wurde die Verbindung glatt in das Anilid der 4-Oxy-*m*-toluylsäure verwandelt.

Alles dies machte es wahrscheinlich, dass in der bei 187—189° schmelzenden Verbindung ein saurer Phosphorsäureester des

erwähnten Anilids vorlag. In der That ergab eine qualitative Prüfung die Anwesenheit von Phosphor, und die Analysen stimmten auf die



I. 0.2030 g Subst.: 0.4134 g CO₂, 0.0890 g H₂O.

II. 0.2997 g Subst.: 12.7 ccm N (24°, 753 mm).

III. 0.2773 g Subst.: 0.0969 g Mg₂P₂O₇.

C₁₄H₁₄NPO₃. Ber. C 54.72, H 4.56, N 4.56, P 10.10.

Gef. » 55.50, » 4.87, » 4.71, » 9.76.

Dass die Substanz eine zweibasische Säure war, wurde überdies durch die Analyse ihres Silbersalzes nachgewiesen.

Einwirkung von Phosphorpentoxyd.

Phosphorpentoxyd wirkte bei 98–99° heftig auf das Oxymethylbenzophenonoxim ein. Die zusammengeschnolzene, dunkel gefärbte Masse wurde noch etwas höher erhitzt, dann erkalten gelassen und mit Alkali behandelt. Das in Alkali Unlösliche schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 104°, d. h. war Benzenylbase. Die Ausbeute war in diesem Falle gut.

Einwirkung von entwässertem Kupfersulfat.

Ein inniges Gemisch von Oxim und stark geglühtem Kupfersulfat wurde im Schwefelsäurebade erhitzt. Bei 140° trat eine lebhaftere Reaction ein und die Masse wurde teigartig. Nach dem Erkalten wurde mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und der Rückstand mit Alkali behandelt. Der unlösliche Rückstand erwies sich wiederum als die Benzenylverbindung vom Schmp. 104°. Aus der alkalischen Lösung wurde durch Säuren ein bei 83° schmelzender Körper gefällt, der als das *o*-Oxy-*m*-methylbenzophenon erkannt wurde. Das Kupfersulfat hatte somit einen Theil des Oxims in das Keton zurückverwandelt, einen anderen Theil aber umgelagert.

Destillation des Oxims.

Als das Oxim über seinen Schmelzpunkt erhitzt wurde, war zunächst eine Wasserabspaltung zu bemerken. Bei 310° ging dann constant ein hellbraunes Oel über, während gleichzeitig der Geruch von Ammoniak und Benzaldehyd auftrat. Beim Verreiben des Destillates mit verdünntem Alkali schied sich eine dunkelgelbe, amorphe Masse ab, aus der durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht die bekannte Benzenylbase gewonnen wurde.

Aehnlich verlief der Versuch, als die Destillation unter vermindertem Druck ausgeführt wurde.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

456. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber das Verhalten von substituirten Aminonitrilen gegen aromatische Aldehyde bei Gegenwart von Alkali.

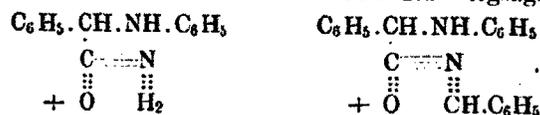
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 28. October.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben wir das Verhalten von aromatischen Anilverbindungen gegen Cyankalium beschrieben. Es erfolgte nicht, wie bei der Aehnlichkeit der Anilverbindungen mit den Aldehyden zu erwarten gewesen wäre, eine Benzoinreaction, sondern es entstanden unter vorhergehender Aufspaltung der Reagentien substituirte Säureamide. Benzylidenanilin und Cyankalium wirkten z. B. auf einander ein, wie ein Gemisch von Benzylidenanilin, Bittermandelöl und Blausäure und zwar in der Weise, dass, wie directe Synthesen zeigten, zunächst das Phenylacetnitril entstand, das dann in alkalischer Lösung die Bestandtheile des Bittermandelöls in der Weise aufnahm, dass sich das Benzylidenphenylacetamid bildete.

Die substituirten Aminonitrile nehmen demnach die Bestandtheile des Aldehyds in demselben Sinne auf, wie die des Wassers; in einem Falle entstehen Säureamide, im andern Falle die Alkyliinderivate derselben.

Nachstehende Formeln veranschaulichen den Vorgang.



Diese neue Darstellungsweise substituirter Säureamide ist eine allgemein gültige, wie die nachfolgenden Arbeiten beweisen sollen.

I. Br. Bruhn²⁾: Benzyliden-Anilin wird durch anhaltendes Kochen mit einer verdünnten, alkoholischen Cyankaliumlösung allmählig vollständig zersetzt. Durch Eintragen der stark braun gefärbten und nach Isonitril riechenden Lösung in Wasser findet eine voluminöse Abscheidung statt, aus der zwei schön krystallisirte Körper von indifferenten Eigenschaften isolirt werden können. In der wässrigen cyankalischen Lösung erzeugt Salzsäure einen voluminösen Niederschlag von gelblichem Aeussern.

Letztere Verbindung ist eine ausgesprochene Säure, da sie sich in Soda sowohl wie Ammoniak leicht löst, und durch Säurezusatz wieder ausgefällt wird. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie leicht rein erhalten. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 194°.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1730.

²⁾ Inauguraldissertation, München. 1897.

Da die genannten Körper viel bequemer auf anderem Wege hergestellt werden können, so soll hier auf ihre Isolirung und Reinigung nicht näher eingegangen sein. Lässt man nämlich molekulare Mengen Benzyliden-Anilin und Benzaldehyd in alkoholischer Cyankalium-Lösung auf einander einwirken, so findet in kurzer Zeit eine bedeutende Krystallisation statt. Dieselbe wird abfiltrirt und durch wiederholtes Erwärmen mit schwach angesäuertem Wasser vom hartnäckig anhaftenden Kali befreit und dann aus Amylalkohol oder Nitrobenzol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise mikroskopische Nadelchen, welche bei 249° schmelzen.

Die Substanz ist in fast allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Die Analyse der scharf getrockneten Substanz (sie hält hartnäckig Amylalkohol zurück) lieferte folgende Zahlen:

$C_{21}H_{18}N_2O$. Ber. C 80.25, H 5.73, N 8.92.
Gef. » 80.1, » 5.79, » 9.01.

Aus der ursprünglichen alkoholischen Mutterlauge konnte durch Eintragen in viel Wasser und darauffolgende Behandlung des harzigen Niederschlags mit Aether-Alkohol noch eine weitere Quantität desselben hochschmelzenden Körpers gewonnen werden. Nach dem Verjagen des Aether-Alkohols hinterblieben ölige Schmierer, welche der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurden. Im Destillat ist Bittermandelöl und Anilin enthalten. Im Rückstand bleibt ein Harzkuchen, welcher wieder mit Aether-Alkohol behandelt wurde. Bei langsamer Verdunstung konnten daraus zwei Körper krystallisirt erhalten werden: Eine kleine Quantität eines in rosafarbenen Blättchen krystallisirenden Productes, das nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol den Schmp. 151° zeigte, aber zu einer genaueren Untersuchung unzureichend war, und in grösserer Menge ein anderer Körper, welcher aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Prismen krystallisirte und bei 208° schmolz. Die Elementar-Analyse ergab für letzteren die gleiche Zusammensetzung wie für den Körper vom Schmp. 249° .

$C_{21}H_{18}N_2O$. Ber. C 80.25, H 5.73, N 8.92.
Gef. » 80.07, » 5.84, » 8.96.

Demgemäss sind beide Körper isomer. Die durch Salzsäure-zusatz aus der wässrigen, cyankalischen Lösung gefällte Säure schmolz, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, bei 194° und gab nach dem Trocknen bei 110° folgende analytische Resultate:

$C_{22}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 73.34, H 5.55, N 7.78.
Gef. » 73.47, » 5.62, » 7.76.

Condensation des Nitrils der Phenylanilidoessigsäure mit Benzaldehyd.

Das Nitril der Phenylanilidoessigsäure wird am bequemsten durch Zugabe von überschüssiger Blausäure zu einer ätherischen Lösung von

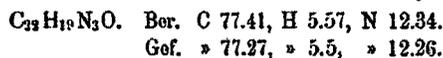
Benzylidenanilin unter Eiskühlung dargestellt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt dasselbe in weissen Krystalldrüsen. Die Ausbeute ist quantitativ.

52 g dieses Nitrils wurden mit 25 g Benzaldehyd und 10 g Aetzkali in 600 ccm Alkohol gelöst und 2 Stunden gekocht. Das Product wurde in Wasser gegossen, filtrirt und durch Alkoholauskochungen in zwei Theile zerlegt. Das Unlösliche (22 g) schmolz bei 247°. Die beim Erkalten des alkoholischen Filtrats sich ausscheidenden Krystalle schmolzen zuerst bei 204°, nach dem Umkrystallisiren bei 208°. Im Fällungswasser war die Säure vom Schmp. 194° in geringer Menge nachzuweisen.

Einwirkung von Cyankalium auf das Nitril der Phenyl-anilidoessigsäure und Benzaldehyd.

21 g Nitril und 12 g Benzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung mit 10 g Cyankalium, in möglichst wenig Wasser gelöst, versetzt. Die Einwirkung erfolgt fast momentan. Doch wurde das Reactions-gemisch einen Tag stehen gelassen. Die ausgeschiedene Krystallmasse (25 g) wurde zuerst mit Wasser gewaschen, getrocknet, dann mit Aether-Alkohol digerirt. Die Substanz entwickelte beim Erhitzen Blausäure und zeigte sich gegen alle Lösungsmittel höchst resistent. Sie schmilzt bei 259° unter Zersetzung. Durch Kochen mit alkoholischem Kali entsteht unter Ammoniakentwicklung die Säure vom Schmp. 194°.

Diese Eigenschaften, im Zusammenhalt mit der Analyse, lassen den Körper als das erwartete Nitril der Säure vom Schmp. 194° erkennen.



Umwandlung der beiden isomeren Körper in einander.

10 g des hochschmelzenden Körpers wurden am Rückflusakühler mit alkoholischem Kali mehrere Stunden gekocht. Es trat alsbald Lösung ein. Der durch Wasserzusatz wieder zur Abscheidung gebrachte Niederschlag wurde filtrirt und mit Alkohol ausgekocht. Im alkoholischen Filtrat krystallisirte der Körper vom Schmp. 208° aus, während im Rückstand unverändertes, hoch schmelzendes Product blieb. Es war ungefähr $\frac{1}{3}$ des hoch schmelzenden in den niedrig schmelzenden Körper übergeführt worden.

Ebenso liess sich umgekehrt der niedrig schmelzende Körper durch Behandlung mit alkoholischem Kali theilweise in den hoch schmelzenden verwandeln.

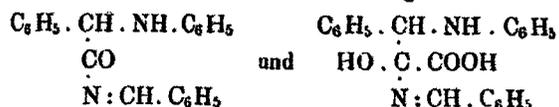
Die Umwandlung des bei 249° schmelzenden, indifferenten Körpers in den bei 208° schmelzenden vollzieht sich auch beim Kochen desselben

mit Eisessig, während umgekehrt der niedrig schmelzende Körper durch längeres Erhitzen auf die Schmelztemperatur fast vollständig in den hoch schmelzenden übergeht.

Spaltung der isomeren Körper und der Säure vom
Schmp. 194°.

Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure werden beide Isomere wie auch die Säure zersetzt. Als Spaltungsproducte treten auf: Bittermandelöl, Ammoniak und Phenylanilidoessigsäure, neben harzigen Producten. Schmilzt man die beiden Isomeren mit Phenylhydrazin zusammen und zieht die Schmelze mit warmem Alkohol aus, so krystallisirt beim Erkalten Benzylidenphenylhydrazon aus.

Auf Grund vorstehender Resultate muss man den Condensationsproducten nachstehende Structurformeln beilegen:

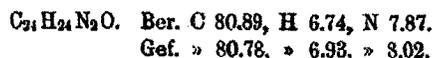


II. L. Gerngross: Die Einwirkung von Cuminol auf Benzylidenanilin bei Gegenwart von Cyankalium führt zu analog constituirten Verbindungen, wie die Condensation von Benzaldehyd mit Benzyliden-Anilin oder Toluidin. Auch in diesem Fall kommt es zur Bildung von zwei isomeren, indifferenten Körpern. Nebenher lassen sich das durch Blausäureanlagerung in statu nascendi an die Isomeren gebildete Nitril und die durch Verseifung desselben resultirende Säure leicht fassen. Im Allgemeinen mag aber bemerkt werden, dass der Cuminaldehyd bei den Condensationen gerne Verschmierung bewirkt, sodass meist nur eine geringe Ausbeute an Condensationsproducten erzielt wird.

Einwirkung von Cyankalium auf molekulare Mengen von Benzyliden-Anilin und Cuminol in alkoholischer Lösung.

a) Bei gewöhnlicher Temperatur.

50 g Benzyliden-Anilin wurden in 500 g Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Cuminol (41 g) versetzt und dazu 20 g Cyankalium gegeben. Nach 10-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen. Es fiel ein harziger Körper aus, der nach umständlicher Reinigung bei 226° schmilzt. Derselbe ist löslich in Methyl- und Amyl-Alkohol, Essigester, Chloroform, unlöslich in kaltem Benzol, Ligroin und Petroläther. Aus Alkohol krystallisirt er in concentrisch gruppirten, seideglänzenden Nadeln, die sich asbestartig verfilzen.



Aus dem Fällungswasser erhält man durch Zugabe von Salzsäure einen schmutzig-weißen, flockigen Niederschlag von saurem Charakter. Derselbe erwies sich als ein Gemisch von Cuminsäure und der neuen Säure. Die Trennung wird durch fractionirtes Lösen in Alkali und Fällen mit Salzsäure ermöglicht. Der Schmelzpunkt der neuen Säure liegt bei 208°. Sie bildet kleine weiße Nadeln, die leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, ziemlich löslich in Aether und schwer löslich in Benzol sind.

$C_{15}H_{20}N_2O_3$. Ber. C 74.62, H 6.47, N 6.97.
Gef. » 74.42, » 6.58, » 7.21.

Die analysirte Säure unterscheidet sich somit vom indifferenten Körper durch einen Mehrgehalt der Elemente der Ameisensäure. Zur Erklärung ihrer Bildung muss man die intermediäre Entstehung eines Nitrils durch Blausäureanlagerung an den indifferenten Körper annehmen, das dann durch das überschüssige Alkali zur Säure verseift wird. Dieses Nitril liess sich in der That fassen bei der

Condensation von Benzylidenanilin mit Cuminol durch Cyankalium bei höherer Temperatur.

50 g Benzylidenanilin in 500 g Alkohol wurden mit 41 g Cuminol und 38 g Cyankalium in wässriger Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Es entweicht Ammoniak und die Lösung nimmt eine dunkle Farbe an. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein weichflüssiges Harz aus, das mit Wasserdampf behandelt wird. Im Fällungswasser ist wieder die Säure vom Schmp. 208°, neben Cuminsäure, enthalten. Beim längeren Stehen des eingeeengten Fällungswassers scheidet sich ein bei 197 $\frac{1}{2}$ ° schmelzender Körper aus, dessen Menge jedoch zu einer genaueren Untersuchung unzureichend war. Er ist indess zweifellos identisch mit dem später beschriebenen Product vom Schmp. 198°. Aus dem bei der Destillation mit Wasserdampf zurückgebliebenen Harzkuchen liess sich ein Körper vom Schmp. 256° gewinnen, der ein Nitril ist.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löst es sich in geringer Menge in Aceton und Methylalkohol, besser in Anilin, aus dem es durch Alkohol wieder gefällt wird.

$C_{15}H_{25}N_3O$. Ber. C 78.33, H 6.53, N 10.96.
Gef. » 78.21, » 6.69, » 10.79, 11.11.

Condensation von Phenylanilidonitril mit Cuminol in alkoholisch-alkalischer Lösung.

30 g Nitril wurden in Alkohol gelöst, mit 6 g alkoholischem Kali versetzt und 21 g Cuminol unter Erwärmen zugegeben. Beim Verdünnen mit Wasser wurde ein feinpulvriger Körper gefällt, der sich erst nach längerem Erwärmen absetzte und filtriren liess. Beim Einengen des Filtrates scheidet sich ein rother, harziger Körper aus.

Beide Ausfällungen wurden für sich untersucht. Die erste bestand aus einem Gemenge des Nitrils vom Schmp. 256° (3 g) mit dem indifferenten Körper von Schmp. 226° (5 g).

Die zweite Ausfällung besteht der Hauptsache nach aus einem Körper vom Schmp. 198°. Derselbe ist leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Chloroform, Essigester, Amylalkohol, heissem Benzol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroin und Petroläther. Er krystallisiert in perlmutterglänzenden, schwach gelben, monoklinen Tafelchen.

$C_{24}H_{24}N_2O$. Ber. C 80.89, H 6.74, N 7.87.
Gef. » 80.72, » 7.01, » 8.03.

Der Körper ist also isomer mit dem bei 226° schmelzenden.

Umwandlung der beiden isomeren Körper in einander.

1. Durch Kochen mit alkoholischem Kali.

3 g des Körpers vom Schmp. 226° wurden mit einer Lösung von 2 g KOH in 20 g Alkohol 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dadurch wurde eine vollständige Umlagerung in den niedrig schmelzenden bewirkt.

2 g des bei 198° schmelzenden Productes wurden mit 1 g KOH, in 15 g Alkohol gelöst, 8 Stunden gekocht. Der Körper wurde wieder unverändert zurückgewonnen.

2. Durch Kochen mit alkoholischer Cyankaliumlösung.

5 g des bei 226° schmelzenden Körpers wurden in 100 g Alkohol gelöst und mit 5 g wässriger Cyankaliumlösung 9 Stunden gekocht. Es liessen sich 2 g des niedrig schmelzenden Körpers isoliren.

2 g des niedrig schmelzenden Körpers wurden in 50 g Alkohol mit 2 g wässrigem Cyankalium gleichfalls 9 Stunden gekocht. Es konnte nur $\frac{1}{2}$ g Substanz vom Schmp. 226° gewonnen werden. Die grössere Menge blieb unverändert.

3. Durch Erhitzen auf die Schmelztemperatur.

Erhitzt man den bei 198° schmelzenden Körper einige Zeit auf ca. 200°, so geht er in den Körper vom Schmp. 226° über, während letzterer, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, einen bei 294° schmelzenden Körper von complicirter Zusammensetzung liefert.

4. Durch Kochen mit Eisessig.

Der Körper vom Schmp. 226° wird quantitativ in den niedrig schmelzenden verwandelt.

Zur Darstellung des hoch schmelzenden Nitrils in grösserer Menge condensirt man molekulare Mengen Phenylanilidoacetonitril und Cuminol mit Cyankalium. 30 g Nitril werden in 300 g Alkohol gelöst, dazu 22 g Cuminol und 16 g Cyankalium in wässriger Lösung gegeben.

Hierauf wird das Gemisch eine halbe Stunde gekocht, wobei Ammoniak entweicht. Beim Eingiessen in Wasser fällt ein Harz aus, welches, in der üblichen Weise gereinigt, nur den Körper vom Schmp. 256° (8 g) liefert. Das alkalische Fällungswasser enthält wieder, neben Cuminsäure, die Säure vom Schmp. 208°.

Verseifung des Nitrils vom Schmp. 256° zur Säure vom Schmp. 208°.

3 g des Nitrils wurden mit 10 g Kalilauge in 30 g Alkohol gelöst und 10 Stunden lang gekocht. Beim Kochen trat lebhaft Ammoniakentwicklung auf. Als eine Probe in Wasser gegossen keine Fällung mehr hervorrief, wurde die alkoholische Lösung eingedampft und der in Wasser gelöste Rückstand fractionirt mit Salzsäure gefällt. Man erhielt so die dem Nitril entsprechende Säure vom Schmp. 208°.

Spaltung der Körper.

a) Durch Kochen mit Salzsäure.

5 g des bei 226° schmelzenden Körpers wurden mit 20 g Salzsäure 2 Stunden gekocht. Es wurden als Spaltungsproducte nachgewiesen: Cuminol, Ammoniak und Phenylanilidocessigsäure.

Die gleichen Spaltungsproducte resultiren bei der Zersetzung des niedrig schmelzenden Körpers, nur ist derselbe weit schwerer angreifbar.

b) Durch Schmelzen mit Phenylhydrazin.

Schmilzt man beide Isomere mit Phenylhydrazin, so bildet sich bei 127—130° schmelzendes Cuminhydrazon in guter Ausbeute.

In einem zweiten Theil wurden Versuche angestellt, die erwähnten Ausgangskörper im umgekehrten Sinne zu condensiren, d. h. es wurden Cumylidenanilin und Benzaldehyd bei Gegenwart von Cyankalium auf einander wirken gelassen; es zeigte sich indess, dass die vermutheten Körper nicht entstehen, vielmehr Producte gebildet werden, die sich in nichts von den bereits beschriebenen unterscheiden. Man muss daher annehmen, dass der Benzaldehyd bei der Reaction den Cuminaldehyd austreibt.

Anhang. Das Cumenylanilidocetonitril wurde in der üblichen Weise aus Cumylidenanilin und Blausäure hergestellt.

Es krystallisirt aus Alkohol in monoklinen, glasglänzenden Prismen. Schmp. 86°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin.

$C_{17}H_{18}N_2$. Ber. C 81.60, H 7.2, N 11.2.

Gef. » 81.31, » 7.53, » 11.29.

Das Säureamid, aus dem Nitril durch concentrirte Schwefelsäure erhalten, stellt einen in glänzenden farblosen Prismen krystallisirenden Körper vom Schmp. 159° dar. Es ist leicht löslich in Holzgeist, gewöhnlichem Alkohol, Essigester und Amylalkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin.

$C_{17}H_{20}N_2O$. Ber. C 76.12, H 7.46, N 10.45.

Gef. » 75.89, » 7.51, » 10.64, 10.73.

Das Säureamid bildet auch eine krystallisirte Nitrosoverbindung vom Schmp. 132°.

Cumenylanilidoessigsäure wird glatt durch Kochen des Säureamids mit alkoholischem Kali erhalten. Sie bildet weisse, zu kleinen Wäzchen vereinigte Nadeln, die unter lebhafter Zersetzung bei 158° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Essigsäure, Chloroform, weniger in Benzol.

$C_{17}H_{19}NO_3$. Ber. C 75.83, H 7.07, N 5.21.

Gef. » 75.65, » 7.29, » 5.48.

III. P. Scheitz: Benzyliden-*p*-Anisidin wird erhalten durch Zusammenschmelzen von *p*-Anisidin mit Benzaldehyd in molekularen Mengen. Dasselbe ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in fettglänzenden Blättern und schmilzt bei 72°. Es zeigt schwach basischen Charakter, da es sich in Salzsäure leicht löst, dabei aber sogleich in die Componenten zerfällt. Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung.

$C_{14}H_{13}NO$. Ber. C 79.59, H 6.17, N 6.66.

Gef. » 79.33, » 6.18, » 6.44.

Die Anlagerung von Blausäure geschieht wiederum in der Weise, dass man die Base mit Aether verdünnt und Blausäure unter Eiskühlung zutropfen lässt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Nitril als eine warzige Krystallmasse, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°. Beim Erhitzen zersetzt sich das Nitril unter Blausäureentwicklung. Die Analyse gab folgende Werthe:

$C_{15}H_{14}N_2O$. Ber. N 11.76. Gef. N 12.11.

Das Säureamid krystallisirt aus Alkohol in Platten und hat den Schmp. 120°.

$C_{15}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 70.31, H 6.25, N 10.93.

Gef. » 70.07, » 6.56, » 11.27.

Durch anhaltendes Kochen des Säureamids mit 20-procentiger Salzsäure entsteht die Phenyl-*p*-anisidoessigsäure. Dieselbe wird aus verdünntem Alkohol krystallisirt erhalten. Sie schmilzt bei 184° unter Zersetzung, ist sehr empfindlich und färbt sich in Folge dessen leicht braun.

$C_{15}H_{15}NO_3$. Ber. C 70.03, H 5.83, N 5.44.

Gef. » 69.77, » 5.67, » 5.78.

Benzyliden-*p*-Anisidin wird durch Kochen mit wässrig-alkoholischer Cyankaliumlösung erst nach etwa 30 Stunden vollständig zersetzt. Als Reactionsproducte konnten ein indifferenten Körper vom Schmp. 193° und eine Säure isolirt werden, neben kleinen Mengen undefinirter, nicht näher untersuchter Substanzen.

Der indifferente Körper wird aus der in Wasser gegossenen Reactionsmasse durch Extraction mittels Aether gewonnen, während die Säure aus dem alkalischen Fällungswasser durch Zusatz von Mineralsäure sich abscheiden lässt. Die Menge derselben ist im Verhältniss zu den übrigen Condensationsproducten weitaus überwiegend. Der indifferente Körper, Schmp. 193°, welcher aus Methylalkohol in glänzenden Nadeln erhalten wird, kann bequem nach dem weiter unten angegebenen Verfahren dargestellt werden. Er gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_{27}H_{30}N_2O_2$. Ber. C 76.74, H 5.81, N 8.14.
Gef. » 76.65, » 5.87, » 8.92.

Die aus der cyankalischen Lösung abgeschiedene Säure krystallisirt aus Weingeist in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln und schmilzt unter Aufbrausen bei 198°. Sie besitzt 1 Molekül Krystallwasser, welches bei vorsichtigem Trocknen im Wasserstoffstrom weggeht.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

$C_{23}H_{22}N_2O_4$. Ber. C 70.40, H 6.1, N 7.44.
Gef. » 70.76, » 5.64, » 7.17.

Condensation von Benzylidenanisidin mit Benzaldehyd und Cyankalium.

Die genannten Agentien wurden in den üblichen Mengenverhältnissen auf einander wirken gelassen. Die Reaction ist nach kurzem Erwärmen beendigt. Durch Abdestilliren eines Theils des Alkohols und Eintragen des Rückstandes in Wasser entsteht ein amorpher Niederschlag, welcher am besten wiederholt mit Aether extrahirt wird, wobei indessen nicht der ganze Niederschlag vom Aether aufgenommen wird. Der ungelöst gebliebene Theil wird filtrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise leicht den Körper vom Schmp. 193°. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen zweiten Körper, der, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 222° zeigte. Dieses Product entsteht hierbei nur in geringer Ausbeute. Aus dem alkalischen Fällungswasser konnte wiederum die Säure vom Schmp. 198° gewonnen werden.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf molekulare Mengen *p*-Anisidophenylacetonitril und Benzaldehyd.

5 g Nitril werden in 50 ccm Alkohol gelöst, dazu die berechnete Menge Benzaldehyd gegeben und diese Mischung mit einer Lösung

von 4 g Kalilauge in Alkohol versetzt. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Krystallen, die nach und nach das Gefäss erfüllen. Die Krystallmasse wird abgesaugt, mit Wasser digerirt, um das anhaftende Alkali wegzubringen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so den Körper vom Schmp. 222° in vorzüglicher Ausbeute. Aus der alkoholischen Mutterlauge können noch weitere Mengen desselben gewonnen werden.

Analyse des Körpers vom Schmp. 222°.

$C_{22}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 77.07, H 6.02, N 8.44.

Gef. » 76.74, » 5.81, » 8.14.

Es besitzt somit der Körper vom Schmp. 222° die gleiche Zusammensetzung wie der bei 193° schmelzende, ist also damit isomer.

Beide können auch nach den oben angegebenen Methoden in einander übergeführt werden.

Condensation von Anisidophenylacetonitril mit Benzaldehyd und Cyankalium.

Molekulare Mengen Nitril und Bittermandelöl werden in Alkohol gelöst und dazu eine concentrirte, wässrige Lösung von Cyankalium gegeben. Nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Dieselbe besteht aus einem Gemisch von zwei Körpern; durch Auskochen mit Alkohol oder Benzol gewinnt man zunächst den indifferenten vom Schmp. 222°. Im Rückstand, also ungelöst, bleibt der andere, welcher bei 233° unter Blausäureentwicklung schmilzt.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird er in die Säure vom Schmp. 198° übergeführt. Diese Eigenschaften sowie die Analyse des Körpers charakterisiren ihn als das Nitril der Säure vom Schmp. 198°.

$C_{23}H_{21}N_3O_2$. Ber. C 74.3, H 5.66, N 11.3.

Gef. » 74.3, » 5.61, » 11.51.

Die beiden indifferenten Körper sowohl wie die Säure liefern durch Kochen mit Salzsäure als Spaltungsproducte: Bittermandelöl, Ammoniak und Phenyl-*p*-anisidoessigsäure. Es ist ihnen auch aus diesem Grunde eine analoge Structur zuzuschreiben wie den früher beschriebenen Körpern.

IV. R. Luppe: Ueber die Condensationsproducte des Anhydroformaldehyd-Anilins mit Benzaldehyd und Cyankalium. Molekulare Mengen von Anhydroformaldehyd-Anilin, Bittermandelöl und Cyankalium reagiren unter spontaner Erwärmung mit einander, die Lösung färbt sich rasch braun, entwickelt Ammoniak und riecht auch nach Isonitril. In Wasser gegossen, scheidet sich eine gelbe Harzmasse ab, welche langsam zu einem harten Kuchen erstarrt. Um das anhaftende Alkali zu entfernen, muss derselbe zer-

kleinert und wiederholt mit Wasser gewaschen werden. Durch Digestion mit Aether-Alkohol, welcher hauptsächlich die schmierigen Antheile wegnimmt, hinterbleibt ein krystallinischer Körper, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol den constanten Schmp. 219° zeigte. Die zur Verdunstung gebrachte ätherisch-alkoholische Lösung hinterliess Schmierer, welche der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurden, um die flüchtigen Antheile zu entfernen. Im Rückstand blieb wieder ein Harzkuchen, der durch die gleiche Behandlung mit Aether-Alkohol weitere Mengen des Körpers vom Schmp. 219° lieferte. Die cyanalische Lösung gab beim Ansäuern einen flockigen Niederschlag, der an kochendes Wasser Benzoesäure und Anilidoessigsäureamid abgab; die Hauptmenge des Niederschlages blieb jedoch in Wasser ungelöst und verhielt sich auch gegen andere Lösungsmittel sehr resistent. Die Reinigung der Säure gelingt am besten in der Weise, dass man sie in heissem Alkohol unter Zugabe von einigen Tropfen Ammoniak in Lösung bringt und dann mit Eisessig wieder ansäuert. Beim Erkalten krystallisirt sie in wohl ausgebildeten, weissen Nadelchen, welche bei 239° unter Aufschäumen schmelzen.

Die analytischen Daten des indifferenten, bei 219° schmelzenden Körpers sind die folgenden:

$C_{15}H_{14}N_2O$. Ber. C 75.63, H 5.88, N 11.76.
Gef. » 75.4, » 6.22, » 11.67.

Die für die Säure gefundenen Werthe sind die folgenden:

$C_{15}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 67.61, H 5.63, N 9.86.
Gef. » 67.9, » 6.13, » 9.93.

Condensation von Anilidoacetonitril mit Benzaldehyd durch alkoholisches Kali.

Molekulare Mengen der Ingredientien wurden in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Kalilauge versetzt. Es trat eine lebhaft Reaction ein, die von mässiger Ammoniakentwicklung begleitet war. Nach zweitägigem Stehen hatte sich eine gelbe Krystallkruste gebildet, während die Mutterlauge, mit Wasser versetzt, eine gelbe Fällung ergab, die allmählich zu einem Kuchen erstarrte. Im alkalischen Filtrat fand sich wieder Benzoesäure und die neue Säure vom Schmp. 239° in allerdings geringer Menge. Die ursprüngliche gelbe Krystallkruste wurde vom anhaftenden Alkali durch Waschen mit angesäuertem Wasser befreit, getrocknet und aus Benzol-Alkohol krystallisirt. Der bei 219° schmelzende Körper wird auf diese Weise in vorzüglicher Ausbeute gewonnen.

Der gelbe, durch Wasser-Zusatz gefällte Kuchen wurde zunächst wieder mit Aether-Alkohol zur Entfernung schmieriger Theile behandelt, das ungelöst gebliebene Product mit Wasser ausgekocht und

dann mit heissem Alkohol ausgezogen. Ungelöst blieb der bei 219° schmelzende Körper. Aus der alkoholischen Lösung schoss beim langsamen Verdunsten des Alkohols eine reichliche, weisse Krystallisation an, die anfangs bei 152—154° schmolz, nach wiederholter Behandlung mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol sich indess bis zum Schmp. 168—169° bringen liess. Am schönsten erhält man diesen Körper aus ätherischen Lösungen krystallisirt. Er bildet schwere, tafelförmige, weisse Krystalle vom Schmp. 169°.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus höher siedenden Mitteln, wie Alkohol, ändert er beständig seinen Schmelzpunkt, indem er sich hierbei partiell wenigstens in den Körper vom Schmp. 219° umlagert.

$C_{15}H_{14}N_2O$. Ber. C 75.63, H 5.88, N 11.76.

Gef. * 76.19, * 5.75, * 11.63.

Der Körper ist somit isomer mit dem bei 219° schmelzenden.

Condensation des Anilidoessigsäurenitrils mit Benzaldehyd und Cyankalium.

60 g Nitril und 56 g Benzaldehyd wurden gemischt und zu einer Lösung von 20 g Cyankalium in 50 g Wasser und 300 g Alkohol gegeben. Das Reaktionsgemisch bräunte und erhitze sich bis zum Kochen. Es entwich viel Ammoniak. Als nach mehrtägigem Stehen keine Krystallisation eingetreten war, wurde die Lösung in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene gelbe Product ging mit Aether-Alkohol behandelt vollständig in Lösung. Es wurde nach dem Verdunsten desselben der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die rückständige, nunmehr compactere Masse ging bei erneuter Behandlung mit Aether-Alkohol nur mehr theilweise in Lösung. Zurückblieb ein gelblicher Körper, der sich gegen alle Lösungsmittel sehr indifferent verhielt. Am besten ging die Reinigung mit Alkohol-Eisessig. Man erhielt ihn daraus in mikrokrySTALLINISCHER Form vom Schmp. 253°. Eine Stickstoffbestimmung, sowie der beim Erhitzen auftretende Blausäuregeruch deuteten darauf hin, dass in dem Körper das Nitril der bei 239° schmelzenden Säure vorlag.

$C_{15}H_{15}N_3O$. Ber. N 15.83. Gef. N 15.41.

Diese Vermuthung wird durch die Thatsache gestützt, dass sich der Körper bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali in die Säure vom Schmp. 239° überführen lässt.

Das alkoholische Fällungswasser von dieser Condensation enthielt beträchtliche Mengen der Säure vom Schmp. 239°.

Umwandlungsversuche der isomeren Körper.

Der indifferente Körper vom Schmp. 169° wird, wie bereits erwähnt, beim blossen Umkrystallisiren aus heissem Alkohol partiell in den bei 219° schmelzenden verwandelt. Diese Umwandlung geht

nun glatt vor sich, wenn man denselben einige Stunden auf 170° erhitzt. Das Gleiche wird erreicht, wenn man den bei 169° schmelzenden Körper mit alkoholischem Kali oder Cyankalium kurze Zeit kocht, sodass es den Anschein gewinnt, als sei in alkalischer Lösung die hochschmelzende Form die stabile, was auch aus den quantitativen Verhältnissen der Körper bei den Condensationen hervorgeht. Umgekehrt gelingt die Ueberführung des hoch schmelzenden Körpers in den niedrig schmelzenden nur durch die Acetylierung. Der hoch schmelzende Körper wird zuerst in ein in Blättern krystallisirendes, bei 137° schmelzendes Acetylderivat verwandelt, welches sehr leicht zersetzlich ist, indem es Essigsäure abspaltet und hierbei den Körper vom Schmp. 169° liefert.

Durch anhaltendes Kochen mit 20-proc. Salzsäure werden die indifferenten Körper wie die Säure gespalten. Als Zersetzungsproducte wurden gefasst: Bittermandelöl, Ammoniak und Anilid-essigsäure.

V. W. Sieber: Ueber Abkömmlinge des Anhydroformaldehyd-*p*-Toluidins¹⁾.

Condensation von Anhydroformaldehyd-*p*-Toluidin mit Benzaldehyd durch Cyankalium.

A. In der Kälte.

100 g Base wurden in einer Schüttelflasche mit 750 ccm Alkohol verdünnt und dazu 20 g Cyankalium, in möglichst wenig Wasser gelöst, gegeben; zuletzt wurde die Lösung mit 100 g Benzaldehyd versetzt. Nach 14 Stunden war ein Farbenschlag von gelb in roth eingetreten. Da keine Krystallisation erfolgt war, wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wodurch sich ein gelbroth gefärbtes, harziges Product ausschied. Dasselbe war in unreinem Zustande in einem Alkohol-Aether-Gemisch unlöslich, konnte aber, nachdem das anhaftende Alkali beseitigt war, in Alkohol gelöst werden, aus dem es in weissen, prismatischen Säulen vom Schmp. 245° krystallisirte. Gegen Säuren und Basen zeigte es ein indifferentes Verhalten.

Dieser Körper wurde analysirt und lieferte folgende Zahlen:

$C_{16}H_{16}N_2O$. Ber. C 76.18, H 6.35, N 11.11.
Gef. » 76.17, 76.05, » 6.70, 6.48, » 11.22.

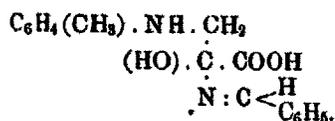
Die ätherisch-alkoholische Flüssigkeit wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Dabei wurden gewonnen ein harziger Kuchen und ein flockiges Product, das sich im Destillationskolben beim Erkalten ausschied. Das flockige Product schmolz, aus Benzol krystallisirt, bei 168°, während der harzige Kuchen aus dem indifferenten Körper vom Schmp. 245° bestand.

¹⁾ Inauguraldissert. Erlangen 1897.

tropfen deutlich zu erkennen war, sich im Moment der Abspaltung mit der Methylengruppe eines anderen Moleküls in Reaction setzte.

Bei dem Versuche, die Säure im Einschlussrohre bei 120° mit 20-proc. Salzsäure zu zerlegen, wurde eine tiefer gehende Zersetzung herbeigeführt.

Diese Säure dürfte analog der von v. Miller und Plöchl dargestellten construirt sein:

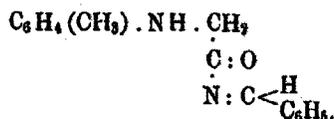


Condensation des Nitrils der *p*-Toluidoesigsäure mit Benzaldehyd.

A. In der Kälte.

50 g Nitril wurden in 500 cem Alkohol gelöst, 15 g alkoholisches Kali zugegeben und zuletzt die berechnete Menge Benzaldehyd (35 g). Da selbst nach drei Wochen keine Krystallisation erfolgt war, wurde die schwach gelb gefärbte Lösung in Wasser gegossen und auf die schon beschriebene Weise untersucht. Das im Wasser ausgeschiedene Product war ein Gemisch, das von 163–211° schmolz und durch Kochen mit Wasser getrennt werden konnte. Dabei ging der Körper vom Schmp. 168° in Lösung und das Product vom Schmp. 245° blieb zurück. Aus dem Fällungswasser konnte keine Spur einer Säure erhalten werden.

Dadurch ist erwiesen, dass der indifferente Körper durch Anlagerung von Benzaldehyd an das zuvor gebildete Nitril entsteht und daher folgende Constitution besitzt:



B. In der Hitze.

Dieselben Mengen der Ausgangsproducte wie bei A. wurden eine halbe Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Der Farbenschlag von gelb in roth war bald eingetreten, doch erfolgte auch hier nach längerem Stehen keine Krystallisation, dagegen roch bei diesem Versuch die Flüssigkeit stark nach Benzaldehyd. Bei der leichten Verseifbarkeit des Nitrils war hier 1. Product vom Schmp. 168° in grösster Menge entstanden, 2. Product vom Schmp. 245° in ganz geringer Ausbeute, da bei der leichten Verseifbarkeit des Nitrils der Benzaldehyd nicht mehr in Reaction treten konnte. Säure konnte nicht nachgewiesen werden.

Einwirkung von Cyankalium auf ein Gemisch von *p*-Toluidoesigsäure-Nitril und Benzaldehyd.

A. In der Kälte.

Um die Wirkungsweise des Cyankaliums näher studiren zu können, wurden 20 g Nitril in 200 ccm Alkohol gelöst, hierauf 6 g Cyankalium, gelöst in möglichst wenig Wasser, zugegeben und zuletzt 14 g Benzaldehyd. Nach sechs Stunden war der Farbumschlag eingetreten. Auch hier fand keine krystallinische Ausscheidung statt. Aus dem Fällungswasser wurde mit Essigsäure die Säure vom Schmp. 228° ausgefällt. Die Ausbeute an Rohmaterial betrug 19 g. Das zugehörige Nitril konnte nicht gefasst werden.

B. In der Hitze.

Bei diesem Ansatz wurde, neben dem indifferenten Körper vom Schmp. 245°, zum grössten Theil Säure vom Schmp. 228° erhalten.

Dadurch ist die Entstehungsweise der Säure klar ersichtlich. Das Cyankalium wirkt nicht nur condensirend, sondern nimmt auch an der Reaction theil, und zwar muss das dabei entstehende Nitril sehr leicht verseifbar sein, da es in keinem Falle gelang, dasselbe zu fassen.

Versuch, den Körper vom Schmp. 245° umzulagern.

Die beiden Versuche, mit Cyankalium sowohl als mit Eisessig den indifferenten Körper umzulagern, misslangen, in jedem Falle wurde das Ausgangsproduct unverändert zurückgewonnen. Ebenso war es nicht möglich, ein Acetylproduct dieses Körpers zu erhalten.

Darstellung des Nitrils der *p*-Toluidoesigsäure.

Die Darstellung dieses Nitrils haben schon viele Chemiker versucht¹⁾. Die Bildung desselben erfolgt leicht durch Addition von absoluter Blausäure an die Schiff'sche Base. Es krystallisirt aus Benzin in grossen, derben Krystallen des monoklinen Systems und schmilzt bei 61° unter Zersetzung. In Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther ist es leicht löslich.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

$C_9H_{10}N_2$. Ber. C 73.97, H 6.84, N 19.17.
Gef. » 74.05, » 6.94, » 19.08.

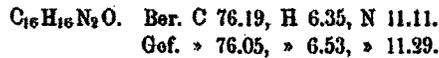
Darstellung des Säureamids.

30 g Nitril wurden nach der Methode von Tiemann verseift. Das erhaltene Amid krystallisirt aus Wasser in glänzenden, weissen

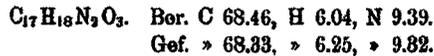
¹⁾ Diese Berichte 8, 1158; 10, 2074; 23, 1997; 25, 2280.

ständen nur ein indifferenten Körper und die entsprechende Säure zu bekommen.

12 g Base und 19 g Benzaldehyd werden mit wässrig-alkoholischer Cyankaliumlösung 1 Stunde erhitzt. Beim Eintragen in Wasser scheidet sich ein gelber Körper aus, der, sorgfältig gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 152° besitzt. Nach der Analyse besitzt er die Zusammensetzung:



Aus dem Fällungswasser schied sich nach Zugabe von Essigsäure eine flockige Säure aus, welche aus Alkohol gereinigt und krystallisiert erhalten wird. Sie schmilzt bei 179° unter Zersetzung und hat nach der Analyse die Zusammensetzung:



Die gleichen Condensationsproducte erhält man mit besserer Ausbeute wiederum durch directe Einwirkung des Phenylmethyamid-acetonitrils auf Bittermandelöl in alkoholisch-alkalischer wie cyanalkalischer Lösung.

Die Versuche, den Körper vom Schmp. 152° in einen isomeren umzulagern, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure wird der indifferente Körper gespalten.

Als Spaltkörper wurden gefunden: Bittermandelöl, Ammoniak und Phenylsarkosin.

Aus dem Nitril des Phenylsarkosins wurde ein Nitrosoderivat, welches bei 143° schmilzt und aus Alkohol in glasglänzenden Täfelchen krystallisiert, dargestellt. Desgleichen gewinnt man aus dem Nitril durch directe Anlagerung von Schwefelwasserstoff das schön krystallisierte, bei 187° schmelzende Thiamid. Ebenso bildet das Phenylsarkosin sowie sein Amid schön krystallisierte Nitroverbindungen.

457. W. v. Miller und J. Plöchl; Ueber die Einwirkung
von Zimmtaldehyd auf Phenyltoluidoacetonitril.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. techn. Hochschule
München.]

(Eingegangen am 28. October.)

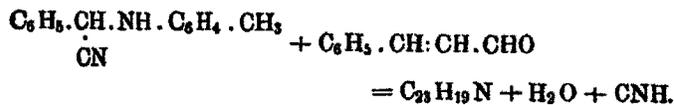
In den vorhergehenden Arbeiten wurde eine Reihe von Aldehyden der aromatischen und der Fett-Reihe mit Anilverbindungen und Cyankalium bezw. mit Aminonitrilen und alkoholischem Kali in Reaction gebracht. Bei Anwendung aromatischer Aldehyde bildeten sich ausnahmslos zwei indifferente, stereomere Körper, die als alkyliensubstituirte Aminosäureamide zu betrachten sind, sowie ein hierzu gehöriges Nitril und die davon sich ableitende Säure; bei Anwendung von Aldehyden der Fettreihe bildete sich jedoch immer nur ein substituirtes Säureamid (kein Isomeres) mit einer hinzugehörigen Säure.

Es war nun interessant zu untersuchen, ob auch ungesättigte Aldehyde die gleiche Reaction zeigten. Dies war nicht der Fall. Bei einem Versuch mit Zimmtaldehyd verlief die Reaction in ganz anderer Richtung und führte zu einem Pyrrolderivat.

66 g Phenyltoluidoacetonitril, 39 g Zimmtaldehyd werden in 400 g Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 4 g Aetzkali in Alkohol eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Der Geruch von Zimmtaldehyd verschwindet sehr bald, dafür macht sich deutlich Isonitrilgeruch bemerkbar; die Farbe der Flüssigkeit schlägt meist von gelb in roth um. Manchmal beginnt schon in der Hitze Krystallisation, welche dann beim Erkalten und längeren Stehen sich beträchtlich vermehrt. Das directe Krystallisat betrug in diesem Fall 63 g. Durch Eintragen der Mutterlauge in Wasser wird der Rest der Condensationsproducte als flockige Fällung abgeschieden. Die Krystallisation besteht nun der Hauptsache nach aus einem bei 181° schmelzenden Körper, welcher in heissem Ligroin, Benzol leicht, schwieriger in heissem Alkohol sich löst. Er krystallisirt in glänzenden Prismen und besitzt elektrische Eigenschaften. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

$C_{23}H_{19}N$. Ber. C 89.32, H 6.15, N 4.53.
Gef. » 88.98, » 6.36, » 4.90.

Der Körper ist also entstanden durch Vereinigung von 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Nitril unter Austritt von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Blausäure.



Auch der durch Wasser abgeschiedene Niederschlag besteht hauptsächlich aus diesem Körper, abgesehen von kleinen Mengen harziger Producte, findet sich ein anderer Körper in nicht unbeträchtlicher Menge vor, der das gesuchte Zwischenproduct und deshalb für den Verlauf der Reaction von Wichtigkeit ist. Ob nicht auch noch ein drittes krystallisirtes Product beigemischt ist, konnte bis jetzt nicht mit Sicherheit festgestellt werden. So leicht die Reindarstellung des Hauptproductes der Condensation gelingt, so schwierig ist es, den zweiten Körper, der ein steter Begleiter des ersten ist, zu isoliren und analysenrein zu bekommen.

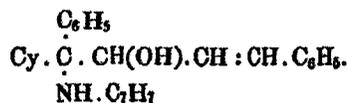
Unter den bislang innegehaltenen Bedingungen befindet er sich nämlich unter den Reactionsproducten in untergeordneten Mengen; bezüglich seiner Löslichkeit verhält er sich nicht wesentlich verschieden vom Körper mit dem Schmp. 181°; endlich vorträgt er das Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Ligroin und Benzol schlecht, indem er hierbei partiell unter Abspaltung von Blausäure zersetzt wird.

Eine Trennung und Reingewinnung der Substanz ist uns nur durch fortgesetzte fractionirte Krystallisation einer mit Petroläther versetzten ätherischen Lösung des Gemisches gelungen. Etwa 10 auf diese Weise erhaltene Krystallisationen bestanden immer noch aus einem Gemisch, was deutlich an den verschiedenen Krystallformen zu erkennen war. Die letzten Fractionen konnten endlich durch das wiederholte gleiche Verfahren soweit gebracht werden, dass sie ein reines, einheitliches Product darstellten. Der Körper krystallisirt aus diesem Mittel in glänzenden Platten; er schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 175°. Im reinen Zustand ist er sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Ligroin, Aether, etwas schwieriger in Alkohol, unlöslich in Petroläther. Beim Erhitzen spaltet er leicht Blausäure ab und geht, wenn auch nicht quantitativ, so doch mit guter Ausbeute, in den Körper vom Schmp. 181° über.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

$C_{24}H_{37}N_2O$. Ber. C 81.85, H 6.21, N 7.90.
Gef. » 81.8, » 6.48, » 7.89.

Demgemäss ist dieser Körper als das directe Anlagerungsproduct von 1 Mol. Zimmtaldehyd an das Phenyltoluidoacetonitril zu betrachten, und da er selbst noch ein Nitril ist, so kann ihm nur die nachstehende Constitutionsformel zukommen:



Durch Abspaltung von Blausäure und Wasser aus diesem Körper ergibt sich für den bei 181° schmelzenden eine ringförmige Anordnung

einige Zeit überlassen zu wollen. In meiner letzten Abhandlung über das zweiwerthige Kohlenstoffatom¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass die Formhydroximsäure, $\text{HO.N:C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ (nicht die Formhydroxamsäure, $\text{HO.NH} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{>C:O}$), spontan in Knallsäure zerfällt; die experimentellen Grundlagen für diese Angabe sind ebenfalls vollständig in der citirten Abhandlung von Hrn. Jones enthalten, worauf hier verwiesen wird.

Schliesslich sei hier bemerkt, dass Hr. H. C. Biddle unter meiner Leitung seit mehr als einem Jahre speciell mit der Darstellung der Carbyloximäther, RO.N:C , beschäftigt ist. Es ist ihm gelungen, sowohl Methyl- wie Benzyl-Isuretün, $\text{CH}_3\text{O.NH} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{>C:NH}$, resp. $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.O.NH} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{>C:NH}$, in reinem und krystallisirtem Zustande zu erhalten; da aber diese Substanzen nur sehr schwer zugänglich sind, hat Hr. Biddle, nach vielen vergeblichen Versuchen, die Formhydroxamsäure direct zu alkyliren, in der letzten Zeit gefunden, dass die Aether der Formhydroxamsäure, $\text{RO.NH} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{>C:O}$, in ganz glatter Weise entstehen beim Erhitzen von Ameisensäure (zwei Mol.-Gew.) mit α -alkylylirtem Hydroxylamin. So wurde z. B. die Benzylhydroxamsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.O.NH} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{>C:O}$, als ein dickes Oel von stark sauren Eigenschaften (löslich in Carbonaten) erhalten: durch concentrirte Salzsäure wird sie sofort wieder in die Componenten gespalten.

Hr. Biddle hofft nun, auf diesem Wege sehr bald zu den Aethern der Knallsäure, RO.N:C , zu gelangen und wird seine Resultate demnächst im American chemical Journal ausführlich publiciren.

Chicago, Ill., Kent chemical Laboratory der University of Chicago, den 17. October 1898.

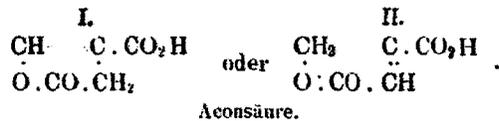
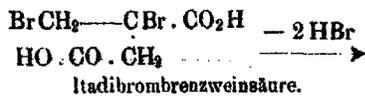
¹⁾ Ann. d. Chem. 298, 212.

459. H. Reitter: Reduction der Aconsäure zu Paraconsäure.

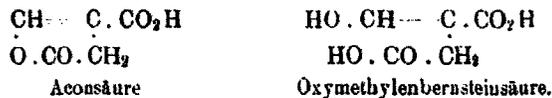
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. October.)

Für die Aconsäure, welche bekanntlich von Kekulé¹⁾ aus der Itadibrombrenzweinsäure, dem Additionsproduct vom Brom az Itaconsäure, durch Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff zuerst dargestellt wurde¹⁾, hat Fittig nach späteren Versuchen²⁾ die Structur einer ungesättigten γ -Lacton- β -carbonsäure angenommen:



Formel I trägt der Zersetzung, welche die Aconsäure durch Barytwasser erleidet, besser Rechnung als Formel II. Meilly, der diesen Versuch ausgeführt hat³⁾, stellte dabei den Zerfall der Säure in Ameisensäure und Bernsteinsäure fest und hatte auch schon, allerdings nicht in reinem Zustand, die durch alleinige Aufspaltung des Lactonringes zunächst zu erwartende Oxyolefindicarbonsäure, die Oxyitaconsäure, unter Händen, dieselbe Säure, deren Aethylester, vor einiger Zeit von W. Wislicenus synthetisch erhalten, als Formylbernsteinsäureester beschrieben und zur Aconsäure in nahe Beziehung gebracht wurde⁴⁾. Dem zu Folge stellt die Aconsäure die γ -Lactonmonocarbonsäure, die Formylbernsteinsäure (Oxyitaconsäure, Oxy-methylenbernsteinsäure), die entsprechende γ -Oxyolefindicarbonsäure dar.



Die Umwandlung der Aconsäure in die gesättigte Butyrolacton- β -carbonsäure, die Paraconsäure,

¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 1, 347.²⁾ Ann. d. Chem. 216, 97.³⁾ Ann. d. Chem. 171, 166.⁴⁾ Diese Berichte 27, 3188.

ist bereits von Fittig versucht worden, um durch sie eine Stütze für die aufgestellte Constitutionsformel zu gewinnen¹⁾. Fittig bediente sich des Natriumamalgams als Reduktionsmittel, beobachtete eine Veränderung der Säure, aber nicht in dem erwarteten Sinn einer Reduction zu Paraconsäure. Die seither offene Frage, ob zwischen den beiden Säuren das einfache Verhältniss eines Oelfinderivates zum gesättigten Grundkörper besteht, erschien mir von hinreichendem Interesse, um gelegentlich anderer Versuche über Aconsäure²⁾ auch den Versuch einer Wasserstoffaddition wieder aufzunehmen. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die gewünschte Reduction gelingt, wenn man auf Aconsäure Zinkstaub und Essigsäure einwirken lässt.

Zur Ausführung der Reaction wurden in einem Kölbchen 5 g Aconsäure mit 75 cem Eisessig übergossen, zur Lösung gelinde erwärmt, 15 g Zinkstaub eingetragen und das Gemisch, vor Feuchtigkeit geschützt, auf dem kochenden Wasserbad unter zeitweiligem Umschütteln etwa 30 Stunden lang erhitzt. Bestimmend für die Dauer des Erhitzens ist die Güte des verwendeten Zinkstaubes. Bei späteren Wiederholungen des Versuches habe ich leider weniger wirksame Präparate von Zinkstaub zur Verfügung gehabt und daher das Erwärmen bis zu 48 und 70 Stunden fortgesetzt. Man verdünnt dann den Kolbeninhalt reichlich mit Wasser, filtrirt und zerlegt die Lösung der Zinksalze durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Zinksulfid wird zunächst auf dem Wasserbad etwas eingeengt und die Essigsäure am bequemsten durch Destillation unter stark vermindertem Druck entfernt. Es hinterbleibt ein mehr oder weniger gelblich gefärbter Syrup, der, mit wenig Wasser aufgenommen und in ein Vacuum über Schwefelsäure gestellt, nach längerem Stehen zu einer hygroskopischen Krystallmasse erstarrt, genau in der von Fittig beschriebenen³⁾, für die Paraconsäure charakteristischen Art, indem die Krystallisation, an einem Punkte beginnend, »strahlenförmig fortschreitend, sich durch die ganze Masse erstreckt«. Die Ausbeute an roher Paraconsäure schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 2.6 und 5 g aus 5 g Aconsäure.

Die Identität des entstandenen Reduktionsproductes mit Paraconsäure wurde, den maassgebenden Untersuchungen Fittig's über die in Frage kommenden Säuren folgend, bewiesen:

I. Durch Darstellung des Silbersalzes der Paraconsäure⁴⁾.

Eine wässrige Lösung des Rohproductes wurde mit Silbercarbonat auf dem Wasserbad digerirt, filtrirt, das Filtrat im Vacuum eingeengt

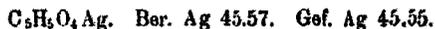
¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 27, 3440.

³⁾ Ann. d. Chem. 216, 84.

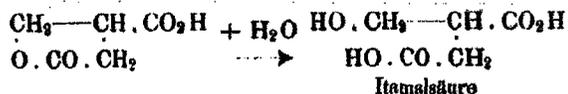
⁴⁾ ibid 216, 85.

und über Schwefelsäure gestellt. Zur Analyse wurde das abgeschiedene Silbersalz, weisse Blättchen, schliesslich mit Alkohol und Aether gewaschen.

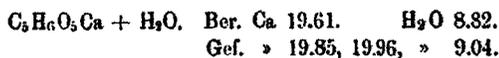


Nach Ausführung der Analyse wurde das Silbersalz in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff wieder zerlegt und die eingedampfte Lösung der Säure über Schwefelsäure zum Erstarren gebracht. Der Schmelzpunkt der so durch das Silbersalz gereinigten, nicht mehr gefärbten Paraconsäure lag bei 55° (Fittig 57°).

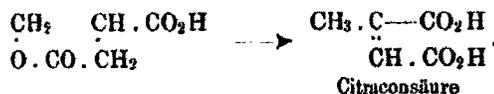
II. Durch Ueberführen in das Calciumsalz der entsprechenden Oxydicarbonsäure (Itamalsäure)¹⁾,



Der bei der Reduction der Aconsäure nach dem Abdestilliren der Essigsäure erhaltene syrupöse Rückstand (s. o.) wurde mit Wasser aufgenommen und mit einem Ueberschuss von gefülltem Calciumcarbonat und Thierkohle am Rückflusskühler einige Stunden bis zur neutralen Reaction in lebhaftem Kochen erhalten. Nach dem Filtriren und Abdampfen auf dem Wasserbad erhält man eine nahezu farblose, gummiartige Masse, welche sich bei andauerndem Verreiben und Waschen mit Alkohol schliesslich in ein weisses, pulveriges Calciumsalz umwandelt. Der Analyse nach ist das Salz ziemlich reines, itamalsäures Calcium.



III. Durch Bildung von Citraconsäureanhydrid bei der trocknen Destillation,



Die substituirten Paraconsäuren lassen sich, wie Fittig gezeigt hat, durch Destillation zersetzen²⁾ und liefern dabei

1. Olefinmonocarbonsäuren,
2. mit diesen isomere, gesättigte Lactone,
3. mit den Paraconsäuren isomere Olefindicarbonsäuren bezw. deren Anhydride.

¹⁾ Ann. d. Chem. 216, 80.

²⁾ Ann. d. Chem. 255, 10.

So wurden z. B. aus Methylparaconsäure erhalten: Aethylidenpropionsäure, Valerolacton und Methylcitraconsäure, neben Methylitaconsäure. Bei den höheren Homologen überwiegt die Zersetzung in Olefinmonocarbonsäuren, während bei der nichtsubstituirten Paraconsäure fast ausschliesslich nach 3. Citraconsäureanhydrid gebildet wird¹⁾. Demgemäss habe ich 1.5 g des festen, etwas gefärbten Reductionsproductes der Aconsäure aus einem kleinen Fractionirkölbehen möglichst langsam über freier Flamme destillirt und erhielt 1.1 g eines aus zwei Flüssigkeitsschichten, gelblichem Citraconsäureanhydrid und Wasser, bestehenden Destillates. Um die geringe Menge Citraconsäureanhydrid zu identificiren, benutzte ich die Angabe von Anschütz und Reuter, nach welcher aus einer ätherischen Lösung von Citraconsäureanhydrid durch Anilin eine Anilsäure — Mesaconanilsäure — nahezu quantitativ fällbar ist²⁾. Ohne die beiden Flüssigkeiten zu trennen, wurde das Destillat sofort mit Aether aufgenommen und die Lösung mit einer ätherischen Lösung von Anilin versetzt, wobei sich die Mesaconanilsäure (0.7 g) als gelbliches Pulver abschied. Das Rohproduct (Schmp. 153° unscharf) wurde in Natriumcarbonatlösung gelöst und durch Salzsäure rein weiss wieder abgeschieden. Die Anilsäure schmolz jetzt bei 153–154°, an demselben Thermometer gleichzeitig mit einem aus Citraconsäure anderer Herkunft gewonnenen Präparat, welches mir Hr. Prof. Anschütz aus seiner Sammlung gütigst zur Verfügung stellte.

Durch die beschriebene einfache Ueberführung der Aconsäure in Paraconsäure ist für die beiden Säuren derselbe Kohlenstoff-Sauerstoff-Kern festgestellt. Ueber den Ort der Aethylenbindung giebt der Reductionsversuch natürlich keinen Aufschluss; doch sprechen, wie im Eingang bereits erwähnt wurde, die mit Barytwasser erhaltenen Spaltungsproducte der Aconsäure zu Gunsten der unter Formel I. angegebenen Constitution.

Bonn, im October 1898.

¹⁾ *ibid.* 255, 15.

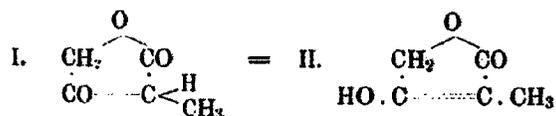
²⁾ *ibid.* 254, 135.

460. M. Conrad und B. Gast: Ueber die Constitution der Tetrinsäure und das Lacton der γ -Oxydimethylacetessigsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 31. October.)

Die von Demarcay¹⁾ aus Brommethylacetessigester dargestellte Tetrinsäure hat nach den Untersuchungen von Fittig²⁾ und Pawlow³⁾ die empirische Formel $C_3H_5O_3$. Trotz der glatten einfachen Bildungsweise dieser Säure gingen die Ansichten über ihre Constitution lange Zeit sehr aus einander. Nach Pawlow³⁾ ist sie als α -Acetacrylsäure aufzufassen, nach Wedel⁴⁾ und Nef⁵⁾ entsteht sie unter Zusammentritt von 2 Mol. Brommethylacetessigester; der eine Forscher ertheilt ihr deshalb die Formel einer Dimethylsuccinylobernsteinsäure, der andere, von der unbegründeten und falschen Voraussetzung ausgehend, dass das Brom in dem Brommethylacetessigester in der α -Stellung sich befinde, stellt ein Lactidschema auf, das seiner Meinung nach alle bekannten Reactionen der Tetrinsäure in einfacher Weise erklärt. Gestützt auf das Verhalten der Dibromlävulinsäure gegen Wasser sprach Wolff⁶⁾ die Tetrinsäure als Methylketotrimethyleucarbonensäure an, kam aber auf Grund späterer Untersuchungen hiervon wieder ab und sah, in Uebereinstimmung mit Michael⁷⁾, Moscheles und Cornelius⁸⁾ und Walden⁹⁾, die Tetrinsäure als das Lacton der γ -Oxymethylacetessigsäure an¹⁰⁾. Moscheles und Cornelius und ebenso auch Walden zogen aber gleichzeitig in Erwägung, dass dieses Lacton sich in einen ringförmigen Atomcomplex mit tertiär gebundenem Hydroxyl nach der Gleichung:



umwandeln könne. Für diese letztere Anschauung brachten Bredt¹¹⁾ und Freer¹²⁾ analoge Beispiele und neue Thatsachen bei. Dagegen glaubt Wolff in seinen letzten Abhandlungen über Tetrinsäure und Tetronsäure¹³⁾, dass eine endgültige Entscheidung über die Richtigkeit

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (5) 20, 451.

²⁾ Diese Berichte 16, 1939.

³⁾ Diese Berichte 16, 486, 1870.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 219, 104.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 266, 93.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 260, 87.

⁷⁾ Journ. für prakt. Chem. 37, 508.

⁸⁾ Diese Berichte 21, 2604.

⁹⁾ Diese Berichte 24, 2027.

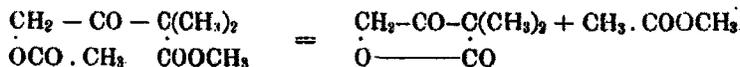
¹⁰⁾ Ann. d. Chem. 288, 1.

¹¹⁾ Ann. d. Chem. 256, 318.

¹²⁾ Diese Berichte 24, R. 662.

¹³⁾ Ann. d. Chem. 291, 226.

nicht vollkommen stichhaltig zu sein und regte uns an, durch Verseifung des Acetat- γ -oxydimethylacetessigesters das von Moscheles und Cornelius vergeblich erstrebte Ziel zu erreichen. Eine gelegentliche Beobachtung brachte uns in noch einfacherer Weise in den Besitz des gewünschten Präparates. Wir fanden nämlich, dass das bei 244–246° siedende Acetat des γ -Oxydimethylacetessigesters nach Verlauf einiger Monate bei gewöhnlicher Temperatur in Methylacetat und das zwischen 208–212° übergelende Lacton der 2,2-Dimethyl-3-butanon-4-olsäure ganz glatt im Sinne der Gleichung:



zerfällt. Dieses Lacton unterscheidet sich, wie aus dem Nachfolgenden sich ergibt, wesentlich von der Tetrinsäure. Auffallend ist insbesondere, dass diese bei 292°, jenes bei ungefähr 210° siedet. Würde das Lacton zur Tetrinsäure sich verhalten wie die dimethylsubstituirten Acetessigester und Malonsäureester zu den monomethylsubstituirten, so dürfte die Siedepunktdifferenz dieser beiden Körper auch nicht viel anders sich gestalten als bei jenen Estern. Es ist demnach höchst unwahrscheinlich, dass die Tetrinsäure ein Ketolacton ist. Wenn aber die Tetrinsäure als das Lacton der α -Methyl- β - γ -dioxycrotonsäure sich von dem α -Dimethyl- β -keto- γ -butyrolacton und damit auch sich von dem ihr isomeren, noch unbekanntem und vermuthlich nicht existenzfähigen α -Methyl- β -keto- γ -butyrolacton durch ihren Siedepunkt unterscheidet, so muss es als auffallend bezeichnet werden, dass der Acetessigester, wenn er wirklich ein Gemisch von zwei Körpern ist, von denen der eine die Ketoform, der andere die Enolform repräsentirt, durch fractionirte Destillation nicht wenigstens theilweise in seine beiden Bestandtheile zerlegt werden kann.

Experimentelles.

Der Monobromdimethylacetessigsäureester, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOCH}_3$, das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Acetats des γ -Oxydimethylacetessigesters ist bereits früher beschrieben worden¹⁾. Als nachträgliche Ergänzung fügen wir hinzu, dass derselbe bei gewöhnlichem Luftdruck — allerdings unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung von Bromwasserstoff — bei 225–230° siedet. Das bei dieser Temperatur übergegangene, mit Wasser gewaschene und im Vacuum getrocknete Destillat wurde analysirt.

0.2852 g Sbst.: 0.200 g Ag Br.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{BrO}_4$. Ber. Br 35.85. Gef. Br 36.19.

¹⁾ Diese Berichte 30, 856.

Das aus dem Monobromester mittels Kaliumacetat dargestellte Acetat des γ -Oxydimethylacetessigesters verwandelt sich, wie schon vorher erwähnt wurde, unter Abspaltung von Essigsäuremethylester in das

Lacton der 2,2-Dimethyl-3-butanon-4-olsäure oder der γ -Oxydimethylacetessigsäure.

Das Lacton bildet ein farbloses Oel, das unverändert zwischen 208—212° übergeht. Das spec. Gewicht ist 1.147 bei 18° gegen Wasser von 15°.

0.1109 g Subst.: 0.2382 g CO₂, 0.0665 g H₂O.

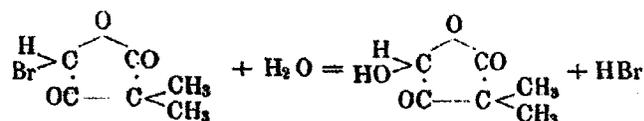
0.1180 g Subst.: 0.2423 g CO₂, 0.0699 g H₂O.

C₈H₁₄O₃. Ber. C 56.23, H 6.30.

Gef. » 56.13, 56.01, » 6.71, 6.63.

In der wässrig-alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid keine Färbung; die Lösung reagiert schwach sauer, macht aber aus Carbonaten keine Kohlensäure frei. 0.1097 g Lacton gebrauchten bei Benutzung von Phenolphthalein als Indicator 8.45 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge zur Neutralisation (berechnet 8.56 ccm). Mit concentrirter Natronlauge oder Barytwasser, besonders beim Erwärmen, zersetzt sich die Verbindung unter Abspaltung von Kohlensäure, Fehling'sche Lösung sowie ammoniakalische Silberlösung werden rasch reducirt.

Durch langsames Zutropfen der molekularen Menge Brom giebt das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste und auf etwa 60° erwärmte Lacton ein öliges Monobromsubstitutionsproduct, das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und längerem Zusammenstehen mit Wasser krystallinisch erstarrt. Das aus Methylalkohol umkrystallisirte Product schmilzt bei 138°, spaltet beim weiteren Erhitzen Kohlensäure ab und liefert gleichzeitig ein weisses Sublimat vom Schmp. 95° und dem charakteristischen Geruch des Methylbutanonals. Es hat sich demnach das bromirte Lacton mit Wasser nach der Gleichung:



in das Lacton der Dioxyacetyldimethylelessigsäure umgewandelt¹⁾.

Anilidoverbindung des Lactons.

Erhitzt man das Lacton der 2,2-Dimethyl-3-butanon-4-olsäure mit der äquimolekularen Menge Anilin etwa 15 Minuten auf 150°, so

¹⁾ Diese Berichte 80, 857.

spaltet sich Wasser ab, und nach dem Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch. Durch Lösen in siedendem Holzgeist lässt sich das Reactionsproduct leicht rein erhalten. Es bildet rauteuförmige, derbe Krystalle, die glatt bei 88° schmelzen und zwischen 300—310° sieden. Bei der Destillation tritt ein eigenthümlicher, an Isocyanphenyl erinnernder Geruch auf.

0.1126 g Sbst.: 0.2924 g CO₂, 0.0690 g H₂O.

0.2031 g Sbst.: 11.8 ccm N (8°, 761 mm).

C₁₂H₁₃O₃N. Ber. C 70.89, H 6.45, N 6.90.

Gef. » 70.84, » 6.86, » 7.03.

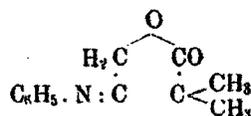
Beim Kochen mit Barytwasser löst sich dieser Anilidokörper erst auf, zersetzt sich aber bald unter Abscheidung von Barymcarbonat. Versetzt man die alkoholische Lösung der Anilidoverbindung mit dem dreifachen Volum Aether und fügt hierzu Platinchlorid, so scheidet sich die Platinchloridverbindung von Anilinchlorhydrat ab.

0.3701 g Sbst.: 0.3235 g CO₂, 0.0903 g H₂O, 0.1213 g Pt.

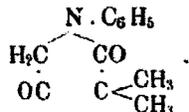
(C₆H₅.NH₃Cl)₂PtCl₄. Ber. C 24.18, H 2.71, Pt 32.70.

Gef. » 23.84, » 2.73, » 32.77.

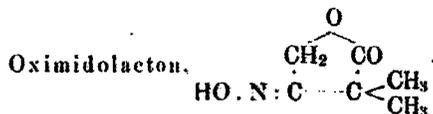
Der leichte Zerfall des Anilidoproduces in seine Componenten erinnert an das Verhalten des Phenylamidocrotonsäureesters sowie des Anilids der Tetrinsäure und weist auf die Formel:



hin. Die Formel eines Phenyl-dimethylketopyrrolidons,



an die man etwa noch denken könnte, kommt aus anderen, in einer späteren Abhandlung zu erwähnenden Gründen nicht in Betracht.



Entsprechend den Disstitutionsproducten der Tetrinsäure, in welchen die Ketoformel angenommen werden muss, reagirt auch das Lacton der γ-Oxydimethylacetessigsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat. Nach Verlauf von 24 Stunden scheidet sich aus der wässrigen Lösung

der beiden Ingredientien ein weisser, krystallinischer Körper ab, der in heissem Wasser, in siedendem Benzol, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich ist und glatt bei 134° schmilzt. Die wässrige Lösung desselben färbt sich weder mit Eisenchlorid noch mit Natriumcarbonat.

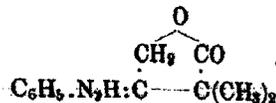
0.1281 g Sbst.: 0.2355 g CO₂, 0.0704 g H₂O.

0.1892 g Sbst.: 16.6 ccm N (15°, 751 mm).

C₈H₉NO₃. Ber. C 50.82, H 6.84, N 9.81.

Gef. » 50.19, » 6.16, » 10.20.

Phenylhydrazinverbindung,

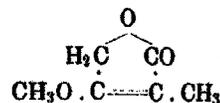


Schüttelt man das Lacton der γ -Oxydimethylacetessigsäure mit einer wässrigen Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin, so scheidet sich nach wenigen Minuten eine krystallinische Verbindung aus, die in Aether leicht, in Petroläther schwer löslich ist und bei 131° schmilzt.

0.2012 g Sbst.: 22.7 ccm N (15°, 750 mm).

C₁₂H₁₄N₂O₃. Ber. N 12.87. Gef. N 13.11.

Tetrinsäuremethylester,



wird erhalten durch Erhitzen von tetrinsaurem Silber mit einer Lösung von Jodmethyl in Benzol. Er bildet eine bei 215—220° siedende, farblose Flüssigkeit.

0.1057 g Sbst.: 0.2151 g CO₂, 0.0616 g H₂O.

C₈H₈O₃. Ber. C 56.22, H 6.30.

Gef. » 55.51, » 6.52.

Der Ester unterscheidet sich von dem damit isomeren γ -Oxydimethylacetessigsäurelacton dadurch, dass er mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin keine Verbindung eingeht und sich beim Eindampfen mit Salzsäure wieder in Tetrinsäure zurückverwandelt.

461. S. Gabriel und W. Landsberger: Zur Kenntniss des Pseudophtalimidins und des *o*-Cyanbenzylamins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. October.)

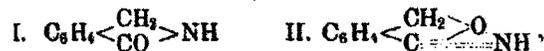
I. Pseudophtalimidin.

Unter diesem Namen hat S. Gabriel¹⁾ vor mehreren Jahren eine mit dem Phtalimidin C. Graebe's isomere Base beschrieben, deren Chlorhydrat durch Umlagerung entsteht, wenn man *o*-Chlormethylbenzamid erhitzt, und deren Bildung daher am einfachsten durch die Gleichung



sich ausdrücken liess.

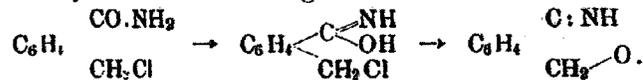
Da nun nach Graebe's²⁾ Ansicht die Constitution des Phtalimidins einer der beiden Formeln,



und zwar wahrscheinlicher der letzteren entsprach, so schien es angezeigt, die erstere dem Pseudophtalimidin endgültig zu ertheilen.

Dennoch musste die sichere Entscheidung über die Constitutionformeln vertagt werden, weil nicht feststand, ob beide Basen das gleiche Molekulargewicht besitzen; die Ermittlung desselben auf dem damals allein üblichen Wege der Dampfdichtebestimmung war ausgeschlossen, weil Pseudophtalimidin nicht unzersetzt vergast werden kann.

Inzwischen hat A. J. Kiel³⁾ die Untersuchung des Pseudophtalimidins, das er auf einem neuen Wege, nämlich über das Phtalidchlorid, $\text{ClCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, gewann, wieder aufgenommen; hauptsächlich aus der Beobachtung, dass das salzsaure Pseudophtalimidin in wässriger Lösung selbst in der Kälte sich zu Salmiak und Phtalid zersetzt, schliesst er, dass die Base nach Art der Pinner'schen Imidoäther, d. h. nach Formel II constituirt ist, ihre Bildung aus dem *o*-Chlormethylbenzamid also in folgenden Phasen verläuft:



So einleuchtend diese Betrachtung aber auch erschien, so blieb doch noch immer das Bedenken, dass bei diesen Folgerungen die Molekulargrösse der Base in keiner Weise festgestellt war.

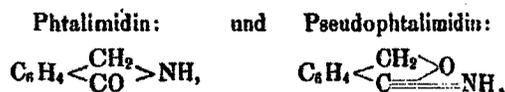
¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 20, 2235.²⁾ Diese Berichte 17, 2598.³⁾ Inaugural-Dissertation, Bonn 1896.

Wir haben daher versucht, diese Lücke auszufüllen und zwar unter Benutzung der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungsmethode, welche W. Landsberger¹⁾ aus Anlass der vorliegenden Untersuchung ausgearbeitet hat.

Da nun aber das Pseudophtalimidin eine nicht destillierbare Flüssigkeit darstellt, der die Kriterien der Reinheit fehlen, so haben wir die betreffenden Versuche mit dem analog hergestellten Nitropseudophtalimidin durchgeführt, dessen Bereitung weiter unten folgt.

Ferner wurde auch die Molekulargröße des Phtalimidins ebullioskopisch bestimmt.

Als Ergebnisse unserer Versuche wollen wir vorausschicken, dass sowohl Nitropseudophtalimidin wie Phtalimidin monomolekular sind, dass also im Sinne Kiel's



zu formuliren sind.

Ein weiterer Beweis für die Formel des Phtalimidins ergibt sich endlich aus der Beobachtung (s. unten), dass *o*-Cyanbenzylamin durch Salzsäure in Phtalimidin übergeht.

1. Nitrirung des *o*-Cyanbenzylchlorids²⁾.

5-(*m*)-Nitro-*o*-cyanbenzylchlorid.

7.5 g *o*-Cyanbenzylchlorid wurden in 90 ccm gekühlter, concentrirter Schwefelsäure gelöst, und zu dieser, stets kühl gehaltenen Lösung 5.3 g Kaliumnitrat, das ebenfalls in Schwefelsäure gelöst war, allmählich hinzugegeben.

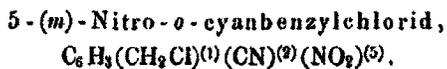
Nachdem die Flüssigkeit noch einige Zeit bei Zimmertemperatur gestanden, wurde sie auf zerstoßenes Eis gegossen, wobei eine gelbliche Masse ausfiel, die man absaugte und aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirte. Die gelblichen Krystalle (7 g) schmelzen bei 94° und sind in Wasser und Petroläther nicht, in den übrigen üblichen Lösungsmitteln jedoch löslich. Der Nitrokörper besitzt einen stechenden Geruch und verursacht, auf empfindliche Stellen der Epidermis gebracht, heftiges Brennen.

¹⁾ Diese Berichte 31, 458 und Zeitschr. f. anorgan. Chem. 17, 422.

²⁾ Man thut gut, zu prüfen, ob das zur Darstellung des Cyanbenzylchlorids bestimmte *o*-Tolunitril *o*-kresolfrei ist. Eventuell muss das *o*-Kresol durch Schütteln mit Kali völlig entfernt werden, sonst färbt sich das Präparat bei dem Chloriren dunkel, und entstehen reichliche Mengen Harz.

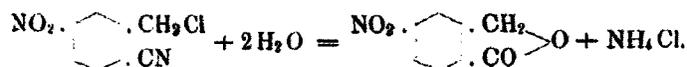
- I. 0.1453 g Sbst.: 0.2605 g CO₂, 0.0334 g H₂O.
 II. 0.1453 g Sbst.: 17.0 ccm N (9°, 760 mm).
 III. 0.2158 g Sbst.: 0.1586 g AgCl.
 C₆H₅N₃O₃Cl. Ber. C 48.86, H 2.55, N 14.25, Cl 18.07.
 Gef. » 48.90, » 2.55, » 14.10, » 17.61.

Die Verbindung ist also ein

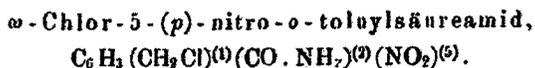


Die Stellung der Nitrogruppe ergab sich durch folgenden Versuch:

1 g Nitrokörper wurde mit einem Gemisch von 8 ccm rauchender Salzsäure und 2 ccm Eisessig einige Stunden im Einschlussrohr auf 140–150° erhitzt. Das Reactionsproduct bildete eine klare Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser ein gelblich-weisser Körper abschied. Letzterer krystallisirt aus siedendem Alkohol in prismatischen Nadeln vom Schmp. 141°. Es schien also das 5-Nitrophthalid vom Schmp. 141°¹⁾ vorzuliegen:



Zur Controlle wurde das aus dem Nitrocyanbenzylchlorid dargestellte Nitrophthalid durch Zinn und Salzsäure reducirt: Das aus Chloroform umkrystallisirte Reductionsproduct zeigte dann auch den Schmelzpunkt (178°) des erwarteten 5-Aminophthalids.



Die Darstellung des Chlornitrotoluylsäureamids gelingt, ohne dass es nöthig wäre, das zugehörige Nitrocyanbenzylchlorid zu isoliren. Man erwärmt die nach obiger Vorschrift gewonnene, schwefelsaure Lösung des Nitronitrils 2 Stunden laug auf dem Wasserbade und giesst sie nach dem Erkalten auf zerstoßenes Eis, wobei ein Krystallbrei entsteht. Dieser wird abfiltrirt, ausgewaschen und im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure sorgfältig getrocknet.

Den für die Analyse bestimmten Antheil löste man darauf in heissem, absolutem Alkohol, aus welchem er beim Erkalten in filzigen, schneeweissen Nadeln anschoss. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab die Zahlen für das *o*-Chlor-5-(*p*)-Nitro-*o*-toluylsäureamid, C₆H₇N₃ClO₃.

¹⁾ Hoenig, diese Berichte 18, 344.

- I. 0.1458 g Sbst.: 0.2395 g CO₂, 0.0446 g H₂O.
 II. 0.1587 g Sbst.: 18.1 ccm N (17°, 761 mm).
 III. 0.1887 g Sbst.: 0.1258 g AgCl.

C₈H₇N₃ClO₃. Ber. C 44.76, H 3.26, N 13.05, Cl 16.55.
 Gef. » 44.80, » 3.40, » 13.30, » 16.49.

Die Substanz ist in Aether, Aceton, Essigester, Alkohol und Eisessig leicht, in Petroläther und Benzol schwer, in Wasser nicht löslich. Ihr Staub reizt äusserst heftig zu Thränen und zum Niesen. Gegen Wärme verhält sich der Körper analog der nicht nitrirten Verbindung (*o*-Chlormethylbenzamid, ω -Chlor-*o*-toluylsäureamid¹⁾): er bräunt sich, im Schwefelsäurebade schnell erhitzt, und schmilzt bei ca. 228°; taucht man ihn dagegen in ein 150–160° warmes Bad, so schmilzt er schon bei dieser Temperatur, um aber sofort wieder zu erstarren. Dies Verhalten des Amids erklärt sich in erwarteter Weise durch folgenden Versuch.



Fein vertheiltes, sorgfältig getrocknetes Chlor-nitro-toluylsäureamid wird im Toluolbade auf 110° erhitzt, bis (nach ca. 1/2 Stunde) eine Probe der zusammengesinterten Masse sich in kaltem Wasser löslich erweist. Darauf wird das Product mit viel kaltem Wasser in einem Mörser zerrieben und von einer geringen Menge Rückstand abfiltrirt.

Aus dem Filtrat fällt Ammoniak einen weissen Körper, den man über Schwefelsäure trocknet. Er wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur äusserst schwer aufgenommen, etwas leichter von warmem Essigester und Aceton. Die nach dem Trocknen kreideähnliche Substanz zersetzt sich zwischen 130 und 133°; aus Aceton resp. Essigester krystallisirt sie in Nadeln vom Schmp. 158°.

- I.²⁾ 0.1104 g Sbst.: 0.2190 g CO₂, 0.0355 g H₂O.
 II.²⁾ 0.1256 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 744 mm).
 III.²⁾ 0.1470 g Sbst.: 29.6 ccm N (24.5°, 763 mm).

C₈H₆N₃O₃. Ber. C 53.93, H 3.37, N 15.73.
 Gef. » 54.10, » 3.57, » 15.54, 15.83.

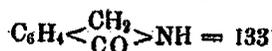
Die Formel C₈H₆N₃O₃ entspricht dem 5-Nitropseudophtalimidin. Die Verbindung ist eine Base. Sie bildet ein in Wasser schwer lösliches Chlorhydrat, das jedoch nicht zur Analyse gebracht werden konnte. Beim Stehenlassen seiner wässrigen Lösung, oder schneller beim Erwärmen, scheidet sich nämlich 5 - Nitrophtalid in schönen

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 20, 2514.

²⁾ Nicht umkrystallisirt.

³⁾ Umkrystallisirt.

Dass das Phtalimidin die Molekulargröße

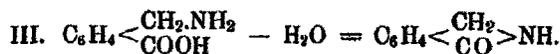
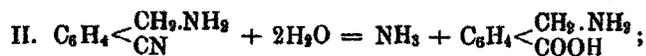
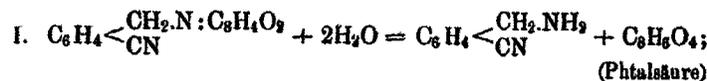


hat, war wahrscheinlich. Es wurde durch folgende Bestimmung bestätigt:

0.87 g Sbst. in 65.9 g Chloroform¹⁾ (d. i. eine 1.32-proc. Lösung) 0.86°.
 $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$. Ber. Mol.-Gew. 133. Gef. 134.

II. *o*-Cyanbenzylamin.

Als S. Gabriel²⁾ *o*-Cyanbenzylphtalimid, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}_2$, mit Salzsäure auf 190–200° erhitzt, den Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt und eingedampft hatte, erwartete er, in dem verbliebenen Syrup Phtalimidin zu finden, welches nach folgenden Gleichungen entstanden sein sollte:



Auf diesem Wege wäre, wenn sich Phtalimidin vorfand, die vorstehende Constitutionsformel direct bewiesen worden.

In dem fraglichen Syrup war nun zwar auf Zusatz von Natriumnitrit und Salzsäure thatsächlich eine Fällung von Nitrosophtalimidin entstanden, allein es wurde trotzdem angenommen, dass Phtalimidin nicht ursprünglich vorhanden, sondern erst durch Wirkung der Salpetersäure auf *o*-Cyanbenzylamin nach der Gleichung:



entstanden wäre, weil es gelang, aus jenem Syrup beträchtliche Mengen von *o*-Cyanbenzylamin abzuscheiden.

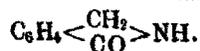
Es hat sich nun bei einer erneuten Untersuchung über *o*-Cyanbenzylamin, über die wir nachstehend berichten, gezeigt, dass *o*-Cyanbenzylamin, entgegen der früheren Angabe (Gleichung IV), von salpetriger Säure nicht angegriffen, also nicht in Phtalimidin übergeführt wird; die Bildung von Nitrosophtalimidin in dem vorher erwähnten Einwirkungsproduct von Salzsäure auf *o*-Cyanbenzylphtalimid ist viel-

¹⁾ Als Siedepunkterhöhung für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Chloroform ist 36.6° zur Rechnung benutzt worden.

²⁾ Diese Berichte 20, 2231.

mehr darauf zurückzuführen, dass jenes Reactionsproduct (neben *o*-Cyanbenzylamin) fertig gebildetes Phtalimidin enthielt, denn letztere Base geht, wie wir direct zu zeigen vermochten, aus *o*-Cyanbenzylamin durch andauernde Einwirkung der Salzsäure hervor.

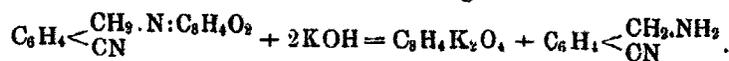
Dieser Uebergang von *o*-Cyanbenzylamin in Phtalimidin bildet eine neue wesentliche Stütze für die Phtalimidinformel:



1. Darstellung des *o*-Cyanbenzylamins.

o-Cyanbenzylphtalimid wurde zur Darstellung des *o*-Cyanbenzylamins nicht mit rauchender Salzsäure¹⁾ im Einschlussrohr erhitzt, sondern, um zunächst die voraussichtlich leichter spaltbare *o*-Cyanbenzylphtalaminsäure zu erhalten, in alkoholischer Lösung mit Kalilauge am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Schon nach kurzer Zeit schieden sich aus der Lösung weisse Nadeln ab. Dann wurde noch $\frac{1}{4}$ Stde. erhitzt, nach dem Erkalten der Lösung der ausgeschiedene Krystallbrei abfiltrirt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen; er erwies sich als phtalsaures Kalium, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{K}_2$.

Die Reaction war also offenbar wie folgt verlaufen:

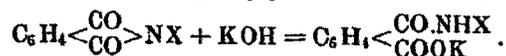


Das alkoholische Filtrat, welches demnach das *o*-Cyanbenzylamin enthalten musste, wurde mit Salzsäure im Ueberchuss versetzt und nach dem Abdestilliren des Alkohols auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der grünlichgelbe Rückstand konnte entweder aus wenig siedendem Wasser oder aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Im ersteren Falle erhielt man ausgebildete, grosse Säulen des schon früher beschriebenen Salzes, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, während aus der alkoholischen Lösung sich Stäbchen des wasserfreien Salzes abschieden. Durch Zusatz von Aether liess sich aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes der Rest fällen.

Das wasserfreie Salz zersetzt sich nach vorangehender Sinterung ungefähr bei 207° .

Das schon früher erwähnte, schwer lösliche, krystallisirte Pikrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_2)_3$, schmilzt, nachdem es sich vorher theilweise zersetzt hat, bei ca. 219° .

Im Hinblick auf diese Zersetzung durch Kali unterscheidet sich Cyanbenzylphtalimid von anderen Alkylphtalimiden, denn diese fixiren nur 1 Mol. Kali unter Bildung alkylphtalaminsaurer Salze:



¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 20, 2231.

2. *o*-Cyanbenzylamin und salpetrige Säure.

Als eine wässrige Lösung des *o*-Cyanbenzylamin-Chlorhydrats mit Natriumnitrit versetzt wurde, schied sich gegen Erwartung kein Nitrosophthalimidin ab. Um nun zu constatiren, ob salpetrige Säure überhaupt auf *o*-Cyanbenzylamin einwirkt, lösten wir eine bestimmte Menge des salzsauren Salzes dieser Base in Wasser und fügten unter Kühlung etwas mehr, als die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu. Darauf wurde das Gefäss mit einem Apparat zur volumetrischen Bestimmung des Stickstoffs verbunden. Nachdem durch Kohlensäure die Luft aus dem Apparat vollständig vertrieben war, erwärmte man die Lösung auf dem Wasserbade. Es wurde jedoch kein Stickstoff frei. Ebenso wenig fand eine Stickstoffentwicklung statt, als auf 1 Molekül salzsaures Salz 2 Moleküle Natriumnitrit angewendet wurden.

Da demnach salzsaures *o*-Cyanbenzylamin durch salpetrige Säure nicht verändert wird, muss das Nitrosophthalimidin, welches aus den genannten Körpern früher¹⁾ angeblich erhalten worden ist, einer Beimengung des angewendeten Chlorhydrats seinen Ursprung verdanken; als eine solche war salzsaures Phthalimidin anzunehmen, welches sich aus dem *o*-Cyanbenzylamin durch Digestion mit Salzsäure — denn so war das damals angewendete Product erhalten worden — gebildet haben konnte. Es war daher zu prüfen, ob thatsächlich bei Anwendung einer genügend hohen Temperatur das *o*-Cyanbenzylamin zum Phthalimidin verseift wird.

3. Verseifung des *o*-Cyanbenzylamins.

1 g *o*-Cyanbenzylaminchlorhydrat wurde mit 10 ccm rauchender Salzsäure 3 Stunden lang im Einschlussrohr auf 230° erhitzt. Den Rohrinhalt engte man auf dem Wasserbade ein, filtrirte von einer geringen Menge Harz ab und setzte Kalilauge im Ueberschuss hinzu. Es schied sich in der That Phthalimidin aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform den von Graebe angegebenen Schmelzpunkt 150° hatte und sich in Nitrosophthalimidin vom Schmp. 156—157° (Graebe 156°) überführen liess.

Durch Zusatz von Goldchlorid zu der Lösung des Chlorhydrats entstand ein Goldsalz, welches jedoch nicht, wie Graebe angiebt, bei 175—176°, sondern bei 202° unter Schäumen schmolz.

Den gleichen Schmelzpunkt (202°) zeigte übrigens ein Goldsalz, welches aus einem nach Graebe bereiteten Phthalimidin dargestellt worden war. Nach dem Trocknen bei 100° analysirt, zeigte es die von Graebe gefundene Formel: $(C_8H_7NO)_2HAuCl_4$.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 20, 2283.

0.2901 g Sbst.: 0.0936 g Au.

 $(C_8H_7NO)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Ber. Au 32.51,

von Graebe
gefunden

32.20, 32.40,

von uns
gefunden
32.27.

Die oben beschriebene Gewinnung des *o*-Cyanbenzylamins aus der Phtalimidverbindung durch Kochen mit Kalilauge in alkoholischer Lösung besitzt grosse Vortheile vor der bisher üblichen, durch Spaltung mit Salzsäure bewirkten Darstellung dieser Base: Man vermeidet die Anwendung von Druckröhren, kann also grössere Mengen auf einmal und zwar mit guter Ausbeute verarbeiten. Es lohnte sich also der Mühe zu untersuchen, ob sich erstere Methode auch vortheilhaft zur Darstellung anderer Amine aus den entsprechenden Phtalimidverbindungen verwenden liesse. Wir prüften nun zunächst, wie sich das leicht zugängliche Benzylphtalimid gegen Kalilauge verhält.

Zu diesem Zwecke wurde Benzylphtalimid mit der für 2 Mol.-Gew. berechneten Menge concentrirter Kalilauge $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es schieden sich aber selbst beim Abkühlen der Lösung keine Krystalle von Kaliumphtalat ab. Nach dem Verdampfen des Alkohols blieb neben Kalilauge eine feste Masse zurück, welche in Wasser gelöst wurde. Auf Zusatz von Salzsäure fiel aus der filtrirten, wässrigen Lösung ein weisser Körper aus, der nicht in kaltem Wasser, schwer in heissem Wasser, leicht in siedendem, absolutem Alkohol löslich ist. Aus etwa 30-procentigem Alkohol umkrystallisirt, stellt er Nadeln dar, die bei 154° unter Schäumen zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen; die beim Abkühlen erstarrte Schmelze schmilzt jetzt bei $115-116^\circ$ (dem Schmelzpunkt des Benzylphtalimids). Es liegt also Benzylphtalaminsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, vor.

0.1638 g Sbst.: 7.8 ccm N (24° , 755 mm). $C_{15}H_{13}O_2N$. Ber. N 5.49. Gef. N 5.33.

Ihr Silbersalz bildet mikroskopisch kleine Nadelchen, zersetzt sich bei ungefähr 188° und färbt sich am Licht violett.

0.3026 g Sbst.: 0.0899 g Ag.

 $(C_{15}H_{13}O_2N)Ag$. Ber. Ag 29.84. Gef. Ag 29.71.

Die Einwirkung der Kalilauge auf Benzylphtalimid verläuft also normal und nicht nach Analogie der beim *o*-Cyanbenzylphtalimid beobachteten Reaction.

462. G. Bredig und F. Haber:
 Ueber Zerstäubung von Metallkathoden bei der Elektrolyse
 mit Gleichstrom.

(Mitgetheilt von F. Haber; eingegangen am 31. October.)

Eine mündliche Unterhaltung über die Beziehungen zwischen den von G. Bredig¹⁾ beschriebenen Zerstäubungserscheinungen und den von F. Haber²⁾ mitgetheilten kathodischen Veränderungen von Platin und Blei führte zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen, welche theils im physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig, theils im chemisch-technischen Institut zu Karlsruhe ausgeführt wurden.

Es seien zunächst die beobachteten Erscheinungen beschrieben.

Zerstäubung von Bleikathoden in Säuren.

Wenn man in stark verdünnte Schwefelsäure (4 g conc. Schwefelsäure in 1 L Wasser) eine Platinanode einsenkt und mit einer Kathode aus Bleidraht, dessen Ende eine frische Schnittfläche aufweist, die Oberfläche der Säure berührt, so beobachtet man — falls die benutzte Spannung ausreicht, um einen mässigen Strom zu Stande kommen zu lassen (etwa 24 Volt) — dass das Metall der Kathode im Augenblicke der Berührung mit dem Elektrolyten als eine schwarze Wolke von dem Drahte abstäubt. Nach wenigen Secunden hört der Vorgang auf. Hebt man die Kathode heraus und erzeugt durch Abschneiden des untersten Drahtstückes eine frische Schnittfläche, so erneuert sich bei deren Berührung mit dem Elektrolyten die Zerstäubung.

Verdünnt man die Schwefelsäure stärker (1.5 bis 2 g concentrirte Schwefelsäure in 1 L Wasser), so findet das Zerstäuben bei gleicher kathodischer Stromdichte leichter statt. Ein in die Säure als Kathode gesenktes Bleiblech von 1 qcm einseitiger Oberfläche verstäubt bei einer Stromstärke von 0.25—0.5 Amp. (36 Volt Spannung) sehr kräftig und diese Verstäubung dauert mit abnehmender Stärke eine Anzahl Secunden, manchmal über eine Minute an.

Benutzt man von Haus aus eine höhere Spannung (72 Volt und darüber), sodass kathodische Stromdichten von 1—2 Amp. pro qcm einseitige Bleifläche zu Stande kommen, so setzt die Verstäubung bei den beiden besprochenen Concentrationen der Schwefelsäure ungleich energischer ein und hält sehr wesentlich länger an. Es ist empfehlenswerth, einige Stückchen Eis in der Nähe der Kathode im Elektrolyten zu haben.

¹⁾ G. Bredig, Z. f. Elektrochem. Bd. 4, S. 514 (siehe auch S. 547); Z. f. angew. Chem. 1898, S. 951.

²⁾ F. Haber, Z. f. anorgan. Chem. Bd. 16, S. 438.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verstäubung um so leichter eintritt, je verdünnter die Säure und je höher die benutzte Spannung ist; und dass die einmal eingetretene Zerstäubung um so länger fortgeht, je energischer sie anfangs ist.

Wie Schwefelsäure verhält sich Salzsäure. In verdünnter (1-procentiger) Salpetersäure geht die Zerstäubung merklich leichter, als in den beiden anderen Säuren, auch hier unter lebhafter Gasentwicklung an der Kathode, vor sich. Eine eigenthümliche Erscheinung beobachtet man in schwach salpetersaurer Bleinitratlösung. Wenn man in diese einen Kupferdraht als Kathode einsenkt, so scheidet sich Blei pulvrig daran ab und stäubt gleichzeitig zum Theil von dem Drahte weg. Die Abscheidung überwiegt die Verstäubung, sodass ein Wulst von lockerem Blei an dem Kathodendraht langsam anwächst, während Blei dauernd davon hinweg in die Lösung stäubt.

In Essigsäure wurde eine Verstäubung nicht beobachtet, vermuthlich weil in der schlecht leitenden Säure die Stromdichte an der Kathode nicht die erforderliche Höhe erreichte.

Wenn Blei in Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure als Kathode zerstäubt, so zeigt die Bleioberfläche ein charakteristisches Aussehen. Man erkennt, dass das abgestäubte Material aus einigen Stellen der Elektrode her stammt, die dem zu Folge sich gegen die Umgebung vertieft haben und dabei lebhaft metallglänzend und hochblank sind. Soweit Kanten und Ecken an solchen Stellen vorhanden sind, erscheinen sie abgerundet, gleichsam als ob das Material sich in beginnender Schmelzung befunden hätte.

Es sei angemerkt, dass die Verstäubung in Schwefelsäure nicht beobachtet wird, wenn die blankgekratzte Bleifläche mit einem Stahlstück polirt, die Oberflächentheile also kräftig in einander gedrückt sind. Ein chemisches Mittel zur Verhinderung der Verstäubung besteht im Zusatz einer geringen Menge Kaliumbichromat zur Schwefelsäure (oder zur Salpetersäure, wenn letztere als Elektrolyt dient).

Zerstäubung von Bleikathoden in Alkalien.

Vertauscht man die sauren Elektrolyte gegen Kalilauge oder Natronlauge, so werden die Erscheinungen ungleich auffallender. Die Concentration der Lösungen ist hier nicht von wesentlichem Belang. Man beobachtet in jedem Falle dichte Wolken von schwarzem Bleistaub, welche sich von der Kathode in die Lösung verbreiten. Wenn man von Kalilauge 1:2 (der bekannten für Elementaranalysen benutzten Lauge) ausgeht, so ändert sich bei Verdünnung bis auf das tausendfache (Kalilauge 1:2000) im Wesentlichen nur der Badwiderstand und damit die erforderliche Spannung, aber nicht der qualitative Charakter des Phänomens. Mit Kalilauge 1:2, einem kleinen Platinblech als Anode und einem Bleidraht als Anode lässt sich die Er-

scheinung bereits mittels zweier Accumulatoren — also mit 4 Volt — demonstrieren. Die Zerstäubung in den alkalischen Lösungen unterscheidet sich von der analogen Erscheinung in sauren Elektrolyten ausser durch die Unabhängigkeit von der Concentration der Lösung noch durch zwei Umstände. Sie geht continuirlich vor sich, ohne nach einiger Zeit aufzuhören, und sie erfordert keine frisch geschnittene oder sonst blank gemachte Bleifläche. Uebereinstimmend hingegen zeigen die Flächen, von denen Blei abstäubt, in alkalischen wie in sauren Elektrolyten die charakteristischen, eingefressenen, hochblanken Stellen mit gerundeten, wie geschmolzen erscheinenden Ecken und Kanten.

Vermindert man die kathodische Stromdichte während des Verstäubens, so verschwindet die Verstäubung und nur Wasserstoffentwicklung findet statt. Beim langsamen Heben und Senken eines schmalen, als Kathode benutzten Bleistreifens lässt sich diese Erscheinung mit 10—20 Volt Spannung sehr leicht zeigen.

Das verstäubte Blei ist fein vertheilt, wenn es auch nicht entfernt jene minimale Kleinheit der Theilchen erreicht, welche den Metallen Gold, Platin, Silber, Cadmium nach der Lichtbogenzerstäubung eigen ist. Immerhin gestattet es viel raschere chemische Verwandlungen, als sie bei gröberer Bleipartikeln möglich sind. Auf diesen Umstand lässt sich eine eigenartige Bleiweisserzeugung gründen, welche von allen anderen, bekannten Methoden der elektrolytischen Bleiweissdarstellung¹⁾ dadurch unterschieden ist, dass das Blei nicht als Anode, sondern als Kathode zu Verwendung kommt. Man wählt dazu als Elektrolyten eine Kaliumcarbonatlösung, als Kathode Blei, als Anode irgend einen unveränderlichen Leiter und leitet einen sauerstoff- und kohlenensäurehaltigen Gasstrom (Rauchgase) durch den Elektrolyten. Wir benutzten zur Darstellung kleiner Mengen ein Platinblech als Anode. Als Kathode diente ein Bleistreifen, welcher der Länge nach an einem zur Spitze ausgezogenen Glasrohr befestigt war und mit diesem ungefähr gleich tief in die Lösung tauchte. Durch dieses Rohr wurde Luft geblasen, welche das abgestäubte Metall im Elektrolyten lebhaft bewegt, dadurch am Zusammenballen und Absetzen hindert und überdies mit dem an der Anode entbundenen Sauerstoff seine Oxydation herbeiführt. Gleichzeitig wurde ein Kohlen säurestrom in die Lösung geleitet. Es verwandelt sich bei dieser Arbeitsweise die von der Kathode abströmende schwarze Bleiwolke, indem sie sich in der Flüssigkeit verbreitet, in eine weisse Wolke von Bleiweiss. Bei einer Badspannung von 12 Volt, einer Stromstärke

¹⁾ Neuere Zusammenstellung derselben siehe bei Peters (Hartleben's Elektrotechnische Bibliothek), Angewandte Elektrochemie 1898, Bd. II, zweite Abtheilung S. 91 ff.

von $\frac{1}{3}$ Amp. und einem Stromquantum von 1 Ampèrestunde wurde nach dieser Methode beispielsweise $\frac{1}{4}$ g Bleiweiss erzeugt.

Für eine technische Verwendung ist das Verfahren, trotz der guten Qualität des erzeugten Bleiweisses, nicht geeignet, weil der Aufwand an elektrischer Energie öconomisch zu hoch ist.

Die Verstäubung des Bleies in Kali- oder Natron-Lauge wird durch Zusatz einer sehr kleinen Menge Kaliumbichromat aufgehoben, ebenso wie dies für die sauren Elektrolyte zuvor beschrieben wurde. Es liegt hier keine depolarisirende Wirkung des Chromates vor. Andere Depolarisatoren (Kaliumpermanganat, Ferricyankalium, Wasserstoffsperoxyd) üben die Wirkung nicht aus. Auch dauert sie nicht nur so lange an, als der Bleistreifen in der chromathaltigen Lauge als Kathode dient. Das Blei zeigt sich vielmehr auch unfähig zu verstäuben, wenn es abgespült und in frische Kalilauge als Kathode gebracht wird. Entscheidend ist, dass die hemmende Wirkung nicht nur von chromathaltiger Kalilauge geübt wird, sondern auch in Chromoxydnatronlösung eintritt. Man kann dies leicht beobachten, wenn man Anoden- und Kathoden-Raum durch ein Diaphragma scheidet, beide mit Kalilauge füllt und in den Kathodenraum eine kleine Menge Chromalaunlösung giebt. Vermuthlich wird auf dem Blei eine kleine Menge Chrom oder Chromoxydul abgeschieden, welche die Zerstäubungsfähigkeit aufhebt. Um die Erscheinung wieder hervorzurufen, kann man in der von Bredig (loc. cit.) beschriebenen Weise einen kräftigen Funkenstrom zwischen der Kathode und Anode herstellen. Die Zerstäubungsfähigkeit zeigt sich dann an der vom Funken berührten Stelle wiederhergestellt und breitet sich von dort allmählich weiter über die Metalloberfläche aus. Ein mechanisches Abkratzen der Bleioberfläche stellt das Zerstäubungsvermögen gleichfalls wieder her. Man erkennt, dass beide Mittel das Gemeinsame haben, dass sie eine Oberflächenschicht entfernen. Ihre Wirkungsweise ist also wohl verständlich, wenn die Aufhebung der Verstäubung durch eine Abscheidung von Chrom- oder Chromoxydul-Spuren auf der Bleioberfläche bedingt ist.

Verstäubung anderer Metalle in Alkali.

Das eigenthümliche geschmolzene Aussehen der abstäubenden Stellen gab Anlass, nach dem Auftreten gleichartiger Erscheinungen bei den Metallen zu suchen, welche mit dem Blei einen niedrigen Schmelzpunkt gemein haben.

Die Zerstäubung in Aetzalkalien findet sich bei den leichtflüssigen Metallen: Quecksilber, Zinn, Thallium, Wismuth. Ebenso zeigt sie Rose'sches Metall. Sie tritt nicht auf bei Zink und Cadmium, während die etwas strenger flüssigen Elemente Arsen und Antimon sie geben. Bei den vergleichsweise hoch schmelzenden Elementen: Alu-

minium, Kupfer, Silber, Palladium, Platin wurden Zerstäubungen in Aetzalkalilösungen nicht gefunden¹⁾.

Beim Quecksilber sind die Erscheinungen sehr charakteristisch. Wir benutzten ein Reagensglas, dessen Boden in ein kurzes, enges Röhrchen auslief. Das Ende des Röhrchens wurde nach Einlegung eines Platindrahtes zugeschmolzen und das Röhrchen mit Quecksilber gefüllt, dem durch den Platindraht Strom zugeführt werden konnte.

Die Kuppe des Quecksilbers stand am Uebergang des engen Ansatzröhrchens in das Reagensglas. Wir hatten auf diese Weise eine kleine Quecksilberfläche (ca. $\frac{1}{2}$ qcm), welche ihren Ort nicht änderte und als Kathode benutzt wurde. Als Elektrolyt diente Kalilauge 1 : 20, als Anode ein Platinblech. Bei einer Stromstärke von 3.5 Amp. entstand zunächst Kaliumamalgam fast ohne Gasentwicklung am Quecksilber²⁾. Dann trat plötzlich heftige Wasserstoffentwicklung auf und im selben Moment begann die Flüssigkeit sich mit sehr feinem Quecksilberstaub zu erfüllen, der ihr eine eigenthümliche, bräunlich-graue Farbe ertheilte. Bei dem beschriebenen Versuch erhitzte sich der Elektrolyt erheblich. Unter der warmen Lauge blieb das Amalgam flüssig; beim Ausgießen und Erkalten wurde es in festen Brocken erhalten.

Diese Verstäubung ist nicht allein durch das Mitreißen von Quecksilber seitens der Wasserstoffblasen zu erklären. Anderenfalls müsste in demselben Apparat und mit derselben Stromdichte Quecksilber auch dann verstäuben, wenn Schwefelsäure als Elektrolyt dient. Dies ist aber nicht der Fall. Die Aufnahme von Alkalimetall seitens des Quecksilbers ist also Vorbedingung der Zerstäubungserscheinung.

Ueber das Verhalten von Zinn, Thallium und Rose'schem Metall genügt es zu sagen, dass sie sich dem Blei äusserst ähnlich zeigen. Die Farbe des abstäubenden Materials ist beim Zinn gelblich-grau, beim Thallium schwärzlich. Die eigenthümliche Blankheit der abstäubenden Stellen weisen Zinn und Thallium gleich wie Blei auf. In sehr verdünnter Kalilauge erkennt man das Abstäuben von Zinn und Thallium nicht so bequem wie beim Blei; in Kalilauge 1 : 2 und 1 : 20 ist hingegen die Demonstration mit 24 Volt äusserst eindrucklich.

Auch beim Antimon, Arsen und Wismuth sind die Erscheinungen den beim Blei beschriebenen ähnlich. Beim Wismuth erkennt man keine blanken Abstäubungsstellen, vielmehr bedeckt sich das Metall,

¹⁾ Es sei darauf hingewiesen, dass verschiedene, bei der Elektrolyse in Aetzalkali nicht zerstäubende Elemente im Lichtbogen leicht zerstäuben (Platin, Silber, Cadmium) und dass Platin und Palladium die später beschriebenen Auflockerungserscheinungen als Kathoden geben.

²⁾ Vergl. Arrhenius, Zeitschr. für physikal. Chem. 11, 805.

soweit es in den Elektrolyten taucht, mit schwarzem Pulver. Neben staubförmigem Material giebt die Wismuthkathode auch reichlich Metallfitter ab. Beim Arsen und Antimon lässt die Beobachtung darüber einigen Zweifel, ob die dunklen, von der Kathode ausgehenden Massen im Entstehen bereits durchweg festen Aggregatzustand besitzen, oder zum Theil dunkle Lösungen sind, die bei weiterer Verbreitung im Elektrolyten unter Abscheidung gleichfarbigen Pulvers zerfallen.

Verstäubung anderer Metalle in Säuren.

Die Verstäubung in stark verdünnten Säuren wird bei einer viel kleineren Anzahl von Substanzen beobachtet. Rose'sches Metall zeigt sie in Schwefelsäure ganz wie Blei; Wismuth zerstäubt sehr deutlich in dem Augenblick, in welchem ein Stab aus diesem Metall mit blank gemachter Endfläche als Kathode bei 96 Volt Spannung eiskalte, sehr verdünnte Schwefelsäure ($1\frac{1}{2}$ –2 g concentrirte Säure in 1 L Wasser) berührt. Hingegen vermochten wir die Erscheinung beim Quecksilber in verdünnten Schwefelsäuren mit Spannungen bis 144 Volt nicht zu erhalten; ebenso misslang dies beim Zinn, und auch beim Thallium konnte deutliche Zerstäubung nicht constatirt werden. Antimon giebt kleine Metallfitter, aber keine eigentliche Verstäubung.

In 1-procentiger Salpetersäure, in welcher Blei schön verstäubt, liessen sich weder Zinn, noch Antimon, noch Arsen verstäuben.

Was nun die Deutung dieser Beobachtungen und ihren Zusammenhang mit länger bekannten Erscheinungen angeht, so ist für die Veränderungen der Kathoden in Kalilauge eine Erscheinung von Belang, mit welcher an Hand älterer Angaben von Ritter¹⁾ und Davy²⁾ sich Magnus³⁾, Poggendorf⁴⁾ und Himly⁵⁾ befasst haben: die Lösung des Tellurs unter Bildung rothen Tellurkaliums an der Kathode. Wir haben den Versuch wiederholt und können ihn als einen sehr schönen Demonstrationsversuch empfehlen. Die rothe Lösung des Tellurkaliums sinkt von einem als Kathode in Kalilauge verwendeten Tellurstäbchen in Schlieren hinab. Wo sie mit Sauerstoff (Anodensauerstoff, Luftsauerstoff) zusammentrifft, scheidet sich unter Rückbildung von Kalilauge braunschwarzes Tellur pulvrig, fein vertheilt ab.

Der Umstand, dass Tellurkalium mit charakteristischer Farbe in Wasser löslich ist und dass seine Lösung erst durch Zutritt von

¹⁾ Ritter, Münch. Denkschriften 1808, 210.

²⁾ Davy, Gilbert's Ann. 37, 48.

³⁾ Magnus, Pogg. Ann. 17, 521.

⁴⁾ Poggendorf, Pogg. Ann. 75, 349.

⁵⁾ Himly, Fittica's Jahresberichte 1877, 531.

Sauerstoff zerfällt, macht die einzelnen Phasen der Verwandlung einer Tellurkathode in Tellurpulver für die Beobachtung sehr zugänglich. Ganz so durchsichtig ist der Mechanismus der von uns beobachteten Zerstäubungen in Alkalilaugen nicht. Aber wir glauben, dass auch bei ihnen durchweg Bildung und späterer Zerfall einer Alkalimetalllegirung als Zwischenphasen des Vorgangs anzunehmen sind und wir stützen uns dabei auf unsere Beobachtungen am Quecksilber, welche die Thatsache der Amalgambildung und ihre Bedeutung für den Eintritt der Zerstäubung auf das Deutlichste ans Licht stellen. Der wesentliche Unterschied gegenüber dem Tellur liegt in der Unlöslichkeit und Wasserzersetzlichkeit der Alkalimetalllegirungen unserer zerstäubenden Metalle. Dieser Unterschied bedingt eine Erklärungsschwierigkeit. Während nämlich beim Tellur die Vereinigung mit Alkalimetall, die Lösung des Tellurkaliums und sein Zerfall durch Oxydation den Vorgang der Bildung von Tellurpulver erschöpfend erklären, bleibt bei den Zerstäubungserscheinungen eine Lücke.¹⁾ Man kann vermuthen, dass die wasserzersetzlichen Alkalimetalllegirungen der von uns kathodisch zerstäubten Metalle nach ihrem physikalischen Zustand besonders leicht von Wasserstoffblasen abgerissen und in der Lösung vertheilt werden, wo sie in Metall und Alkalilauge unter Freiwerden von Wasserstoff bezw. unter Aufnahme von Sauerstoff zerfallen. Man kann aber auch annehmen, und dies ist vielleicht wahrscheinlicher, dass die Alkaliummetalllegirungen nicht vom Wasserstoff zerstäubt werden, sondern sich an der Kathode selbst, an welcher die rapide Gasentbindung unregelmässige Stromvertheilung und damit wechselnde Polarisationszustände bedingt, mit Wasser rückwärts zersetzen und dass das dabei freiwerdende Metall vom Wasserstoff im Entstehen fortgewirbelt (zerstäubt) wird. Indessen wird die Lücke in unserem Verständniss des Vorgangs durch keine von beiden Annahmen vollständig geschlossen. Die Beobachtung, dass die abstäubenden Stellen der Kathode ein geschmolzenes Aussehen zeigen, verbunden mit dem Umstand, dass die strengflüssigen Elemente nicht verstäuben, deutet auf einen Zusammenhang der Zerstäubungserscheinung mit dem Erweichen oder Schmelzen des Kathodenmetalls bezw. seiner Alkalimetalllegirung. Auch der Umstand, dass Zink und Cadmium¹⁾ nicht verstäuben, erfordert eine weitere Aufklärung.²⁾

¹⁾ Wir haben an einen Einfluss der Structur gedacht und deshalb nicht nur mit (mechanisch bearbeitetem) Cadmiumband, sondern auch mit gegossenem Cadmium Versuche angestellt. Doch verstäubte dieses so wenig wie jenes.

²⁾ Eine in das gleiche Gebiet gehörige Erscheinung könnte Luggin (Z. f. physik. Chem. 16, 683) vielleicht unter Händen gehabt haben. Er polarisirte geschmolzenes Blei unter Chlorkalium-Lithium und beobachtete Bildung eines schwarzen Pulvers auf der Metallkuppe bei den stärksten Polarisationen.

Ob die zerstäubte Substanz in jedem Falle das Metall selbst vorstellt oder ob auch Metallhydrüre entstehen, wird noch der Prüfung bedürfen. Die Frage kommt unseres Erachtens darauf hinaus, ob die Alkalimetalllegirungen der zerstäubenden Kathoden beim Zerfall mit Wasser neben Kalilauge Metalle oder Metallhydrüre liefern. Für die Schwermetalle darf jenes als feststehend gelten. Am ehesten glaubhaft erscheint eine Hydrürbildung beim Verstäuben des Arsens¹⁾. Für die Erscheinungen bei diesem Element ist insbesondere zu beachten, dass Davy²⁾ mit einer Arsenkathode in reinem Wasser unter der Wirkung seiner Volta'schen Säule von 600 Plattenpaaren ein Arsenhydrür erhalten hat. Magnus (l. c.) konnte freilich nur Spuren, Soubeiran³⁾ nichts von dieser Substanz erhalten, doch mag dies in den schwächeren Stromquellen, welche Magnus und Soubeiran benutzten, seine Erklärung finden.

Die Verstäubung in sauren Lösungen bietet der Erklärung noch mehr Schwierigkeiten, als die in alkalischen. An Stelle von Alkalimetalllegirungen wären hier Wasserstofflegirungen (Occlusionen, feste Lösungen) als Zwischenphase des Vorganges zu vermuthen.

Elektrolytische Bildung definirter Hydrüre erscheint bei den von uns zerstäubten Metallen, dem Blei und Wismuth, sehr unwahrscheinlich. Zwar hat Duter⁴⁾, als er durch reines Wasser, unter Benutzung von wenig über 100 Volt betragenden Spannungen, in langen Zeiten kleine Elektrizitätsmengen hindurchtrieb, an Kathoden aus Aluminium, Blei, Kupfer, Zinn, Wismuth, Quecksilber Veränderungen beobachtet, die er durch Hydrürbildung erklärt, doch erscheint dies unsicher. Anderes Belagmaterial fehlt. Man müsste sich dann auf die Angaben Davy's (l. c.) über die elektrolytische Entstehung festen Arsen- und Tellur-Wassertoffs oder die Brugnatelli's⁵⁾ über die Bildung eines Goldwasserstoffs stützen wollen, die einen Rückschluss auf die von uns bei Blei und Wismuth beobachteten Erscheinungen selbst dann kaum gestatten würden, wenn ihre Richtigkeit ausser Zweifel stände⁶⁾.

¹⁾ Ueber die Existenz und Bildungsweise eines festen Arsenwasserstoffs siehe Magnus, Pogg. Ann. 118, 615; Janowsky, diese Berichte 6, 220; Wiederhold, Pogg. Ann. 118, 615; Engel, Compt. rend. 77, 1545, sowie auch Brunn, diese Berichte 22, 3202; Kühn und Saeger, diese Berichte 23, 1802. Aus Antimonkalium und Antimonnatrium entsteht bei Einwirkung von Wasser nur mehr Antimonmetall und kein Antimonhydrür, siehe Wiederhold, Pogg. Ann. 122, 487.

²⁾ Davy, Gilbert's Annalen 37, 53.

³⁾ Soubeiran, Pogg. Annalen 19, 207.

⁴⁾ Duter, Compt. rend. 109, 108.

⁵⁾ Brugnatelli, Gilbert's Ann. 1806, 23, 195.

⁶⁾ Ruhland (Schweigger's J. 15, 418) berichtet von der Bildung festen Antimonwasserstoffs an einer Antimonkathode in Wasser. Marchand (J. f. prakt. Chem. 34, 384) beschreibt Zerstäubung einer Antimonkathode in

Für die Fähigkeit der Metalle, elektrolytisch Wasserstofflegirungen (Occlusionen, feste Lösungen) zu geben, existirt hingegen ein grosses Belegmaterial. Wir wissen von einer Reihe von Metallen, dass sie bei kathodischer Fällung sich leicht wasserstoffhaltig abscheiden (Eisen, Silber, Kupfer¹⁾). Für die Aufnahme von Wasserstoff durch eine feste Kathode giebt das in dieser Hinsicht viel studirte Palladium das markanteste Beispiel²⁾. Diese Wasserstoffaufnahme erfolgt unter Deformation des Palladiums, für deren Demonstration Poggendorf³⁾ einen sehr anschaulichen Versuch beschrieben hat. Aehnliche Deformationerscheinungen zeigen nun auch zahlreiche andere Metalle bei kathodischer Polarisation in Säuren. Gouy⁴⁾ hat sie bei einseitig isolirten Plättchen von Gold, Platin, Silber, Kupfer, Blei, Messing und Zinn beobachtet. Man wird in diesen Beobachtungen ohne Zwang einen Beleg dafür sehen dürfen, dass auch diese Metalle bei der kathodischen Polarisation Wasserstoff aufnehmen. Direct erwiesen⁵⁾ ist die Wasserstoffaufnahme, ausser beim Palladium, beim Platin, Eisen, Nickel und Aluminium.

Wenn bei dieser Sachlage die Bildung einer Wasserstofflegirung (Occlusion, feste Lösung) als Zwischenphase der Blei- und Wismuth-Verstäubung wohl vermuthet werden darf, so hilft diese Annahme doch nicht zu einer Deutung der Erscheinung.

Die Erklärung wird besonders durch den Umstand erschwert, dass beim Blei eine andere Art kathodischer Veränderung existirt, die sich mit der Wasserstoffaufnahme in guten Zusammenhang bringen lässt, deren Beziehung zum Zerstäubungsphänomen aber nicht klar ist. Es ist dies die früher von Haber (l. c.) beschriebene kathodische Verwandlung einer blanken Bleifläche in eine Bleischwammfläche (kathodische Formation).

Dieser Vorgang ist eine Auflockerungserscheinung.

Chlorammonlösung unter Bildung festen Antimonwasserstoffs. Böttcher's Kritik aber entwerthet diese Angaben (J. f. pr. Chem. 68, 372), siehe auch Wiederhold, l. c. und Poggendorf, Pogg. Ann. 75, 349.

¹⁾ Lenz, Pogg. Ann. Ergänzung 5, 252; Mylius und Fromm, diese Berichte 27, 647; Haber, Z. f. Elektrochem. 4, 410; Houllévigüe, Journ. de Phys. 1897, S. 246.

²⁾ Graham, Pogg. Ann. 136, 317; Beetz, Sitzungsbericht der bayr. Acad. 1878, 157; Thoma, Z. f. phys. Chem. 3, 69; Hoitsema, Z. f. phys. Chem. 17, 1; Mond, Ramsay, Shields, Z. f. anorg. Chem. 16, 325.

³⁾ Poggendorf, Pogg. Ann. 136, S. 483; siehe auch Beetz, l. c.

⁴⁾ Gouy, Compt. rend. 96, 1497.

⁵⁾ Thoma, l. c. Raoult, Compt. rend. 1869, 826; Bellati und Lussana, Fortschritte der Physik Bd. 45, II, 574.

Eine solche ist anscheinend zuerst von Poggendorf¹⁾ angemerkt worden, welcher angibt, dass eine Platinkathode in verdünnter Schwefelsäure bei rasch sich folgenden, gleichgerichteten Stromstößen einen braunen Anlauf erhält. Er fügt hinzu, dass diese Erscheinung »bekanntlich« auch durch continuirliche Gleichströme hervorgerufen werde, nur bedürften dieselben einer viel grösseren Stärke. Poggendorf sieht in dem braunen Anlauf Platin, welches durch eine mechanische Stromwirkung von der Anode losgelöst und an der Kathode wieder abgesetzt werde. Diese Erklärung ist nicht zutreffend. Die Kathode müsste sonst schwerer werden, während eine Gewichtszunahme nicht beobachtet wird, vielmehr eine kleine Gewichtsabnahme — verursacht durch das Abreissen fein vertheilten Metalls seitens der Wasserstoffblasen — von Haber beobachtet wurde. Haber (l. c.) schloss daraus, dass die Erscheinung ein specifisch kathodisches Auflockerungsphänomen sei²⁾. Diese Anschauung wird durch folgenden Versuch bestätigt. Wenn man eine mit Schwefelsäure beschickte Zelle durch ein Thondiaphragma theilt und einen Platindraht in der von Haber beschriebenen Weise als Kathode in einem Zelltheil, im anderen eine Bleiplatte als Anode benutzt, so platinirt sich der Platindraht bei starken Strömen ebenso, wie wenn er einer Platinanode ohne Diaphragma in Schwefelsäure bei ungetheiltem Zellraum gegenübersteht. Die Auflockerung des Bleis (kathodische Formation) lässt sich ferner in gleicher Weise im getheilten Zellraum mit einer Platinanode bewirken. Die Erscheinung hängt also mit der Anode und ihren etwaigen Veränderungen nicht zusammen. Dass sie in der Wasserstoffaufnahme der Kathode begründet ist, wird wahrscheinlich durch den Umstand, dass sie bei Palladium noch leichter, als bei Platin auftritt. Beim Palladium aber betont schon Graham³⁾, dass es sich bis in die Tiefe hinein aufgelockert zeigt, wenn man ihm Wasserstoff kathodisch zuführt und ihn darauf durch anodische Polarisation wieder entfernt.

Die Auflockerung des Bleis erfolgt nun bei den verschiedensten Schwefelsäureconcentrationen. Die Zerstäubung hingegen ist an die schwachen Concentrationen geknüpft. Die Auflockerung des Bleis führt zu einer grau bis schwarz erscheinenden, porösen Oberfläche. Die Zerstäubung hingegen ist gekennzeichnet durch das Auftreten

¹⁾ Poggendorf, Pogg. Ann. 61, 605.

²⁾ An eine solche Auffassung könnte schon Wiedemann gedacht haben, da er (Lehre vom Galvanismus, II. Auflage, Braunschweig 1872, Bd. 1, S. 541) der Wiedergabe der Poggendorf'schen Meinung hinzufügt, es möchte sich um eine ähnliche Erscheinung handeln, wie sie bei Platinelektroden in Geissler'schen Röhren eintritt.

³⁾ Graham, l. c.

blanker, anscheinend geschmolzener Kathodenstellen, von denen das abstäubende Material her stammt.

Eine Aufklärung des Verhältnisses von Auflockerung und Zerstäubung steht sonach noch dahin. Die naheliegende Vermuthung, dass die Zerstäubung eine gesteigerte Auflockerung darstellt, konnten wir bisher nicht verificiren. Da die Zerstäubung um so leichter geschieht, je verdünnter die Schwefelsäure und je höher die Stromdichte ist, so müsste die Auflockerung des Bleis durch die gleichen Mittel gefördert werden. Gegenüber einer positiven Accumulatorenplatte müsste also ein Bleistreifen von gegebener Oberfläche um so höhere Capacität zeigen, je verdünnter die Schwefelsäure ist, in welcher er zuvor als Kathode gedient hat, und je höher die Stromdichte, mit welcher er dabei belastet worden ist. Es wurden nun vollständig metallblanke Bleiplättchen von 1 qcm einseitiger Fläche in Schwefelsäure von 16½ pCt. und in 125-fach verdünnterer Säure mit Stromstärken von 0.55 bis 3 Amp. 2½ bis 5 Minuten lang als Kathoden benutzt und ihre Capacität vorher und nachher mittels eines Siemens-Voltmeters in der von Huber beschriebenen Weise bestimmt. Es fand sich in allen Fällen eine geringe Capacitätsvermehrung (bis ½ Amp.-Sec. betragend), aber die Zahlen waren im Einzelnen schwankend, und ein prägnanter Gang im vermutheten Sinne wurde bisher noch nicht beobachtet.

Die Untersuchung wird in dieser wie in anderer Hinsicht fortgesetzt werden.

Zum Schlusse sei noch auf jene Erscheinungen hingewiesen, welche etwas den hier beschriebenen Zerstäubungen Aehnliches bieten, ohne dass vorläufig ein näherer Zusammenhang ganz klar zu Tage träte. Es sind deren mehrere Gruppen. Man kennt

1. Kathodenzerstäubungen mit dem Lichtbogen ¹⁾,
2. " in Geissler'schen Röhren ²⁾,
3. Zerstäubung glühender, stromdurchflossener Drähte ³⁾,

¹⁾ Tichomiroff und Lidow, Wied. Beibl. 8, 232. Bredig, l. c.; siehe auch Faraday, Phil. Trans. 1857, S. 145. In loserem Zusammenhange Stehendes siehe Lenard u. Wolff, Wied. Ann. 37, S. 443. Siehe auch unten Töpler (Ann. 3).

²⁾ Plücker, Pogg. Ann. 105, S. 70. Kundt, Wied. Ann. 27, S. 59. Dessau, Wied. Ann. 29, S. 353.

³⁾ Nahrwold, Diss. Berlin 1876. Wied. Ann. 5, S. 460 u. 31, S. 443 u. 35, S. 107 u. 37, S. 321. Elster u. Geitel, Wied. Ann. 31, S. 448. Stewart, Wied. Ann. 66, S. 83; siehe auch Töpler, Wied. Ann. 65, 876. Berliner, Wied. Ann. 33, 289.

4. Auflockerung und Lösung von Elektroden ¹⁾, die bei Gleichstromelektrolyse intact bleiben, durch Wechselstrom.

Zum Unterschied unserer Beobachtungen gegenüber den Erscheinungen der ersten Gruppe sei betont, dass alle in dieser Abhandlung beschriebenen Erscheinungen ohne jede sichtbare Licht- und Funkenbildung verlaufen. Die Abweichungen gegenüber den drei anderen Gruppen bedürfen wohl keiner besonderen Hervorhebung.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

1. Bleikathoden verstäuben bei hohen Stromdichten in stark verdünnten Mineralsäuren. Ein kleiner Zusatz von Bichromat hebt die Verstäubung auf.

2. Bleikathoden zerstäuben besonders leicht in alkalischen Lösungen wechselnder Concentration. Der entstehende Bleistaub ist so fein vertheilt, dass er leicht chemisch verändert wird. In Kaliumcarbonat wird bei Zuführung von Luft und Kohlensäure direct Bleiweiss als Zerstäubungsproduct erhalten. Chromat und Chromoxydnatron heben die Verstäubung auf.

3. Die Zerstäubung bei der Elektrolyse in alkalischen Lösungen zeigen auch Kathoden aus Quecksilber, Zinn, Rose'schem Metall, Wismuth, Thallium, Arsen, Antimon. Sie bleibt aus bei den leicht schmelzbaren Metallen Cadmium und Zink und bei allen untersuchten, schwer schmelzbaren Metallen (Kupfer, Silber, Aluminium, Platin, Palladium).

4. Die Zerstäubung bei der Elektrolyse in ganz verdünnten Säuren zeigen, ausser Bleikathoden, solche aus Wismuth und aus Rose'schem Metall.

5. Bei der Zerstäubung in alkalischen Lösungen dürfen Bildung einer Legirung zwischen Alkalimetall und Kathodenmetall und nachfolgende Zersetzung dieser Legirung durch Wasser als Zwischenphasen des Vorgangs betrachtet werden.

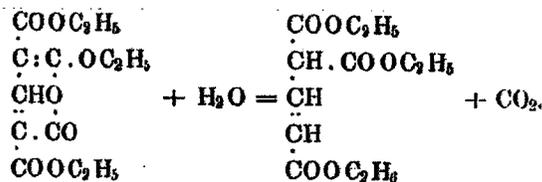
6. Die Zerstäubungen in verdünnten Säuren sind zu unterscheiden von den Auflockerungserscheinungen, welche Platin-, Palladium- und Blei-Kathoden zeigen können, und bleiben vorläufig unerklärt.

¹⁾ De la Rive, Pogg. Ann. 41, S. 152 und 45, S. 163 u. 416. Drechsel, Journ. für prakt. Chem. 29, S. 229 und 38, S. 75. Margules, Wied. Ann. 65, S. 629. Manoeuvreur u. Chappuis, Compt. rend. 106, 1719. Vergl. auch Brauu, Wied. Ann. 65, 361.

463. Max Guthzeit: Ueber Tautomerieformen des Isaconit-
säureesters ($\omega_1 \Delta \omega_1$ -Propentricarbonsäureesters und [als vor-
läufige Mittheilung] auch des Dicarboxylglutaconsäureesters
($\omega_1 \Delta \omega_2$ -Propentetracarbonsäureesters).

(Eingegangen am 3. November.)

Die mit Isaconitsäureester bezeichnete Verbindung wurde zuerst¹⁾
als Nebenproduct bei unvollständiger Verseifung des Dicarboxylglu-
taconsäureesters mit Salzsäure entdeckt. Ihre Constitution konnte
später²⁾ sicher gestellt werden durch die Entstehung aus Aethoxyl-
cumalindicarbonsäureester und Wasser:



Diese Einwirkung vollzieht sich langsam. Zweckmässiger spaltet
man zur Darstellung des Esters den Cumalinring mit ganz verdünnter
Alkalilösung auf, säuert die entstehende gelbe Lösung an und äthert
aus. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt dann ein wasser-
helles Oel, welches meistens (ich komme unten auf diesen Ausdruck
zurück) zwischen 176—178° unter 17 mm Druck ganz unzersetzt
übergeht. Der so gewonnene Isaconitsäureester färbt sich in alko-
holischer Mischung mit einer ätherischen oder wässrigen Eisenchlorid-
lösung prachtvoll blau, giebt mit Alkalien Gelbfärbung und mit
Kupferacetat eine in Benzol und in Aether leicht lösliche Ver-
bindung.

Neuerdings ist auf meine Veranlassung dieser Monocarboxyl-
glutaconsäureester zum Gegenstand näherer³⁾ Untersuchungen gemacht
worden, um sein Verhalten mit dem des Dicarboxylglutaconsäure-
esters zu vergleichen, unter besonderer Berücksichtigung der hier bei
gewissen Reactionen beobachteten interessanten Spaltungserschei-
nungen⁴⁾ seiner Kohlenstoffkette. Ueber diese Arbeit soll demnächst
an anderer Stelle eingehend berichtet werden.

¹⁾ Conrad und Guthzeit, Ann. d. Chem. 222, 255.

²⁾ Guthzeit und Drössel, diese Berichte 22, 1426.

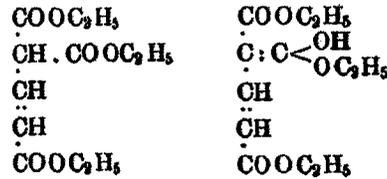
³⁾ Laska, Dissertation, Leipzig 1897.

⁴⁾ Ruhemann und Morrell, Journ. of the Chem. Soc. 1891, 743.
Band, Ann. d. Chem. 285, 129. Guthzeit und Bolam, Journ. für prakt.
Chem. 54, 359.

Gelegentlich wurde nun von mir die Beobachtung gemacht, dass eine etwa sechs Jahre alte Isaconitsäureesterprobe durch starke Verdickung und Gelbfärbung ein verändertes Aussehen gegenüber frisch bereitetem Ester zeigte.

Bei Prüfung seiner Eigenschaften ergab sich dann die auffallende Thatsache, dass mit Eisenchlorid keine Spur Blaufärbung erhalten wurde.

Die nähere Untersuchung zur Aufklärung dieser eigenthümlichen Erscheinungen hat dann zum sicheren Nachweis von zwei im freien Zustande existirenden Tautomerieformen dieses Esters geführt. So konnten bis jetzt folgende Merkmale zur Kennzeichnung der echten Ester-(Keto-) und der Enol-Form:



aufgefunden werden.

Uebersichtlicher Vergleichung wegen, seien die Haupt-eigenschaften einander gegenübergestellt:

Sechs Jahre alte Probe:	Frisch bereitete Probe:
sehr dickflüssiges, stark gelb gefärbtes Oel.	viel dünnflüssigeres und ganz farblos zu erhaltendes Liquidum.
Ein Tropfen ätherisches Eisenchlorid giebt keine Farbenänderung.	in alkoholischer Mischung des Esters: schöne tiefblaue Färbung.
Wässrige Kupferacetatlösung, geschüttelt mit reinem Ester:	
keine Spur Einwirkung; auch nach mehreren Stunden; Benzol- oder Aether-Auszug ganz farblos.	fast momentan grüne Emulsion; Benzol- oder Aether-Auszug hellbräunlich; etwas längere Einwirkung erzeugt schleimige, gelbbraune Ausscheidung.
Natriumcarbonatlösung, im Ueberschuss:	
färbt sich, mit 1—2 Tropfen durchgeschüttelt, erst sehr allmählich gelb.	wird unter den gleichen Umständen sofort gelb gefärbt.
Alkalilauge:	
wird sofort zunehmend gelb gefärbt.	hier tritt sofort intensive Gelbfärbung ein.
Absorption ¹⁾ elektrischer Wellen:	
nur sehr wenig vorhanden.	hier als »sehr stark« zu bezeichnen.

¹⁾ Drude, diese Berichte 30, 960.

Bestimmungen der Molekulargewichte¹⁾
ergaben:

250—263	250—260
(nach der ebullioskopischen Methode in Aether ausgeführt).	(nach der kryoskopischen Methode in Benzol ausgeführt).

statt berechnet: 257.

Als wichtiges Beweismittel für die richtige Auffassung der oben gegebenen Constitutionsformeln gelang die leichte Rückverwandlung des Keto-(echten) Esters in seine Enolform.

Versetzt man die alkoholische Lösung des genannten Esters mit überschüssiger Natriumäthylatlösung, säuert die entstandene gelbe Flüssigkeit mit Salzsäure bis zur Entfärbung an, verdünnt mit Wasser und äthert aus, so hinterbleibt aus dem verdunsteten Aether ein Oel, welches nun wieder alle Eigenschaften einer hydroxylhaltigen Verbindung zeigt (so Blaufärbung mit Eisenchlorid u. s. w.).

Diese Untersuchungen waren schon vor einem halben Jahre so weit geführt, liessen mich aber von einer Veröffentlichung absehen, da es mir daran lag, noch weitere ergänzende Daten über die Eigenschaften der »echten« Isaconitsäureesterform festzustellen. Das Mittel, den Enolester rein zu gewinnen, hatte ich wohl nun in der Hand, allein zur Erlangung seiner isomeren Form war ich immer nur auf die langwierige Zeitreaction angewiesen.

Zahlreiche Versuche, die Umwandlung durch Belichtung, starke Abkühlung und andere Mittel zu beschleunigen, schienen zwar bisweilen von einem gewissen Erfolge zu sein, da manchmal Proben schon nach einigen Monaten keine Eisenchloridreaction mehr gaben, ebenso häufig aber war dieses bei anscheinend gleich sorgfältig eingehaltenen Bedingungen nicht der Fall.

Unter diesen Umständen las ich die schöne Arbeit von Schiff²⁾ über die Reindarstellung der beiden Tautomerieformen des Acetessigesters mit ganz besonderem Interesse. Sofort versuchte ich auch die Einwirkung von Piperidin auf Isaconitsäureester und fand auch hier seine Anwendung zur bequemen Gewinnung des reinen Keto-Esters vom besten Erfolge begleitet.

10 g Isaconitsäureester gaben auf Zusatz von einigen Tropfen Piperidin starke Erwärmung, sichtliche Verdickung und Gelbrothfärbung. Das durchgeführte Gemisch blieb etwa 16 Stunden lang stehen.

¹⁾ Hr. Dr. H. Hartmann, damals Assistent bei Hrn. Prof. Beckmann, hatte die Freundlichkeit, diese Bestimmungen zu machen, wofür auch an dieser Stelle ihm bestens gedankt sei. Auffallender Weise lieferte die Gefriermethode bei dem Keto-Ester Werthe von 452 bis 466, also mehr für seine Bimolekularität sprechende Zahlen. Dieses anomale Verhalten ist noch nicht aufgeklärt.

²⁾ Diese Berichte 31, 601.

Dann wurde mit Aether und verdünnter Salzsäure behandelt, worauf Hellfärbung der Flüssigkeit eintrat. Aus dem im trocknen Luftstrom verdunsteten Aether hinterblieben 9.6 g eines äusserst dickflüssigen, gelbrothen Oeles. Es war stickstofffrei, blieb mit Eisenchlorid und ebenso mit Kupferacetat ganz unverändert und die Verbrennung zeigte die erwarteten Procentzahlen:

0.2991 g Sbst.: 0.6090 g CO_2 , 0.1840 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 55.81, H 6.79.

Gef. » 55.53, » 6.82.

Auf diese Weise in der Lage, grössere Mengen der gewünschten isomeren Form des Esters darzustellen, konnten nun noch einige weitere Eigenschaften ermittelt werden.

Den oben zusammengestellten Kennzeichnungen der beiden Esterformen sei nun Folgendes hinzugefügt:

Echte Ester (Keto)form.

Enolform.

Ueber ihre Flüchtigkeit:

Nach den bisherigen Erfahrungen nicht ohne Zersetzung destillirbar. Aus 4.5 g gingen unter 20 mm Druck zwischen 195—230° nur 0.8 g als rothgelbes Oel über; aber schon von 60° an entwichen aus der siedenden Flüssigkeit fortwährend Nebel.

Eine Verbrennung des Destillates ergab beim Kohlenstoff 1 pCt. Minus-Differenz gegenüber der Theorie.

Diese Verhältnisse sollen noch näher studirt werden.

Sorgfältig getrocknet, glatt übergehend unter 20 mm Druck zwischen 178—180° als wasserhelles Oel. Eine manchmal ebenfalls beobachtete stärkere Zersetzung ist sicher auf dann schon vorhandene Umwandlungsproduct zurückzuführen.

Ueber ihre specifischen Gewichte bei 20°:

1.1432

1.1291

bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Ueber ihre verschiedene Zähflüssigkeit:

Nach vorläufigen Bestimmungen beträgt die innere Reibung bei 22°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur:

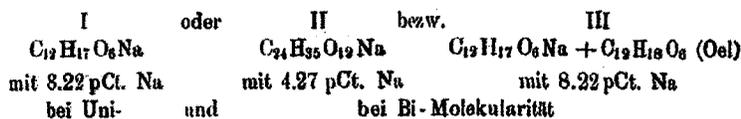
etwa 300

etwa 200.

Schliesslich sei noch ein Versuch erwähnt, der dazu diente, die Unimolekularität des »rechten« Isaconitsäureesters auf rein chemischem Wege zu bestätigen, nachdem die physikalischen Bestimmungsmethoden, wie vorher angegeben, bei genannter Esterform nicht ganz zuverlässige Resultate geliefert hatten.

Ausgehend von der Ueberlegung, dass bei Einwirkung von 1 Atom Natrium auf 1 Molekül Ester entsprechenden Mengen folgende Verbindungen möglich sind:

¹⁾ Die betreffenden Untersuchungen verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. cand. chem. Mühlenschein im physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig.

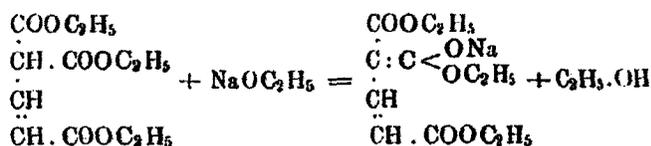


mussten aus 4.05 g Ester zu erhalten sein an festem Product:

4.39 g oder 4.22 g oder 2.19 g + (2.02 g Oel).

Zur Ausführung des Versuches wurden 0.361 g Natrium in etwa 6 ccm absolutem Alkohol gelöst, dann mit 70 ccm ganz wasserfreiem Aether versetzt und nun die obige Keto-Estermenge, gemischt mit wenig Aether, zugefügt. Sofort entstand eine intensiv gelbe Flüssigkeit, aus der durch Zusatz von 100 ccm Petroläther die gelbe, voluminöse Natriumverbindung gefällt werden konnte. Auf einem kleinen Hartfilter wurde möglichst schnell abgesaugt und dann sorgfältig im Vacuum getrocknet. Die so gewonnene Menge an Natriumverbindung betrug 3.4 g und ihr Natrium-Gehalt 9.21 pCt.

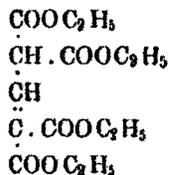
Hiernach lag also entweder der Körper sub I oder sub III vor (das Plus von 1 pCt. ist wohl auf etwas gleichzeitig gebildetes Natriumcarbonat zu schieben), da aber aus dem verdunsteten Petrolätherfiltrat keine Spur Oel hinterblieb, sondern nur 0.4 g einer eisblumenartig krystallisirenden Substanz vom Schmp. 78—80° (?), die nicht weiter untersucht wurde, so ist zweifellos die Reaction glatt im Sinne des Formelschemas:



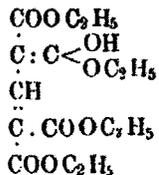
verlaufen und damit auch die Bimolekularität des »echten« Isaconit-säureesters ausgeschlossen.

Noch mit der Auffindung und Untersuchung der vorbeschriebenen Thatsachen beschäftigt, gelang es mir dann auch bei genauer Durchsicht einiger, viele Jahre alter Präparate von Dicarboxylglutonsäureester die geringe Abscheidung hübscher, anscheinend monokliner Kryställchen zu beobachten. Die natürlich jetzt naheliegende Annahme, in ihnen auch Repräsentanten einer reinen Tautomerieform des Esters vor mir zu haben, ist, wenn auch noch nicht sicher nachgewiesen, doch kaum zu bezweifeln.

Diese Krystalle schmelzen bei 101—102°, sind in Aether schwer löslich und da sie in alkoholischer Lösung mit ätherischem Eisenchlorid keine Blaufärbung gaben, so sprachen diese Anzeichen schon für das Vorliegen der »echten« (Keto) Esterform:



Diese Ansicht konnte dann weiter dadurch gestützt werden, dass die Alkohollösung eines solchen Kryställchen, mit überschüssiger Natriumäthylatlösung versetzt, sofort Gelbfärbung gab und die übersäuerte, farblose Flüssigkeit, mit Aether ausgezogen, nach dessen Verdunsten ein nicht krystallisirendes Oel hinterliess, welches nun von einem Tropfen ätherischen Eisenchlorids sofort dunkelblau gefärbt wurde. Auch beim Schütteln mit etwas Kupferacetatlösung entstand sogleich eine gelbgrünliche Ausscheidung, die von Aether aufgenommen wurde. Diese Erscheinungen deuten auf die durch Natriumäthylat bewirkte Umwandlung der »echten« Esterform in die enolartige:



Als fernere willkommene Bestätigung für die Richtigkeit der gegebene Auffassung erwies sich dann auch die Behandlung des öligen Dicarboxylglutaconsäureesters nach Schiff¹⁾ mit Piperidin. Auf diesem Wege gelang ebenfalls die Gewinnung des bei 101—102° schmelzenden Productes. Bemerkenswerth ist jedoch, dass unter den bisher studirten Bedingungen die Ausbeuten an dieser interessanten Substanz noch sehr geringe sind, indem einestheils unveränderter (Eisenchlorid blau färbender) Ester zurückerhalten wurde, andertheils bei Anwendung etwas grösserer Piperidinemengen stickstoffhaltige, sehr hübsch krystallisirende Körper sich gebildet hatten.

Ich habe Hrn. Weiss im hiesigen Laboratorium veranlasst, sowohl diese letztere Reaction, als auch eine Anzahl von Einwirkungen (so besonders von Anilin), die bisher zweifellos mit Gemischen der beiden Mono- und Di-carboxylglutaconsäureesterformen ausgeführt wurden, nun mit ganz reinen Tautomeren dieser beiden Ester nochmals durchzustudiren.

Leipzig. I. Chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ loc. cit.

Sitzung vom 14. November 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die Gesellschaft seit ihrer letzten Sitzung ihr Mitglied

EWALD GEISSLER.

Professor an der thierärztlichen Hochschule zu Dresden, durch den Tod verloren hat. Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen von ihren Plätzen.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Starm, Fr., Charlottenburg;
Andreocci, Prof. Dr. A., Catania;
Jenny, Aug., } Mülhausen i. E.;
Leontjeff, J., }
Stoll, Prof. Dr., Proskau;
Wiegand, O., } Greifswald;
Lach, Th., }
Hellbom, O., Örebro;
Jessel, H., Berlin;
van Noenen, Dr. F., Münster;
Milanesi, Dr., Lom;
Abel, Dr. J., Ludwigshafen a. Rh.;
Flebbe, Dr. J., Leon;
Goldsmith, J. N., Manninghee;
Fahrenhorst, J., Greifswald;
Friedmann, E., } Leipzig;
Mühle, P., }
Adamiantz, S., Berlin;
Gentsch, Dr. C., Biebrich;
Shoemaker, H. J., Jacoma.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Reubold, Dr. Fritz, p. A. Bad. Anilin- und Soda-Fabrik,
Ludwigshafen a. Rh. (durch W. Schmitz und H. Münch);
Flürnheim, Bernhard, Plattenstr. 26, Zürich V (durch
A. Werner und C. Schall);

Pfeiffer, Dr. H., Elisenstr. 5 III, München (durch A. Ein-
horn und E. Besthorn);

Mörner, Prof. Graf K. A., medicin.-chirurg. Institut, Stock-
holm (durch O. Widmann und O. Hammarsten);

Döring, Dr. K., Dessau (durch L. Rügheimer und
H. Biltz);

Peschkes, M., Jagdweg 1, Poppelsdorf-Bonn (durch R. An-
schütz und R. Anspach);

Paul, Prof. Dr. Theodor, (Tübingen (durch H. v. Pech-
Gartenstr. 45. (mann und C. Bülow);

Metzger, Rich., Chem. Laboratorium,

Michel, Edm., Préparateur à l'institut chimique de l'uni-
versité, Nancy (durch A. Haller und F. Tiemann);

Westphahl, Dr. Arthur, Motzstr. 75, Berlin W. (durch
H. Landolt und W. Marekwald);

Eltzbacher, John, Englischestr. 32 II, Charlottenburg
(durch A. Rosenheim und W. Laudsberger).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgg.
von F. B. Ahrens. III. Bd., Heft 9-10: Julius Ephraim, Ueber
den Neubeitsbegriff bei chemischen Erfindungen. Stuttgart 1898.
950. Biltz, Heinrich. Experimentelle Einführung in die anorganische
Chemie. Kiel 1898.
951. Vaubel, Wilhelm. Stereochemische Forschungen. Herausgg. von —.
I. Der Benzolkern von Wilhelm Vaubel. München 1898.
952. Blücher, H. Der praktische Mikroskopiker. Leipzig 1898.
953. Bajard, Alfons. Leitfaden der Pyrotechnik. Stuttgart 1898.

Der Vorsitzende:

C. Liebermann.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Mittheilungen.

464. Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte.

[Mitglieder: H. Landolt, W. Ostwald, K. Senbert.]

(Eingegangen am 31. October; vorgez. in der Sitzung von Hrn. H. Landolt.)

Dem Vorstände der Deutschen chemischen Gesellschaft war in der Sitzung vom 1. December 1897¹⁾ seitens einer im Kaiserlichen Gesundheitsamt tagenden Commission analytischer Chemiker die Anfrage vorgelegt worden, welche Atomgewichte den praktisch-analytischen Rechnungen zu Grunde zu legen seien. Auf Veranlassung des Hrn. E. Fischer beschloss hierauf der Vorstand die Einsetzung einer aus den oben genannten Mitgliedern bestehenden Commission, welche den Auftrag erhielt, die Regelung dieser Frage zu übernehmen.

Die Commission hat nach längeren vorbereitenden Arbeiten am 20. Februar und 17. Juli d. J. zwei Sitzungen abgehalten, in welchen sowohl die Wahl der Atomgewichtseinheit, wie die für die einzelnen Elemente festzusetzenden Werthe eingehend besprochen wurden. Schliesslich gelangten die Mitglieder einstimmig zu dem Beschluss, folgende Vorschläge zu machen.

I. Als Grundlage für die Berechnung der Atomgewichte soll das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16.000 angenommen werden, und die Atomgewichte der anderen Elemente sollen auf Grund der unmittelbar oder mittelbar bestimmten Verbindungsverhältnisse zum Sauerstoff berechnet werden.

II. Als Atomgewichte der Elemente werden für den Gebrauch der Praxis folgende zur Zeit wahrscheinlichste Werthe vorgeschlagen:

(Hier folgt Tabelle S. 2762.)

Zu der Tabelle ist Folgendes zu bemerken: Die Zahlen sind im Allgemeinen nur mit so viel Stellen gegeben, dass noch die letzte als sicher angesehen werden kann. Demgemäss sind die von Stas ermittelten Atomgewichte, bei denen die Fehler 3—6 Einheiten der dritten Stelle betragen, mit zwei Stellen, die besser bestimmten anderen Atomgewichte mit einer Stelle, und die weniger sicher bestimmten ohne Decimalstelle angegeben worden. Von dieser Regel ist nur bei Nickel, Wismuth und Zinn, welche mit * bezeichnet sind, abgegangen

¹⁾ S. Sitzungsprotocoll. Diese Berichte 30, III, 2955.

Aluminium	Al	27.1	Nickel	Ni	58.7*
Antimon	Sb	120	Niobium	Nb	94
Argon (?)	A	40	Osmium	Os	191
Arsen	As	75	Palladium	Pd	106
Baryum	Ba	137.4	Phosphor	P	31.0
Beryllium	Be	9.1	Platin	Pt	194.8
Blei	Pb	206.9	Praseodym (?)	Pr	140
Bor	B	11	Quecksilber	Hg	200.3
Brom	Br	79.96	Rhodium	Rh	103.0
Cadmium	Cd	112	Rubidium	Rb	85.4
Caesium	Cs	133	Ruthenium	Ru	101.7
Calcium	Ca	40	Samarium (?)	Sa	150
Cerium	Ce	140	Sauerstoff	O	16.00
Chlor	Cl	35.45	Scandium	Sc	44.1
Chrom	Cr	52.1	Schwefel	S	32.06
Eisen	Fe	56.0	Selen	Se	79.1
Erbium (?)	Er	166	Silber	Ag	107.93
Fluor	F	19	Silicium	Si	28.4
Gallium	Ga	70	Stickstoff	N	14.04
Germanium	Ge	72	Strontium	Sr	87.6
Gold	Au	197.2	Tantal	Ta	183
Helium (?)	He	4	Tellur	Te	127
Indium	In	114	Thallium	Tl	204.1
Iridium	Ir	193.0	Thorium	Th	232
Jod	J	126.85	Titan	Ti	48.1
Kalium	K	39.15	Uran	U	239.5
Kobalt	Co	59	Vanadin	V	51.2
Kohlenstoff	C	12.00	Wasserstoff	H	1.01
Kupfer	Cu	63.6	Wismuth	Bi	208.5*
Lanthan	La	138	Wolfram	W	184
Lithium	Li	7.03	Ytterbium	Yb	173
Magnesium	Mg	24.36	Yttrium	Y	89
Mangan	Mn	55.0	Zink	Zn	65.4
Molybdän	Mo	96.0	Zinn	Su	118.5*
Natrium	Na	23.05	Zirconium	Zr	90.6
Neodym (?)	Nd	144			

worden. Im ersten Falle geschah dies, um die wohl unzweifelhaft nachgewiesene Verschiedenheit zwischen den Atomgewichten des Kobalts und Nickels zum Ausdruck zu bringen. Ersteres liegt ziemlich sicher bei 59.0, und die mögliche Abweichung von diesem Werthe ist nicht grösser als ± 0.2 . Das Atomgewicht des Nickels ist sicher kleiner als das des Kobalts, doch darf der Werth 58.7 auch nur auf ± 0.2 als verbürgt angesehen werden. Um nun nicht durch die Abrundung auf 59 den Anschein zu erwecken, dass Nickel das gleiche Atomgewicht habe wie Kobalt, wurde für ersteres als wahrscheinlichstes Atomgewicht $Ni = 58.7$ angegeben.

Bezüglich Wismuth und Zinn ist ähnliches zu bemerken; die wahren Atomgewichte liegen wahrscheinlich näher an den angegebenen auf .5 endenden Werthen, als an den nächstliegenden ganzen Zahlen, während sie doch nicht auf 0.1 sicher sind.

Für Wasserstoff ist der Werth 1.008 als auf 0.001 sicher zu betrachten. Doch ist mit Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis die Abrundung auf 1.01 als zulässig erachtet worden, da sie nur einen Fehler von $\frac{1}{3}$ Procent bedingt.

Die Elemente, deren Namen mit einem Fragezeichen (?) versehen wurden, sind mit Unsicherheiten entweder hinsichtlich ihrer Homogenität oder bezüglich ganzer Einheiten ihrer Atomgewichtswerthe behaftet.

A n l a g e n.

Bei der Besprechung der zu wählenden Atomgewichtsbasis sowie anderer Fragen sind von den Mitgliedern der Commission folgende Gesichtspunkte herausgehoben worden:

1. Von W. Ostwald. Wie allseitig zugegeben, kann es sich nur um eine Wahl zwischen Sauerstoff und Wasserstoff handeln, wenn über diesen Gegenstand ein Zweifel erhoben wird, und es ist geschichtlich auch nie ein anderes Element ausser diesen beiden für den Zweck vorgeschlagen worden.

Während Dalton aus dem Grunde den Wasserstoff als Einheit wählte, weil er das kleinste der bekannten Atomgewichte besitzt, ging Berzelius, der weit sorgfältiger als Dalton sich um die Feststellung der relativen Zahlenwerthe bemühte, alsbald dazu über, diese Stelle dem Sauerstoff zu übertragen. Es war dies nicht sowohl ein Ausdruck für die centrale Stellung, welche seit Lavoisier dieses Element unter allen übrigen besass, sondern eine rein praktische Erwägung. Der Sauerstoff bildet mit fast allen anderen Elementen Verbindungen, sodass deren Verbindungsgewicht mit Bezug auf den Sauerstoff meist unmittelbar experimentell feststellbar ist. Dem Wasserstoff kommt diese Eigenschaft nicht zu; um bei der Dalton'schen Einheit bleiben zu können, muss man daher die Verbindungsgewichte in Bezug

auf ein anderes Element (z. B. den Sauerstoff) messen, und dann mit dem Verhältniss zwischen dem Wasserstoff und diesem multipliciren. Da dieses Verhältniss nie fehlerfrei bestimmt werden kann, so gelangen auf diese Weise in die Verbindungsgewichte Fehler, die nicht in der Natur der Sache liegen, sondern in der Wahl der ungeeigneten Einheit.

Berzelius brachte diese seine Ueberlegung dadurch zum anschaulichen Ausdruck, dass er das Atomgewicht des Sauerstoffs als willkürlich festzustellende Ausgangszahl gleich 100 setzte, nachdem er die Zahlen 1 oder 10 (welch' letztere Wollaston vorgeschlagen hatte) wegen unzuweckmässiger Kleinheit verworfen hatte. Es kam hierbei bereits zur Geltung, dass der Grund- oder Ausgangs-Werth der Atomgewichte keineswegs nothwendig gleich 1 gesetzt zu werden braucht, sondern dass man an Stelle der Einheit eine andere, aus bestimmten Gründen vorzuziehende Zahl benutzen kann.

Dass diese zweckmässige und einwurfsfreie Wahl um die Mitte des Jahrhunderts verlassen wurde, rührt daher, dass zu jener Zeit, in Folge der aufblühenden organischen Chemie, die von Berzelius über Gebühr ausgedehnten dualistischen Ansichten aufgegeben, und durch die der organischen Chemie angemesseneren, unitarischen ersetzt wurden. Die gleichzeitige Entwicklung des Molekularbegriffes machte die Verdoppelung einer Anzahl von Atomgewichten nöthig, und um das neue System auf den ersten Blick von dem älteren unterscheidbar zu machen, kehrte man, wohl wesentlich auf die Anregung von Laurent und Gerhardt, zu der Dalton'schen Einheit zurück.

Die schon von Berzelius vorausgesehene methodische Schwierigkeit durch die Einführung dieser mittelbaren Einheit wurde zu jener Zeit kaum empfunden. Einmal war die Genauigkeit der Atomgewichtsbestimmungen noch keine so hohe geworden, dass die hier vorhandenen feineren Unterschiede sich aufgedrängt hätten; dann aber schien durch die Untersuchungen von Dumas über die Zusammensetzung des Wassers und deren Bestätigung durch Erdmann und Marchand der fragliche Werth mit einem so hohen Grade von Genauigkeit bestimmt zu sein, dass die durch ihn in die Zahlen gebrachte Unsicherheit weit unterhalb der Grenzen zu liegen schien, welche beachtet zu werden brauchten. Auf Grundlage des aus jenen Messungen gefolgerten Verhältnissen $O : H = 16 : 1$ (dessen Werth bei der damals sehr verbreiteten Anhängerschaft an die Prout'sche Hypothese durch seine ganzzahlige Beschaffenheit noch besonders gesichert erschien) wurden die bekannten Atomgewichte umgerechnet, und dieses System gelangte bald zu allgemeiner Annahme.

Als bald darauf durch Marignac und insbesondere Stas die Genauigkeit der Atomgewichtsbestimmungen sehr bedeutend gesteigert wurde, begann die Unsicherheit sich indessen sofort fühlbar zu machen, welche durch die Einführung dieser Verhältnisszahl in die

unmittelbaren Bestimmungen gelangte. Beide Forscher stellten sich daher auf den Standpunkt, dass als Grundlage der Rechnung nicht $H = 1$, sondern $O = 16$ zu dienen habe. Dadurch wurden beträchtliche Vortheile erreicht. Thatsächlich waren ja alle älteren Bestimmungen der Atomgewichte unter der Annahme $O = 16$ berechnet worden; die vorgeschlagene Umdeutung brachte also nicht die mindeste Aenderung in den vorhandenen Zahlenwerthen hervor. Andererseits wurde eine einwurfsfreie Grundlage für weitere Messungen gegeben, deren Resultate durch irgend welche Entdeckungen bezüglich etwaiger Fehler in dem Verhältniss $O : H$ nicht beeinflusst werden konnten. Die geschichtliche Stetigkeit war also ohne Opfer an Strenge gesichert.

Dieser zweckmässige Vorschlag fand indessen noch keine allgemeine Annahme. Bei den verdienstvollen Neuberechnungen der Atomgewichte, welche Lothar Meyer und K. Seubert unter Benutzung des ganzen vorhandenen Beobachtungsmateriales vorgenommen und im Jahre 1883 veröffentlicht hatten, führten dieselben das Verhältniss $O : H = 15.96 : 1$ ein, welches auf die Versuche von Dumas sowie Erdmann und Marchand über die Zusammensetzung des Wassers, und ferner auf die Gaswägungen von Regnault sich gründete. Die auf der Zahl $O = 15.96$ basirenden Atomgewichte der Elemente gelangten durch die Tabelle von L. Meyer und K. Seubert zu grosser Verbreitung und haben sich in vielen Lehrbüchern bis zum heutigen Tage erhalten.

Gegenwärtig, wo sich die Unrichtigkeit des Verhältnisses $1 : 15.96$ durch die übereinstimmenden Ergebnisse verschiedener Forscher herausgestellt hat, scheint der richtige Augenblick gekommen, den eingetretenen Nachtheil zu beseitigen. Zwar ist eingewendet worden, dass die neue Zahl $1 : 15.879$ bis auf etwa 0.002 Einheiten sicher bestimmt ist, und daher eine Genauigkeit besitzt, welche die der meisten Atomgewichtsverhältnisse übertrifft; doch wird dadurch der principielle Fehler in der Definition nicht beseitigt. Ausserdem stellt jenes Ergebniss das Aeusserste an Genauigkeit dar, was für die nächsten Decennien zu erreichen ist, während viele andere Verhältnisse schon jetzt mit einem geringeren relativen Fehler bestimmt werden können. Es liegt dies in den ganz besonders grossen, technischen Schwierigkeiten, die gerade der Ermittlung des Verhältnisses $O : H$ anhaften. Man darf mit Sicherheit voraussagen, dass auch die künftige Entwicklung der messenden Chemie an diesem Umstande nichts Wesentliches ändern wird. So wird es immer viele Atomgewichtsverhältnisse geben, die genauer gemessen werden können, als das Verhältniss $O : H$, und der principielle Fehler würde sich immer wieder geltend machen, wenn man versuchen wollte, von der Grundlage $H = 1$ auszugehen.

Gegenüber dem mehrfach geltend gemachten Grunde, dass dem Wasserstoff deshalb die Stellung als natürliche Einheit zukomme, weil er das Element mit dem kleinsten Atomgewicht ist, muss schliesslich betont werden, dass diese Stellung eine vorläufige und keine für die Zukunft gesicherte ist, da die Möglichkeit von Elementen kleineren Atomgewichts nicht ausgeschlossen werden kann.

2. Von K. Seubert. Im Princip erscheint die Beziehung der Atomgewichte auf das kleinste derselben, das des Wasserstoffes, als Einheit als das Richtige und Natürlichste. Andererseits ist zuzugeben, dass das Verhältniss zwischen den Atomgewichten des Sauerstoffes und Wasserstoffes, auf das bei der Umrechnung der übrigen Atomgewichte auf $H = 1$ fast ohne Ausnahme zurückgegriffen werden muss, nicht mit absoluter Genauigkeit bestimmt werden kann und dass hierdurch auch in die übrigen Atomgewichtswerte eine Unsicherheit hineingetragen wird. Praktisch ist dieselbe jedoch ohne Bedeutung, da das gegenseitige Verhältniss der übrigen Atomgewichte dadurch fast in keinem Falle geändert wird.

Der von Morley ermittelte Werth $O:H = 15.879:1$ kann als so genau und sicher bestimmt gelten, dass eine Abänderung desselben auf Grund neuer, zuverlässigerer Versuche für eine Reihe von Jahren nicht vorzunehmen sein wird.

Gegenüber der mitunter vertretenen Ansicht, dass die Beziehung der Atomgewichte auf dasjenige des Sauerstoffes $= 16$ historisch begründet sei, muss mit Bestimmtheit darauf hingewiesen werden, dass die älteste Beziehung der sogen. Äquivalentgewichte diejenige auf $H = 1$ war, und dass erst später und vorübergehend der Sauerstoff als Massstab gewählt wurde, aber auch dann nicht als 16, sondern als 10, und, als dies bald als unzweckmässig verlassen wurde, als 100. Die Rückkehr zu $O = 8$ und später $= 16$ bedeutete aber in Wahrheit nichts anderes, als ein Zurückgreifen auf die alte Einheit, den Wasserstoff. Auch heute noch ist die Norm $O = 16$ nur im Hinblick auf den Wasserstoff als Einheit verständlich.

Für manche Betrachtungen theoretischer Art, bei denen es darauf ankommt, das Verhältniss der Masse der Atome zu ihrer natürlichen Basis, der Masse des Wasserstoffatoms, möglichst deutlich zum Ausdruck zu bringen, dürfte auch ferner die Beziehung der Atomgewichte auf den Wasserstoff als Einheit (unter Benützung des Morley'schen Werthes $O:H = 15.879:1$) den Vorzug verdienen.

Für die Praxis freilich sind die auf $H = 1$ bezogenen Werthe insofern etwas unbequem, als die am häufigsten in stöchiometrischen Berechnungen in Multipeln vorkommenden Atomgewichte hier mit Decimalen behaftet erscheinen, während sie bei der Beziehung auf $O = 16$ entweder genau oder doch mit erheblich geringeren Fehlern durch ganze Zahlen ausgedrückt werden können. Es gilt dies vor allem vom

Sauerstoff selbst, ferner vom Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Eisen, Natrium u. A. m. Ich kann mich daher damit einverstanden erklären, dass für die Zwecke der Praxis die Atomgewichte der Elemente auf das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 als Norm bezogen werden und so dem von vielen Seiten laut gewordenen Wunsche nach einheitlicher Regelung dieser Frage genügt wird; auch erscheint mir eine Abrundung der übrigen Werthe, soweit sich diese mit der Anforderung an Genauigkeit noch verträgt, wünschenswerth; so lässt sich namentlich der unbequeme Werth $H = 1.008$ ohne nennenswerthen Fehler auf 1.01 abrunden. Durch die thunlichste Beschränkung auf die sicher verbürgten Stellen werden Abänderungen in der Tabelle voraussichtlich nicht häufig vorzunehmen sein, was im Interesse der Anwendung derselben in der Praxis liegt.

3. Von H. Landolt. Derselbe spricht sich ebenfalls für die Wahl von $O = 16$ als Atomgewichtsbasis aus und erwähnt sodann noch folgende Punkte:

Um dem mehrfach gehörten Bedenken entgegen zu treten, dass durch das Abgehen von der bisher gewohnten Wasserstoffeinheit Schwierigkeiten, namentlich in Bezug auf den chemischen Unterricht entstünden, ist hervorzuheben, dass der Wasserstoff nach wie vor die formelle Grundlage bei der Besprechung der Lehre von den Atom- und Molekular-Gewichten bleibt. Sodann ist aber zu bemerken, dass praktische Gründe (der Umstand, dass die Atomgewichte der meisten Elemente aus ihren Sauerstoffverbindungen abgeleitet werden und ferner die nicht völlige Sicherheit über das Verhältniss von $O : H$) dazu geführt haben, als Rechnungsbasis nicht mehr $H = 1$ zu wählen, sondern das willkürlich auf die ganze Zahl 16 abgerundete Atomgewicht des Sauerstoffs. Der Zweck dieser Aenderung ist, die direct aus den Oxyden abgeleiteten Atomgewichte nicht durch die unsichere Umrechnung auf die Basis $H = 1$ zu entstellen. Eine derartige Darlegung der Sache dürfte wohl schon beim elementaren Unterricht gegeben werden können.

Für die Aufstellung einer allgemein adoptirten Atomgewichtstabelle liegt ein dringendes Bedürfniss vor, indem die gegenwärtig in den verschiedenen chemischen Werken vorkommenden Zahlen nicht nur bezüglich der Einheit von einander abweichen, sondern auch, gleiche Basis vorausgesetzt, häufig bei ein und demselben Elemente. In Deutschland sind bekanntlich einerseits die Atomgewichtstafeln von L. Meyer und K. Seubert, andererseits die Ostwald'schen im Gebrauch, während in Amerika die alljährlich von F. W. Clarke im Namen der Atomgewichts-Commission der Vereinigten Staaten herausgegebenen Tabellen Verbreitung gefunden haben. In Folge dieser Sachlage ist eine Unsicherheit eingetreten, welche namentlich bei

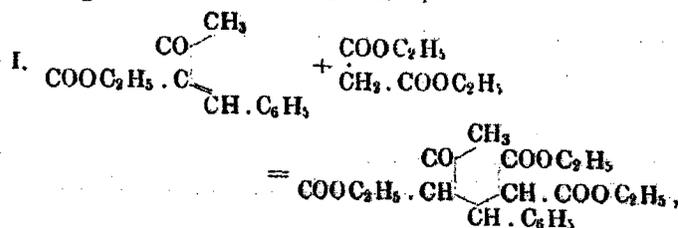
Analysenberechnungen in manchen Fällen zu erheblichen Uebelständen führen kann.

Man darf wohl hoffen, dass die von der Commission aufgestellte Atomgewichtstabelle wenigstens in Deutschland allgemeine Annahme finden wird. Hierfür dürfte es sich empfehlen, die Tafel jedes Jahr dem ersten Hefte dieser Berichte beizulegen, nachdem sie mit den zeitweise nöthigen Verbesserungen versehen worden ist. Sehr wünschenswerth würde endlich die Anbahnung einer internationalen Verständigung in dieser Sache sein, was um so weniger auf ernstliche Schwierigkeiten stossen dürfte, als die Atomgewichtszahlen der Clarke'schen Tabelle, sowie diejenigen einer neuerdings von Th. W. Richards¹⁾ gegebenen Zusammenstellung schon bei der Mehrzahl der Atomgewichte mit den hier vorgeschlagenen übereinstimmen.

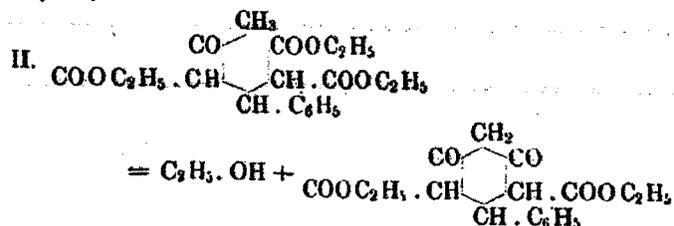
465. E. Knoevenagel und W. Faber: Ueber Condensationen acidylirter Malonester mit Benzalacetessigester.

(Eingegangen am 2. November.)

Vor mehreren Jahren beobachtete der Eine von uns gemeinschaftlich mit Vieth²⁾, dass Malonsäureester und Benzalacetessigester sich bei Gegenwart von Kaliumalkoholat oder Diäthylamin zunächst zusammenlagern zu einem δ -Ketonsäureester,



und dass dieser unter dem Einfluss von Kaliumalkoholat sofort Alkohol verliert, wobei ein Derivat des Dihydroresorcins (*m*-Diketohexamethylens) entsteht:



¹⁾ Amer. Chem. Journ. 20, 543 (1898).

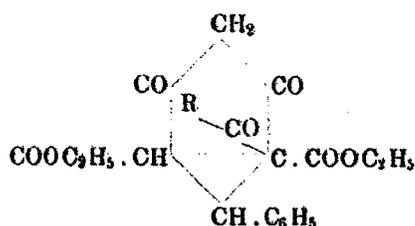
²⁾ Inauguraldiss. Heidelberg 1893; diese Berichte 27, 2337.

Es schien uns nun für die Synthese von Körpern mit sogenannten Brückenringen von Interesse, an Stelle des Malonesters bei dieser Reaction acidylirte Malonester zu verwenden, wobei man nach Reaction I Körper erwarten durfte, die in zweifacher Weise δ -Keton-säureester waren und zugleich noch den Charakter der 1.5-Diketone zeigen mussten.

Diese acidylirten Producte sollten einmal dazu dienen, die Frage zu beantworten, ob die δ -Keton-säureester unter Alkoholabspaltung leichter Dihydroresorcinringkörper lieferten, als die 1.5-Diketone die Cyclohexenonringschliessung eingingen, oder umgekehrt; und sie sollten zweitens auf mehrfach mögliche, leicht einzusehende Brückenringschliessungen geprüft werden.

Ueber die erste Frage haben die zunächst mit Benzoylmalonester und Isobutyrylmalonester angestellten Versuche hinreichende Auskunft und zwar zu Gunsten leichterer Dihydroresorcinringschliessung gegeben.

Es entstehen nämlich bei der Einwirkung der genannten Acidylmalonester auf Benzalacetessigester unter dem Einfluss von Kaliumalkoholat zunächst analog Gleichung I und II offenbar Dihydroresorcin-derivate von der Formel



welche aber nicht isolirt werden konnten, vielmehr (trotz sorgfältigem Wasserausschluss bei der Reaction, und trotzdem der Process bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt wurde) die Acidylgruppe abspalteten unter Bildung des oben unter Gleichung II formulirten, früher schon gewonnenen Körpers.

An dieser leicht eintretenden Abspaltung der Acidylgruppen scheiterten die Versuche zur Beantwortung der zweiten Frage, ob es möglich sei, auf dem angedeuteten Wege zu Körpern mit Brückenringen zu gelangen.

Isobutyrylmalonester und Benzalacetessigester.

Der Benzalacetessigester, welcher zu den folgenden Versuchen nöthig war, wurde nach der früher bekannt gegebenen Vorschrift¹⁾ aus Benzaldehyd und Acetessigester mittels Piperidin bereitet.

¹⁾ Diese Berichte 29, 172. Vergl. auch ebenda 31, 730.

Der Isobutyrylmalonester wurde seiner Zeit entsprechend der Vorschrift von Lang¹⁾ aus Natriummalonester und Isobutyrylchlorid dargestellt. Der Siedepunkt des noch nicht bekannten Isobutyrylmalonesters lag nach mehrmaligem Fractioniren im Vacuum bei 133—134° unter 14 mm Druck, und bei 126—127° unter 10 mm Druck.

0.2646 g Sbst.: 0.5514 g CO₂, 0.1848 g H₂O.

0.2186 g Sbst.: 0.4568 g CO₂, 0.1568 g H₂O.

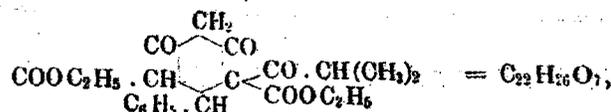
C₁₁H₁₈O₄. Ber. C 57.39, H 7.83.

Gef. » 56.83, 56.99, » 7.76, 7.97.

Gleiche Molekulargewichte Benzalacetessigester (4.8 g) (Schmp. 61°) und Isobutyrylmalonester (5 g) wurden unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen zur Mischung gebracht. Nach dem Erkalten wurde eine erkaltete Lösung von 0.8 g (1 Mol.-Gew.) Kalium, gelöst in 4 g absolutem Alkohol, tropfenweise unter möglichster Vermeidung von Erwärmung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde gut verschlossen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schon nach kurzer Zeit begannen sich Krystalle eines Kaliumsalzes abzuscheiden, das nach dreitägigem Stehen abgesaugt und mit etwas absolutem Alkohol nachgewaschen wurde. Nach dem Trocknen wurde das Kaliumsalz in Wasser gelöst und mit wenig concentrirter Salzsäure versetzt. Es fiel ein krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade zeigte das Rohproduct einen Schmelzpunkt von 153° und nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol von 156.5°. Aus der vom Kaliumsalz abgesaugten Mutterlauge wurde durch Eindampfen zur Trockne noch eine weitere Menge eines festen Rückstandes gewonnen, welcher, in gleicher Weise mit Salzsäure zerlegt, ebenfalls den Körper vom Schmp. 156.5° lieferte. Die Gesamtausbeute betrug 2 g. Bei Anwendung von Natriumalkoholat an Stelle des Kaliumalkoholats war die Ausbeute geringer.

Der Körper ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure, schwer löslich in Chloroform, Aether, Ligroin und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und in Alkalien.

Für den erwarteten Körper,



stimmen die ausgeführten Analysen einigermaassen.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1325.

0.1252 g Sbst.: 0.3034 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

0.1336 g Sbst.: 0.3196 g CO₂, 0.0792 g H₂O.

0.1828 g Sbst.: 0.4366 g CO₂, 0.1054 g H₂O.

0.2828 g Sbst.: 0.6723 g CO₂, 0.1515 g H₂O.

0.2358 g Sbst.: 0.5616 g CO₂, 0.1322 g H₂O.

C₂₇H₁₆O₄.

Ber. C 65.67,

H 6.47.

Gef. » 65.43, 65.24, 65.23, 61.33, 64.95, » 6.09, 6.59, 6.46, 5.95, 6.28.

Erst später ergab sich aus sogleich anzuführenden Gründen, dass der Körper um die Isobutyrylgruppe ärmer ist, dass in ihm das Phenyl-5-dicarboxäthyl-2.4-cyclohexandion-1.3 von der Zusammensetzung C₁₈H₂₀O₄ vorliegt.

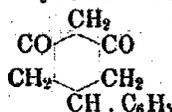
C₁₈H₂₀O₄. Ber. C 65.06, H 6.02.

Diese Substanz ist identisch mit dem weiter oben schon erwähnten und in Gleichung II formulirten Körper.

Die Erkenntniss der Identität beider Körper wurde durch directen Vergleich der Eigenschaften gewonnen. Schmelzpunkt und Löslichkeitseigenschaften sind bei beiden die gleichen.

Zudem wurde die danach anzunehmende leichte Abspaltbarkeit der Isobutyrylgruppe bei den unten beschriebenen, analogen Versuchen mit dem Benzoylmalonsäureester in der ebenso leicht vor sich gehenden Abspaltung der Benzoylgruppe wiedergefunden.

Kocht man den Körper vom Schmp. 156° mit ungefähr der fünf-fachen Menge zehnpromcentiger Kalilauge eine Stunde am Rückflusskühler, so wird aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure ein krystallinischer Körper gefällt, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 186° schmolz und sich auch durch seine Löslichkeitseigenschaften identisch erwies mit dem am angegebenen Orte gleichfalls beschriebenen Phenyl-dihydroresorcin (Schmp. 187—188°),



0.1094 g Sbst.: 0.3070 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

0.1674 g Sbst.: 0.4696 g CO₂, 0.0998 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. C 76.59, H 6.38.

Gef. » 76.53, 76.50, » 6.96, 6.62.

Benzoylmalonester und Benzalacetessigester.

Der Benzoylmalonester wurde nach den Angaben von Claisen¹⁾ dargestellt. Er siedete

bei 13 mm von 192—193°,

» 10 » » 186—187°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 72.

4.1 g (1 Mol.-Gew.) Benzalacetessigester und 5 g (1 Mol.-Gew.) Benzoylmalonester wurden mit 0.8 g (1 Mol.-Gew.) Kalium, gelöst in 4 g absolutem Alkohol, in der weiter oben, bei der Condensation mit Isobutyrylmalonester angegebenen Weise, in Reaction versetzt. Der nach einiger Zeit sich abscheidende Krystallbrei wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Es fiel ein Körper aus, der im rohen Zustande bei 152—153° und nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 157° schmolz. Auch hier konnte die Ausbeute durch Verarbeitung der Mutterlauge in der früher angegebenen Weise noch etwas erhöht werden. Im Ganzen wurde etwa 1 g des reinen, bei 157° schmelzenden Körpers erhalten.

Die Löslichkeitseigenschaften und der Schmelzpunkt liessen Identität mit dem mehrfach erwähnten Phenylidicarboxäthylidihydroresorcin, $C_{18}H_{20}O_6$, vermuthen. Nach dieser Annahme musste der ursprünglich erwartete Körper $C_{25}H_{24}O_7$, die Benzoylgruppe, verloren haben, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0.2418 g Sbst.: 0.5778 g CO_2 , 0.1300 g H_2O .

0.2688 g Sbst.: 0.6407 g CO_2 , 0.1504 g H_2O .

$C_{25}H_{24}O_7$. Ber. C 68.81, H 5.50.

$C_{18}H_{20}O_6$. » » 65.06, » 6.02.

Gef. » 65.14, 65.00, » 5.97, 6.22.

Beim Kochen des bei 157° schmelzenden Körpers mit zehnprocentiger Kalilauge wurde auch hier das Phenylidihydroresorcin vom Schmp. 187° (aus Alkohol krystallisirt) erhalten.

0.1128 g Sbst.: 0.3161 g CO_2 , 0.0684 g H_2O .

0.1754 g Sbst.: 0.4922 g CO_2 , 0.1022 g H_2O .

$C_{12}H_{12}O_3$. Ber. C 76.59, H 6.38.

Gef. » 76.42, 76.53, » 6.74, 6.47.

Da die angeführten Versuche lehrten, dass bei derartigen Condensationsversuchen mit acidylirten Malonestern durch Kaliumalkoholat die Acidylgruppen, in Folge kaum auszuschliessender, geringer Mengen Wasser, ausserordentlich leicht abgespalten werden, so suchten wir auf anderem Wege — durch Zusammenlagerung des Benzalacetessigesters mit Acidylmalonestern mittels Diäthylamin — analog dem in diesen Berichten 31, 738 unter II, 4 Mitgetheilten zum Ziele zu gelangen. Aber auch die in dieser Richtung angestellten Versuche scheiterten an einer unerwarteten Einwirkung des Diäthylamins auf Benzalacetessigester an sich, worüber wir in der folgenden Abhandlung berichten.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

466. E. Knoevenagel und W. Faber: Beitrag zur condensirenden Wirkung des Diäthylamins.

(Eingegangen am 2. November.)

In Ergänzung von Versuchen, welche die vorhergehende Abhandlung zum Gegenstande hat, sollte Isobutyrylmalonester an Benzalacetessigester durch Diäthylamin angelagert werden. Ähnliche Anlagerungen wurden bei früheren Gelegenheiten¹⁾ mehrfach durchgeführt. Hier ergab der Versuch aber ein abweichendes, unerwartetes Resultat.

Versetzt man ein molekulares Gemisch Isobutyrylmalonester und Benzalacetessigester mit geringen Mengen Diäthylamin bei Zimmertemperatur, so scheidet sich innerhalb einiger Tage ein stickstoffreicher Körper vom Schmp. 152° ab, der sich bei eingehender Untersuchung identisch mit Benzylidenbisacetessigester, C₁₉H₂₄O₃, (Schmp. 152°) erwies, womit auch die Analyseergebnisse gut übereinstimmen, während sie mit dem ursprünglich erwarteten Zusammenlagerungsproduct C₂₄H₃₂O₈ nicht zu vereinigen sind.

0.1512 g Sbst.: 0.3618 g CO₂, 0.0974 g H₂O.

0.2341 g Sbst.: 0.5608 g CO₂, 0.1470 g H₂O.

0.2432 g Sbst.: 0.5850 g CO₂, 0.1582 g H₂O.

C₂₁H₂₂O₃. Ber. C 64.28, H 7.14.

C₁₉H₂₄O₃. " " 65.52, " 6.90.

Gef. " 65.28, 65.33, 65.60, " 7.15, 6.98, 7.22.

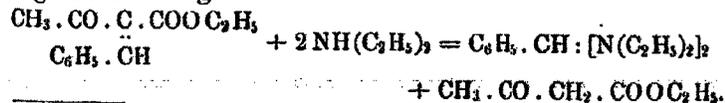
Versucht man die Bildung des Benzylidenbisacetessigesters unter den oben angegebenen Bedingungen zu deuten, so kommt man zu dem Ergebniss, dass der Isobutyrylmalonester wohl kaum zu seiner Bildung beigetragen haben kann.

Zur Prüfung dieser Auffassung liessen wir bei den folgenden Versuchen den Isobutyrylmalonester fort und brachten Benzalacetessigester und Diäthylamin allein in Reaction.

Benzalacetessigester und Diäthylamin.

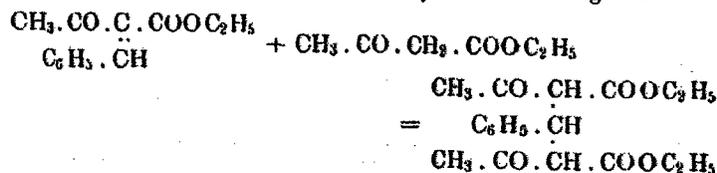
1 g reiner, bei 61° scharf schmelzender Benzalacetessigester wurde in wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Diäthylamin versetzt. Nach 24 Stunden war die Flüssigkeit zu einem aus Nadeln bestehenden Krystallbrei des Benzylidenbisacetessigesters (Schmp. 152°) erstarrt. Ausbeute 0.4—0.5 g.

Die Reaction lässt sich wohl nur so erklären, dass das Diäthylamin zunächst die Hälfte des Benzalacetessigesters spaltet, im Sinne folgender Gleichung:



¹⁾ Vergl. darüber diese Berichte 31, 738 unter II, 4.

Der gebildete Acetessigester wird dann an die zweite Hälfte des Benzalacetessigesters bei Zimmertemperatur unter dem Einfluss des Amins angelagert, und es entsteht Benzylidenbisacetessigester:



Genaueres über den Verlauf des Vorganges vermögen wir bei den vielen Möglichkeiten, die sich bei diesen reactionsfähigen Körpern in's Auge fassen lassen, aus den wenigen, bisher angestellten Versuchen nicht zu entnehmen. Bis jetzt wurde durch Versuche nur festgestellt, dass die Reaction keineswegs vereinzelt dasteht. Sie findet sich wieder beim Cuminyldenacetessigester.

Cuminyldenacetessigester und Diäthylamin.

Der Cuminyldenacetessigester wurde nach einer früher von dem Einen von uns und K. Wedemeyer gegebenen Vorschrift¹⁾ dargestellt. Er ist flüssig und siedet unter 10 mm Druck bei 198°.

3 g desselben wurden mit 3--4 Tropfen Diäthylamin bei Zimmertemperatur versetzt. Nach Verlauf von 24 Stunden war die Flüssigkeit mit Krystallen durchsetzt, welche abgesaugt wurden und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 137° schmolzen. Die Mutterlauge schied auf erneuten Zusatz einiger Tropfen Diäthylamin nochmals Krystalle ab, welche nach 24 Stunden abgesaugt, aus Ligroin umkrystallisirt wurden und ebenfalls bei 137° schmolzen. Im Ganzen wurden bei dem Versuche 1.2 g reiner Cuminyldenbisacetessigester (C₂₂H₃₀O₆) vom Schmp. 137°²⁾ gewonnen.

0.1156 g Sbst.: 0.2871 g CO₂, 0.0819 g H₂O.

0.1973 g Sbst.: 0.4887 g CO₂, 0.1370 g H₂O.

C₂₂H₃₀O₆. Ber. C 23.58, H 7.69.
Gef. » 67.73, 67.55, » 7.87, 7.72.

Benzalacetylaceton und Diäthylamin.

Auch bei einem Körper, der nicht der Acetessigesterreihe angehört, nämlich beim Benzalacetylaceton, wurde eine ähnliche Reaction durch Einwirkung von Diäthylamin beobachtet.

¹⁾ Diese Berichte 31, 730.

²⁾ Der Schmelzpunkt des Cuminyldenbisacetessigesters wurde früher von K. Wedemeyer, Heidelberg, Dissert. 1897, etwas niedriger, zu 131°, angegeben. Da der Körper zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, darf man dieser geringen Schwankung wohl keine besondere Bedeutung zuschreiben.

Das dazu erforderliche Benzalacetylaceton wurde, wie früher schon¹⁾, durch Condensation gleicher Mol.-Gew. Benzaldehyd und Acetylaceton durch Piperidin in einer Kältemischung bei -15° dargestellt. Nach dreitägigem Verweilen des Condensationsgemisches in der Kältemischung wurde das Piperidin mit Säure und Wasser herausgewaschen und das rückständige Oel im Vacuum fractionirt. Das Benzalacetylaceton ging unter 12 mm Druck bei $179-181^{\circ}$ über.

3 g Benzalacetylaceton wurden mit 3—4 Tropfen Diäthylamin bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach zwei Tagen war die Flüssigkeit mit Krystallen angefüllt. Sie wurden abgesaugt und die Mutterlauge von Neuem mit einigen Tropfen Diäthylamin versetzt. Die am nächsten Tage abgeschiedenen Krystalle wurden nach dem Absaugen mit den vorher erhaltenen vereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden 1—1.2 g eines stickstofffreien Körpers vom Schmelzpunkt 165° erhalten, welcher sich mit Benzalbisacetylaceton²⁾, $C_{17}H_{20}O_4$, Schmp. 166° , identisch erwies.

0.1487 g Sbst.: 0.3858 g CO_2 , 0.0958 g H_2O .

0.2174 g Sbst.: 0.5635 g CO_2 , 0.1385 g H_2O .

$C_{17}H_{20}O_4$. Ber. C 70.83, H 6.94.

Gef. » 70.75, 70.69, » 7.16, 7.07.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

467. Carl Bülow und Hans Wolfs:

Ueber neue Repräsentanten primärer Disazofarbstoffe der Benzolreihe.

(2. Mittheilung über primäre Disazofarbstoffe.)

(Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 2. November.)

Vor Kurzem³⁾ haben wir einige Glieder der bis dahin unbekanntes III. Familie der »b. XII. OH. pr. Disazoamidooxyfarbstoffe I. Ordnung der Benzolreihe« beschrieben, welche ihrer ersten und zweiten Gattung, d. h. den »(b)b. XII. OH. pr. (b)«, bzw. den »(b)b. XII. OH. pr. (b)« Disazoamidooxycombination⁴⁾ zuzurechnen sind. Sie zeigen — abgesehen von etwa vorhandenen, salzbildenden Gruppen der zu ihrer Darstellung in Anwendung gebrachten Diazoverbindungen — gleichzeitig schwach basische und saure Eigenschaften.

¹⁾ Vergl. Knoevenagel und Ruschhaupt, diese Berichte 31, 1026.

²⁾ Ann. d. Chem. 281, 81.

³⁾ Diese Berichte 31, 488.

⁴⁾ Carl Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe, I. Theil, S. 54, und II. Theil, S. 235. Leipzig 1897 und 1898. Otto Wigand.

Von den bekannten, ähnlich zusammengesetzten Angehörigen der I. und II. Familie, den $\text{b. OH. pr. Disazoxy-}$ bzw. den $\text{b. NH}_2 \text{ pr. Disazoamidofarbstoffen}$ I. Ordnung unterscheiden sie sich dadurch, dass zu jedem einzelnen Repräsentanten ihrer zweiten Gattung, der durch nach einander folgende Einwirkung von zwei verschiedenen Diazomolekülen auf ein Molekül eines $\text{b. NH}_2 \text{, OH. pr. Componenten}$ entsteht, je eine stellungsisomere Verbindung gewonnen werden kann, wenn man unter sonst völlig gleichen Bedingungen die Reihenfolge der in Reaction tretenden Diazoverbindungen umkehrt.

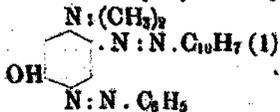
Im Folgenden beschäftigen wir uns mit der V. Gattung der III. Familie, d. h. mit den $\text{(b) b. NH}_2 \text{, OH. pr. (a) Disazoamidooxyfarbstoffen}$ I. Ordnung, oder mit denjenigen stellungsisomeren, primären Disazoverbindungen, welche erhalten werden können, wenn man zuerst in saurer Lösung eine der Benzol- und dann in alkalischer Lösung eine der Naphtalin-Reihe angehörende Diazoverbindung nach einander und in wechselnder Reihenfolge oder wechselnder Lösung auf das 3.1-Oxydimethylamin reagiren lässt.

Von diazotirbaren Aminen haben wir einerseits Anilin, *o*-Toluidin, *p*-Toluidin und *m*-Xylidin, andererseits 1- und 2-Naphtylamin in Anwendung gebracht. Während die Schmelzpunkte und das Aeusserere der homologen und stellungsisomeren Verbindungen bisher besondere Gesetzmässigkeiten nicht erkennen lassen, zeigen die concentrirt-schwefelsauren Lösungen einige charakteristische Erscheinungen.

Diejenigen primären Disazokörper, welche dadurch erzeugt worden sind, dass man auf den primären Componenten zuerst in saurer Lösung eine der oben genannten (b) -Diazoverbindungen und in zweiter Linie in alkalischer Lösung diejenige des 1-Naphtylamins einwirken liess, ergeben rein grün gefärbte, concentrirt-schwefelsaure Lösungen. Diese Farbe geht bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser und gleichzeitiger Kühlung in roth über. Die entsprechenden stellungsisomeren Combinationen, in denen also das azo-Naphtalin zur basischen $\text{n. (CH}_3)_2$ -Gruppe in *p*-Stellung steht, lösen sich ebenfalls grün, wenn die (b) -Diazoverbindung keine Seitengruppe enthält, sonst um so violet-blauer, je mehr Methylgruppen vorhanden sind. Alle Combinationen, in denen 2-Naphtylamin an irgend welcher Stelle steht, färben concentrirte Schwefelsäure violet, eine Färbung, welche beim Verdünnen durch schmutzig-grün in braunroth umschlägt.

Die Ausbeuten an reiner Substanz lassen in allen Fällen sehr zu wünschen übrig, da der Eingriff der zweiten Diazoverbindung in das Molekül des primären Monoazofarbstoffes nur träge vor sich geht.

Experimenteller Theil.

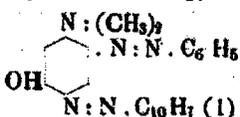
[b. Anilin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin. NH₂. OH.[azo- α -1-Naphtylamin],

3 g [b. Anilin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin. NH₂. OH werden in 200 ccm heissem Alkohol gelöst. Hierzu fügt man 12 ccm 10-procentiger Kalilauge, kühlt von Aussen auf 0° ab und lässt dann unter fortwährendem Rühren die aus 1.78g 1-Naphtylamin hergestellte Diazoverbindung einlaufen. Schon beim Einfließen der Diazolösung entsteht ein dunkelrother Niederschlag, den man abfiltrirt und aus absolutem Alkohol mehrere Male umkrystallisirt. Man erhält so dunkelroth gefärbte Krystalle vom Schmp. 178°, die sich in concentrirter Schwefelsäure direct grün lösen. Sie sind löslich in heissem Alkohol, Aether und Ligroin, kaltem Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

C₂₁H₂₁N₃O. Ber. C 72.91, H 5.31, N 17.72.

Gef. » 72.76, » 5.39, » 17.68.

Stellungsisomer mit diesem Körper ist die Verbindung:

[α -1-Naphtylamin-azo] α . pr. 3.1-Oxydimethylanilin. NH₂. OH.[azo- β -Anilin],

Das Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung, das [α -1-Naphtylamin-azo] α . pr. 3.1-Oxydimethylanilin. NH₂. OH, gewinnt man, wenn man 10 g Dimethyl-*m*-amidophenol in 25 ccm Salzsäure löst, mit 200 ccm Wasser verdünnt, diese Lösung durch Eis auf 0° abkühlt und hierzu langsam die aus 10.51 g 1-Naphtylamin hergestellte Diazoverbindung einfließen lässt. Unter fortwährendem Rühren fügt man dann tropfenweise soviel 10-procentige Acetatlösung hinzu, bis alle freie Salzsäure abgestumpft ist. Dabei entsteht ein hellrother Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt, violetterthe Krystalle liefert. Schmelzpunkt 176°. Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, sind ferner löslich in heissem Alkohol, kaltem Aether, Eisessig, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

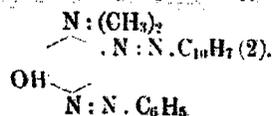
C₁₈H₁₇N₃O. Ber. N 14.43. Gef. N 14.39.

3 g des [α -1-Naphtylamin-azo] α . pr. 3.1-Oxydimethylanilins. NH₂. OH löst man in 500 ccm Alkohol auf und kühlt die mit 12 ccm 10-procentiger Kalilauge versetzte Lösung auf 0° ab. Hierzu fügt man die
179°

aus 0.96 g Anilin hergestellte Diazobenzollösung unter stetigem Rühren. Aus der dunkelrothen Flüssigkeit scheidet sich bald ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der, aus absolutem Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, dunkelbraune Krystallaggregate vom Schmelzpunkte 180—181° ergibt. Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch schmutzig-grün in roth übergeht, sind löslich in heissem Alkohol und Ligroin, kaltem Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

$C_{24}H_{21}N_3O$. Ber. C 72.91, H 5.31, N 17.72.
Gef. » 72.84, » 5.48, » 17.70.

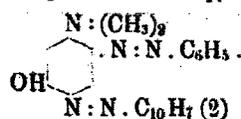
[*n*. Anilin-azo]-*b*.*pr*. 3.1-Oxydimethylanilin.*nh*.*oh*. [azo-
n. 2-Naphtylamin],



Wie im Vorstehenden vollzieht sich auch die Herstellung dieses *pr*-Disazofarbstoffes. Beim Zufügen der Diazolösung von 2-Naphtylamin zur (*b*) *b*.*nh*.*oh*.*pr*-Monoazoverbindung entsteht ein rother Niederschlag. Dieser ergibt, aus Alkohol umkrystallisirt, ein bordeauxrothes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 176°, das sich in concentrirter Schwefelsäure dunkelviolet löst und mit wenig Wasser unter Kühlung in grün übergeht. Es ist löslich in heissem Alkohol und Ligroin, kaltem Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

$C_{24}H_{21}N_3O$. Ber. C 72.91, H 5.31, N 17.72.
Gef. » 72.58, » 5.48, » 17.71.

[*n*. 2-Naphtylamin-azo]-*n*.*pr*. 3.1-Oxydimethylanilin.*nh*.*oh*.
[azo-*b*. Anilin],



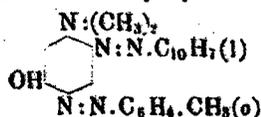
Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung dient die noch nicht beschriebene primäre Combination [*n*. 2-Naphtylamin-azo]-*n*.*pr*. 3.1-Oxydimethylanilin.*nh*.*oh*. Sie wird in derselben Weise dargestellt wie der entsprechende Monoazofarbstoff des 1-Naphtylamins. Aus Alkohol umkrystallisirt, liefert der zunächst amorph ausgefallene rothe Niederschlag ein braunes Krystallpulver vom Schmelzpunkte 196°, das in heissem Alkohol, kaltem Aether, Eisessig, Benzol, Ligroin, Eisessig und Schwefelkohlenstoff löslich ist. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe.

$C_{18}H_{17}N_3O$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.37.

3 g des so gewonnenen *pr.*-Monoazofarbstoffes kuppelt man in alkoholisch-alkalischer Lösung mit einem Aequivalent Diazobenzol. Den entstandenen rothen Niederschlag krystallisirt man aus Alkohol mehrere Male um und erhält ein braunes Krystallpulver vom Schmelzpunkte 154°, das sich in concentrirter Schwefelsäure violetroth löst und unter Kühlung mit wenig Wasser durch grün in roth übergeht. Es ist ferner löslich in heissem Alkohol, Aether, Ligroin, kaltem Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

$C_{24}H_{21}N_3O$. Ber. C 72.91, H 5.31, N 17.72.
Gef. » 72.76, » 5.46, » 17.63.

[*o*-Toluidin-azo]*v.**pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH .
[azo-*n*-1-Naphtylamin],

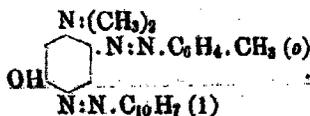


3 g [*o*-Toluidin-azo]*v.**pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH löst man in 500 ccm Alkohol auf und fügt 15 ccm 10-procentige Kalilauge hinzu. In die gekühlte Lösung trägt man dann langsam die aus 1.65 g 1-Naphtylamin hergestellte Diazolösung ein. Es entsteht sofort ein dunkelrother Niederschlag, der, aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, schwarz schimmernde Kryställchen vom Schmp. 185—186° liefert, die sich in concentrirter Schwefelsäure sofort grün lösen. Sie sind löslich in heissem Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroin, in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff.

$C_{25}H_{23}N_3O$. Ber. C 73.84, H 5.62, N 17.11.
Gef. » 73.23, » 5.74, » 17.22.

Auf gleiche Weise erhält man die stellungsisomere Verbindung:

[*n*-1-Naphtylamin-azo]-*n.**pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH .
[azo-*o*-Toluidin],

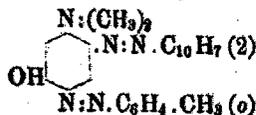


Auch hier entsteht beim langsamen Eintragen der aus 1.1 g *o*-Toluidin hergestellten Diazolösung in die Lösung von 3 g [*n*-1-Naphtylamin-azo]-*n.**pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH in 500 ccm Alkohol und 12 ccm 10-procentige Kalilauge ein dunkelrother Niederschlag, der, wie oben umkrystallisirt, dunkelgrün schimmernde Krystalle vom Schmp. 192° liefert. Sie sind löslich in heissem Alkohol, Aether, Ligroin und Eisessig, kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff, und in concentrirter Schwefelsäure mit grau-grüner Farbe, die beim vor-

sichtigen Verdünnen unter gleichzeitiger Kühlung durch grün in roth übergeht.

$C_{25}H_{23}N_5O$. Ber. C 73.34, H 5.62, N 17.11.
Gef. » 73.26, » 5.86, » 17.17.

[*o*-Toluidin-azo] *b. pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH.
[azo-*n*.2-Naphtylamin],

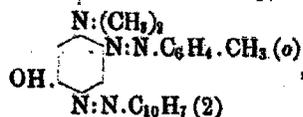


Die nach der vorstehend beschriebenen Methode erzeugte primäre Diazocombination krystallisirt aus Alkohol als dunkelbraunes, krystallinisches Pulver. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die durch Zusatz von Wasser in grün übergeht, ferner in heissem Alkohol und Ligroin, kaltem Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Schmp. 182°.

$C_{25}H_{23}N_5O$. Ber. C 73.34, H 5.62, N 17.11.
Gef. » 73.33, » 5.62, » 17.09.

Die stellungsisomere Verbindung

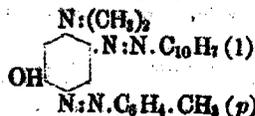
[*n*.2-Naphtylamin-azo] *n. pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH.
[azo-*o*.*o*-Toluidin],



krystallisirt aus Alkohol in dunkelgrünen Krystallaggregaten vom Schmp. 187°. Sie sind löslich in heissem Alkohol und Ligroin, kaltem Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff und in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die durch Wasserzusatz in grün übergeht.

$C_{25}H_{23}N_5O$. Ber. C 73.34, H 5.62, N 17.11.
Gef. » 73.26, » 5.66, » 16.95.

[*p*-Toluidin-azo] *b. pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH.
[azo-*n*.1-Naphtylamin],



3 g [*p*-Toluidin-azo] *b. pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH werden in 500 ccm Alkohol gelöst und wie vorstehend mit der aus 1.65 g 1-Naphtylamin hergestellten Diazolösung versetzt. Es fällt ein dunkelrother Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, grün schim-

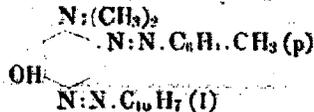
mernde, glänzende Krystalle vom Schmp. 182° liefert. Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, ausserdem in heissem Alkohol und Ligroin, kaltem Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

$C_{25}H_{23}N_5O$. Ber. C 73.34, H 5.62, N 17.11.

Gef. » 73.22, » 5.76, » 17.22.

Mit dieser Verbindung ist stellungsisomer die Combination:

[*a*. 1-Naphtylamin-azo] *n. pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH .
[azo-*o*.*p*-Toluidin],

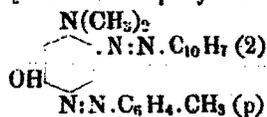


Sie krystallisirt aus Alkohol in dunkelbraunen Krystallaggregaten, die sich in concentrirter Schwefelsäure violett lösen und mit wenig Wasser in grün übergehen. Schmp. 154—155°. Löslich in heissem Alkohol, kaltem Aether, Ligroin, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

$C_{25}H_{23}N_5O$. Ber. C 73.34, H 5.62, N 17.11.

Gef. » 73.39, » 5.88, » 17.30.

[*b*. *p*-Toluidin-azo] *b. pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH .
[azo-*n*. 2-Naphtylamin],

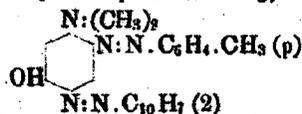


Kuppelt man in der angegebenen Weise 3 g [*b*. *p*-Toluidin-azo]-*b. pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH mit der molekularen Menge Diazoverbindung von 2-Naphtylamin, so scheidet sich beim Rühren ein rother Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, rothe Krystalle mit schön grünem Reflex liefert. Schmp. 153°. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die mit wenig Wasser in grün übergeht und ist in heissem Alkohol, Eisessig und Ligroin, kaltem Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich.

$C_{25}H_{23}N_5O$. Ber. C 73.34, H 5.62, N 17.11.

Gef. » 73.29, » 5.55, » 17.14.

[*a*. 2-Naphtylamin-azo] *n. pr.* 3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH .
[azo-*o*.*p*-Toluidin],



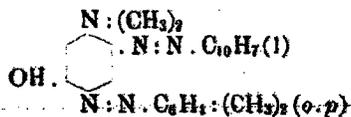
bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, dunkelgrüne Kryställchen vom Schmp. 180°. Sie lösen sich in heissem Alkohol, Aether, Eisessig

und Ligroin, im kalten Benzol und Schwefelkohlenstoff mit braunrother, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen durch grün in braunroth umschlägt.

$C_{25}H_{27}N_3O$. Ber. C 73.34, H 5.62, N 17.11.

Gef. » 73.32, » 5.66, » 17.20.

[*m*-Xylidin-azo]_b.pr.3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH.
[azo-*n*.1-Naphtylamin],

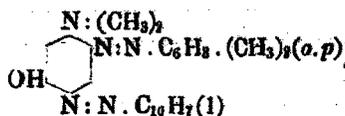


3 g [*m*-Xylidin-azo]_b.pr.3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH werden durch 300 ccm Alkohol und 12 ccm 10-procentige Kalilauge in Lösung gebracht. Zu der gekühlten Flüssigkeit fügt man tropfenweise die aus 1.62 g 1-Naphtylamin hergestellte Diazolösung. Ihre hellrothe Farbe geht sofort in dunkelroth über, und es scheidet sich langsam ein dunkelrother Niederschlag ab, der, aus Alkohol umkrystallisirt, ein dunkelrothes Krystallpulver vom Schmp. 147—148° ergibt. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, ist ferner löslich in heissem Alkohol, Ligroin, Eisessig und Benzol, in kaltem Aether und Schwefelkohlenstoff.

$C_{25}H_{25}N_3O$. Ber. C 73.75, H 5.91, N 16.54.

Gef. » 73.72, » 5.87, » 16.56.

[*n*.1-Naphtylamin-azo]_a.pr.3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH.
[azo-*b*.*m*-Xylidin],

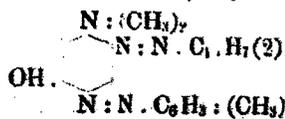


Diese stellungsisomere Verbindung wird gewonnen durch langsames Eintropfenlassen der Diazolösung aus 1.29 g *m*-Xylidin in die ätzalkalisch-alkoholische Lösung von 3 gr [*n*.1-Naphtylamin-azo]_a.pr.3.1-Oxydimethylanilin. NH_2 . OH. Der amorphe, dunkelrothe Niederschlag giebt, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, dunkelrothe Krystallaggregate, die bei 141° schmelzen, auch in heissem Ligroin, kaltem Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff löslich sind und concentrirte Schwefelsäure blauviolett färben. Diese Farbe geht nach Wasserzusatz durch schmutzig-grün in rothbraun über.

$C_{25}H_{25}N_3O$. Ber. C 73.75, H 5.91, N 16.54.

Gef. » 73.71, » 5.99, » 16.70.

[*m*-Xylidin-azo] *n*.pr.3.1-Oxydimethylanilin.NH₂.OH.
[azo-*n*.2-Naphtylamin],

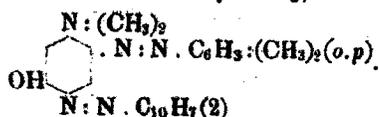


Man erhält die Verbindung aus Alkohol als ein rothes Krystallpulver, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter, in verdünnter mit grüner Farbe löst. Schmp. 175°. Löslich in heissem Alkohol, Ligroin, kaltem Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

C₂₀H₂₅N₃O. Ber. C 73.75, H 5.91, N 16.54.
Gef. » 73.69, » 5.99, » 16.62.

Stellungsisomer ist die Combination:

[*n*.2-Naphtylamin-azo] *n*.pr.3.1-Oxydimethylanilin.NH₂.OH.
[azo-*m*-Xylidin],



Sie krystallisirt aus Alkohol in dunkelgrünen Krystallblättchen vom Schmp. 171—172°, ist löslich in heissem Alkohol, Aether und Ligroin, kaltem Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff und in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei Wasserzusatz durch grün in roth übergeht.

C₂₀H₂₅N₃O. Ber. C 73.75, H 5.91, N 16.54.
Gef. » 73.79, » 6.12, » 16.55.

468. K. A. Hofmann: Ueber die Einwirkung von Acetylen auf Mercurinitrat.

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

(Eingegangen am 3. November.)

In diesen Berichten habe ich kürzlich mitgetheilt¹⁾, dass Acetaldehyd mit wässriger Mercurinitrat-Lösung einen weissen, krystallinischen Körper liefert von der Formel C₂Hg₂NO₄H. Aus dem Verhalten gegen Salzsäure, gegen Cyankalium-Lösung und gegen Hydrazinhydrat geht hervor, dass diese Verbindung vom Aldehyd oder dem damit isomeren Vinylalkohol sich ableitet durch theilweisen Ersatz der

¹⁾ Diese Berichte 31, 2212.

Wasserstoffatome gegen zweiwerthiges Quecksilber. Aus Acetylen und Mercurinitrat-Lösung erhielt ich dieselbe Verbindung, wodurch der längst bekannte¹⁾ Uebergang von Acetylen in Acetaldehyd abermals nachgewiesen war.

Einige Wochen nach meiner Publication erschien in der Zeitschrift für anorganische Chemie²⁾ eine Abhandlung von Hugo Erdmann und Paul Köthner, in der eine Doppelverbindung von Mercuriocarbid mit Mercurinitrat, $\text{HgC} : \text{CHg} + \text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, beschrieben wird, die aus heisser Mercurinitrat-Lösung und Acetylen dargestellt wurde.

Diese Reaction, so theilte kürzlich³⁾ P. Köthner mit, habe er auf Veranlassung von H. Erdmann schon im Jahre 1895 aufgefunden und in einer akademischen Schrift⁴⁾ niedergelegt; ferner habe er auf die engen Beziehungen hingewiesen, in welchen sein Präparat zum Vinylalkohol oder Acetaldehyd steht. Davon hatte ich keine Kenntnisse, als ich meine Arbeit »Reaction von Mercurinitrat mit Acetaldehyd« veröffentlichte. Uebrigens halte ich diesen Anspruch auf Priorität für nicht berechtigt, denn die von mir hergestellte Verbindung $\text{C}_2\text{Hg}_2\text{NO}_4\text{H}$ ist verschieden von dem Körper, der nach den Angaben von Erdmann und Köthner erhalten wird. Dieser enthält drei Atome Quecksilber auf zwei Atome Kohlenstoff und wird von den Entdeckern aufgefasst als eine Doppelverbindung von Mercuriocarbid mit Mercurinitrat: $\text{HgC} : \text{CHg} + \text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Ich bin darüber zu anderen Resultaten gekommen und werde im Folgenden zeigen, dass aus heisser Mercurinitrat-Lösung und Acetylen nach Erdmann's Verfahren eine Mercuri-Verbindung des Acetaldehyds oder Vinylalkohols entsteht, die nach dem Reinigen mit verdünnter Salpetersäure der Formel $\text{C}_2\text{Hg}_2\text{NO}_4\text{H}$ entspricht. Hätte Hr. P. Köthner die Beziehungen seiner Substanz zum Aldehyd richtig erkannt, denn hätte er sie nicht als ein Acetylid formuliren dürfen, und er hätte wohl keine Parallele⁵⁾ gezogen zu dem Silberacetylid, $\text{C}_2\text{Ag}_2 + \text{AgNO}_3$, aus dem mit Leichtigkeit Acetylen regenerirt werden kann.

Die von mir früher⁶⁾ beschriebene Verbindung $\text{C}_2\text{Hg}_2\text{NO}_4\text{H}$ enthält nur zwei Mercuriatome im Aldehydmolekül und stellt demnach einen niedrigeren Substitutionsgrad vor. Ich habe sie neuerdings

¹⁾ z. B. Plimpton und Travers, Journ. chem. soc. 27, 266 und Kutscherow, diese Berichte 14, 1540.

²⁾ Band 18, 54.

³⁾ Diese Berichte 31, 2475.

⁴⁾ Paul Köthner, »Ueber Rubidium; Anhang: Einige Beobachtungen über Acetylen«. Halle a. S. Frühjahr 1896.

⁵⁾ Zeitschr. anorgan. Chem. 18, 54.

⁶⁾ Diese Berichte 31, 2213.

zwei Mal wieder hergestellt nach dem früher mitgetheilten (loc. cit.) Verfahren, also durch kurze Einwirkung (15—20 Minuten) von Acetylen auf Mercurinitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Reinigung wurde mit 6-procentiger Salpetersäure zweimal extrahirt. Nach 24-stündigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure lieferten:

0.8612 g Sbst.: 0.3340 g HgS.

0.7821 g Sbst.: 0.6752 g HgS.

0.6884 g Sbst.: 0.6870 g HgS.

$C_2Hg_2NO_4H$. Ber. Hg 79.52. Gef. Hg 79.72, 79.51, 79.77.

Meinen Angaben loc. cit. über das Verhalten habe ich nichts beizufügen.

H. Erdmann und P. Köthner fällten aus heisser, ungesäuerteter Mercurinitratlösung einen fein krystallisirten Niederschlag, der nach ihrer Angabe die Zusammensetzung $HgC : OHg + HgNO_3 + H_2O$ besitzt. Meine Analysen lieferten nahestehende Werthe:

0.4864 g Sbst.: 0.4350 g HgS.

0.3106 g Sbst.: 0.3180 g HgS.

0.3948 g Sbst.: 0.0501 g CO_2 , 0.0198 g H_2O .

0.4482 g Sbst.: 8.0 ccm N (15°, 696 mm Bar.).

$C_2Hg_2NO_4H_2$. Ber. Hg 85.23, N 1.99, C 3.40, H 0.28.

Gef. » 85.93, 86.87), » 1.92, » 3.46, » 0.56.

Das Plus in der Quecksilberbestimmung veranlasste mich, an der Richtigkeit der vorstehenden Formel zu zweifeln. Die Unhaltbarkeit derselben folgt aber aus dem qualitativen Verhalten. Schon Erdmann und Köthner fanden, dass beim Kochen mit verdünnten Säuren sofort Aldehyd frei wird und folgern daraus, dass das Wassermolekül ihrer Formel »vielleicht nicht unwesentlich sei für die Construction der Verbindung«. Trotzdem nennen sie ihre Substanz eine Doppelverbindung des Mercurcarbids mit Mercurinitrat und vergleichen sie mit dem von Kaiser hergestellten Silberacetylid: $C_2Ag_2 + AgNO_3$. Das Quecksilberacetylid von Travers und Plimpton²⁾ giebt aber mit Salzsäure $\frac{1}{3}$ seines Kohlenstoffs als Acetylen frei, während die Erdmann-Köthner'sche Verbindung mit Salzsäure kein mit leuchtender Flamme brennbares Gas liefert, sondern Aldehyd. Beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung und etwas Natronlauge wird kein Acetylen frei, sondern Aldehydharz gebildet. Demnach kann kein Quecksilberacetylid vorliegen.

Die Annahme einer Mercurverbindung wird sofort widerlegt durch das Verhalten gegen verdünnte Salzsäure, wobei fast alles Quecksilber in Lösung geht.

¹⁾ Die beiden Quecksilberbestimmungen wurden mit zwei Präparaten ähnlicher Darstellungsweise vorgenommen.

²⁾ Journ. chem. soc. (1894) 65, 266.

0.1637 g wurden mit 7-procentiger, reiner, wässriger Salzsäure (140 ccm) von Zimmertemperatur 15 Minuten lang unter Umrühren digerirt. Auf dem Filter blieben 0.0044 g Calomel entsprechend 2.31 pCt. Quecksilber, während aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff 0.1592 g Quecksilbersulfid ausfielen, entsprechend 83.84 pCt. Quecksilber.

Der bei der Zersetzung mit verdünnter Salzsäure entstehende Calomel wird vielleicht erst durch die reducirende Wirkung des gleichzeitig gebildeten Aldehyds¹⁾ geliefert; jedenfalls ist seine Menge viel zu gering, als dass man in der Verbindung einwerthiges Quecksilber annehmen dürfte.

Cyankaliumlösung (aus dem reinen 99-procentigen Salz bereitet) löst zunächst bis auf eine Spur dunkler Trübung auf, nach dem Zusatz von Natronlauge fällt beim Erhitzen graues Quecksilber nieder. Die anfängliche Löslichkeit in Cyankalium spricht gegen eine Mercuroverbindung, da eine solche sofort Quecksilber abscheiden müsste.

Ammoniakwasser färbt nicht schwarz, wie man dies von einer Mercuroverbindung erwarten sollte.

Die einzige Beobachtung, die Erdmann und Köthner zur Begründung ihrer Mercuroformel anführen, ist das Verhalten gegen Natronlauge. Mit dieser erhält man beim Erwärmen dunkle Flocken, aber die Lösung giebt beim Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure massenhaft einen weissen Niederschlag: dieselbe Verbindung, die ich schon früher²⁾ erwähnte und als Mercuriessigsäure nächstens ausführlich beschreiben werde. Da also hier ein Oxydationsproduct gebildet wird, so kann die Abscheidung dunkler Substanz: wohl viel metallisches Quecksilber, nicht für eine Mercuroverbindung sprechen.

Würde beim Einleiten von Acetylen in heisse Mercurinitratlösung ein Mercuriacetylid gebildet, wie dies Erdmann und Köthner behaupten, dann sollte Mercurinitratlösung verwendbar sein, was nicht der Fall ist.

Leitet man reines Acetylgas in angesäuerte, heisse Mercurinitratlösung, so entsteht in den ersten 30 Secunden eine grauweisse Trübung; nach 2 Minuten aber fällt ein dunkel schiefergrauer Niederschlag, während Mercurinitrat zuerst einen weissen Körper liefert, dem erst bei langem Einleiten des Gases sich eine graue Substanz beimischt. Diese rührt daher, weil stets freier Aldehyd auftritt, der einen Theil des Mercurinitrates in Mercuronitrat umwandelt, welches dann die dunkle Fällung veranlasst. Diese scheint im Wesentlichen ein Gemisch von metallischem Quecksilber mit der Mercuriverbindung des Aldehyds zu sein.

¹⁾ cfr. Diese Berichte 31, 2214.

²⁾ Diese Berichte 31, 2217.

Die aus heisser, angesäuertem Mercurinitratlösung mit Acetylen gefällte Substanz ist also weder ein Acetylid, noch eine Mercurioverbindung, sondern ein durch drei Mercuriatome substituierter Aldehyd resp. Vinylalkohol. In reinerem Zustande als durch Fällen in der Hitze, erhielt ich diese Verbindung auf folgende Weise: 20 g gelbes Quecksilberoxyd wurden in 70 ccm 30-procentiger Salpetersäure und 500 ccm Wasser gelöst, filtrirt und bei 18° mit einem mässig raschen Acetylenstrom 2 Stunden lang behandelt. (Bei kürzerer Einwirkung ist meist viel von dem zwei Quecksilberatome enthaltenden, von mir früher beschriebenen Körper beigemengt.) Der Niederschlag ist graustichig weiss, feinpulvrig und deswegen für die nachfolgende Behandlung mit verdünnter Salpetersäure besser geeignet, als der in der Hitze gefällte krystallisirte Körper.

Nach dem Filtriren übergiesst man mit 150 ccm 8-procentiger Salpetersäure bei Zimmertemperatur, lässt 6 Stunden stehen und wiederholt dieses Verfahren noch zweimal; dann wird filtrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und 24 Stunden lang im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

0.3500 g Sbst.: 0.3410 g HgS.

0.4944 g Sbst.: 0.4762 g HgS.

0.4313 g Sbst.: 0.0574 g CO₂ und 0.022 g H₂O.

C₂Hg₃NO₅H. Ber. Hg 83.48, C 3.31, H 0.14.

Gef. » 83.99, 83.03, » 3.62, » 0.57.

Dieses Präparat verhält sich gegen Salzsäure, Cyankaliumlösung, Eisenvitriol-Schwefelsäure, Natronlauge und auch beim trocknen Erhitzen (Verpuffen mit gelblichen Dämpfen) genau so, wie der nach der Vorschrift von Erdmann und Köthner dargestellte Körper, enthält aber ca. 2 pCt. Quecksilber weniger. Durch die Behandlung mit der verdünnten Salpetersäure ist etwas Metall entzogen worden, denn die nicht extrahirte Fällung enthielt 86.54 pCt. Quecksilber:

0.8666 g Sbst.: 0.8700 g HgS.

Die gereinigte Verbindung ist ein dreifach substituierter Aldehyd, dem wahrscheinlich die Constitutionsformel:



zukommt. Diese werde ich demnächst specieller begründen, während ich mich einstweilen mit dem Nachweis begnüge, dass ein dreifach durch Mercuriatome substituierter Aldehyd vorliegt.

459. A. Bistrzycki und F. Ulfers: Die Feracetyllung
des Phenacetins.

(Eingegangen am 28. October.)

Vor einigen Jahren haben wir gezeigt¹⁾, dass Anilin beim Ueberhitzen mit einem reichlichen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid in Diacetanilid übergeführt wird, das in den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld alsbald auf seine physiologische Wirksamkeit geprüft wurde. Es erwies sich, dass letzteres von der des Monoacetanilids (Antifibrins) nicht verschieden ist. Dennoch hielten wir es für erwünscht, dass noch ein zweites diacetyliertes Amin mit der analogen Monoacetylverbindung hinsichtlich der physiologischen Eigenschaften verglichen würde. Wir haben zu diesem Zwecke das *p*-Phenacetin, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$, das beliebte Antipyreticum und Antineuralgicum, in die entsprechende Diacetverbindung, das *p*-Diacetphenetidid, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N(COCH_3)_2$, verwandelt, was leicht in folgender Weise zu bewerkstelligen ist: Phenacetin (1 Mol.) wird mit Essigsäureanhydrid (3–4 Mol.) etwa 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei ein aufgesetztes Calciumchlorid-Rohr den Zutritt feuchter Luft verhindert. Dann wird die entstandene Essigsäure (mit einem Theile des Anhydrids) abdestillirt, bis die Temperatur der übergelenden Dämpfe 136–137° beträgt. Zu dem Destillationsrückstand wird nun ein dem Gewicht des Destillates gleiches Gewicht von Essigsäureanhydrid hinzugefügt und dieses Gemisch abermals 3 Stunden unter Rückfluss gekocht, worauf das gesammte Anhydrid, gemengt mit etwas Eisessig, in einem 180° heissen Oelbade unter stark vermindertem Druck (etwa 15 mm) abdestillirt wird. Der Rückstand wird in eine flache Schale gegossen, wo er bald erstarrt, abgepresst und durch event. wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroin (oder Benzol-Ligroin) von geringen Mengen unveränderten Phenacetins befreit. Die Ausbeute ist recht befriedigend.

Dasselbe Verfahren hat sich übrigens auch an Stelle des früher (a. a. O.) von uns angegebenen zur Darstellung von Diacetanilid bewährt.

Das Diacetphenetidid krystallisirt aus Ligroin in concentrisch gruppirten, flachen, glänzenden, farblosen Nadeln. Es schmilzt bei 53 $\frac{1}{2}$ –54° und siedet unter 12 mm Druck unzersetzt bei 182°. Es ist schon in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, weniger in kaltem Benzol und in Aether, schwer löslich in heissem Ligroin, noch weniger (etwa 1:400) in Wasser von Zimmertemperatur.

¹⁾ Diese Berichte 27, 91. Vergl. auch Kay, ebenda 26, 2851 und 2853 (27, 1665, Anm.), sowie Tassinari, Gazz. Chim. 24, I, 62; ferner auch Ulfers und v. Janson, diese Berichte 27, 93.

0.2051 g Sbst.: 0.4891 g CO₂, 0.1292 g H₂O.

0.2212 g Sbst.: 12.6 ccm N (26°, 753 mm).

C₁₂H₁₅NO₂. Ber. C 65.16, H 6.79, N 6.33.

Gef. » 65.04, » 7.00, » 6.32.

Für die physiologische Prüfung der Substanz sind wir wiederum den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zu verbindlichem Danke verpflichtet. Die Direction derselben theilt uns darüber Folgendes mit: Bei Thierversuchen ergab sich, dass Diacetphenetidid bereits in kleineren Dosen ähnliche Erscheinungen hervorrief wie Phenacetin. Bei Anwendung gleich grosser Gaben von Diacetphenetidid und Phenacetin zeigte sich, dass im ersteren Falle die Wirkung eine intensivere, wenn auch weniger nachhaltige war. Dieser Unterschied dürfte auf der etwas grösseren Löslichkeit der Diacetverbindung beruhen¹⁾. Die klinische Prüfung ergab, dass bei gleichen Affectionen die Wirkung des Diacetphenetidids keine wesentlich andere war, als die des Phenacetins. In mehreren Fällen, die prompt auf das Diacetderivat reagirten, war die Dauer der Wirkung eine geringere, sodass z. B. die Neuralgie sich früher wieder einstellte, als nach einer gleich grossen Dosis Phenacetin. Für die Behandlung gewisser Fälle dürfte in dem zeitigeren Abklingen seiner Wirkung ein Nachtheil des Diacetphenetidids zu finden sein. Nach Mittheilung des Barmer Krankenhauses wirkt es gegen Fieber in um $\frac{1}{4}$ geringeren Dosen wie das Phenacetin. Gegen Malaria ist das Diacetphenetidid unwirksam, wie im Wiener Krankenhaus festgestellt wurde.

Das weitere klinische Studium des Diacetphenetidids wurde aufgegeben auf die Beobachtung hin, dass es gegen die Luftfeuchtigkeit empfindlich ist. Während das sorgfältig gereinigte Präparat sich im Exsiccator über Calciumchlorid jahrelang völlig unverändert und geruchlos hält, nimmt es, in Präparatengläsern mit eingeschliffenen Glasstopfen aufbewahrt, schon nach wenigen Wochen einen sehr deutlichen, immer stärker werdenden Geruch nach Essigsäure an. Die Abspaltung der letzteren ist allerdings geringer, als man bei der Intensität des Geruches vermuthen könnte: Nach 93-tägigem Stehen einer Probe fanden wir — durch Titration der entstandenen Essigsäure — nur 0.14 pCt. des Diacetphenetidids in Phenacetin zurückverwandelt, nach fast $4\frac{1}{2}$ Jahren 2.6 pCt. Versuche, das Auftreten dieses sehr unliebsamen Essigsäuregeruches z. B. durch Zusatz einer kleinen Menge von Magnesia alba zu unterdrücken, blieben erfolglos.

Anhangsweise sei hier ein Phenetidinderivat erwähnt, das, obgleich in der Technik schon verwendet, doch noch nicht beschrieben zu

¹⁾ Phenacetin löst sich erst in etwa 1400 Theilen kalten Wassers nach Angabe der Pharmacopoea helvetica.

sein scheint: das Chloracet-*p*-phenetidid, $C_8H_9O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Wir erhielten es aus *p*-Phenetidinbase (2 Mol.) und Chloracetylchlorid (1 Mol.) in Toluollösung. Flache, abgestumpfte Prismen oder Blätter. Schmp. 145—146°. In der Hitze leicht löslich in Alkohol oder Benzol, ein wenig auch in Wasser. Fast unlöslich in Aether und Ligroin.

0.2036 g Sbst.: 0.1400 g AgCl.

0.1672 g Sbst.: 10 ccm N (17°, 700 mm).

$C_{10}H_{13}O_2NCl$. Ber. Cl 16.63, N 6.56.

Gef. » 16.54, » 6.41.

Die Versuche wurden zumeist im organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

470. A. Bistrzycki und D. W. Yssel de Schepper:
Ueber *p*-Oxyphenylphthalide und ihre Ueberführung in Anthra-
cenderivate¹⁾.

(Eingegangen am 28. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

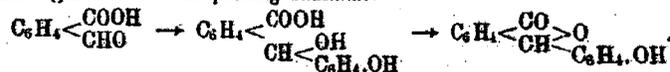
Die *o*-Aldehydsäuren vereinigen sich mit Phenolen unter dem Einfluss von 73-procentiger Schwefelsäure zu Oxyphenylphthaliden, wie Bistrzycki und Oehlert²⁾ gefunden haben. Z. B. entsteht³⁾ so aus Phthalaldehydsäure und Phenol das einfachste Oxyphenylphthalid, $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \end{matrix} \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Es ist bisher nicht nachgewiesen worden, in welche Stellung zum Phenolhydroxyl der Aldehydrest eingreift. Man konnte zwar vermuthen, dass dies in Parastellung geschehen würde. Nachdem

¹⁾ Vergl. D. W. Yssel de Schepper's gleich betitelte Inaug.-Dissert., Freiburg i. d. Schweiz. 1898.

²⁾ Diese Berichte 27, 2632.

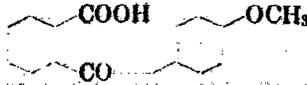
³⁾ Man kann der Meinung sein, wie es bisher der Fall war, dass hierbei die Aldehydsäuren in ihrer desmotropen Form, $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \end{matrix} \cdot OH$, reagiren. Doch lässt sich die Reaction auch als eine solche der normalen Aldehydsäureform betrachten, wenn man eine intermediäre Addition des Phenols und darauffolgende Wasserabspaltung annimmt:



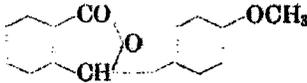
Letztere Auffassung schliesst sich an die jüngst entwickelte Anschauung von Michael (Journ. für prakt. Chem. [2] 57, 334) an. — In ähnlicher Weise lassen sich noch manche andere *o*-Aldehydsäure-Reactionen, welche gewöhnlich auf die desmotrope Form zurückgeführt werden, auch unter Beibehaltung der normalen Form sehr wohl erklären.

aber Bistrzycki und Flatau¹⁾ gezeigt hatten, dass bei der gleichfalls durch 73-procentige Schwefelsäure bewirkten Condensation zwischen Mandelsäure und Phenolen der Carbinolrest der Säure gegenüber dem Phenolhydroxyl vorwiegend in die Orthostellung tritt, war es erforderlich, die Stellung des Hydroxyls in den Oxyphenylphthaliden experimentell sicher zu stellen.

Wir haben dies gethan unter Bezugnahme auf eine Arbeit von Nourrisson²⁾. Durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Anisol erhielt derselbe die Anisolphthaloylsäure, deren Constitutionsformel



sich daraus ergibt, dass die Säure in der Kalischmelze in *p*-Oxybenzoësäure und Benzoësäure zerfällt. Durch Reduction der Anisolphthaloylsäure gelangte Nourrisson zu einem *p*-Methoxyphenylphthalid,



Mit dieser Verbindung wurde nun das Product verglichen, das erhalten wurde durch die

Methylierung des Oxyphenylphthalids.

Eine Lösung von 1.8 g Oxyphenylphthalid und 1.6 g Methyljodid in 10 ccm Methylalkohol wurde unter Zusatz von 0.5 g Kaliumhydroxyd 4 Stunden im Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Darauf wurde der Methylalkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, der gebildete Methyläther in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisirt. So wurden wasserklare Nadelchen vom Schmp. 116—117° erhalten.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5$. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. » 74.94, » 5.27.

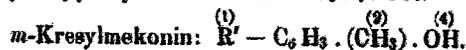
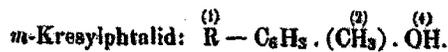
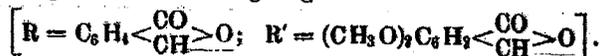
Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung, den Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse des *para*-Methoxyphenylphthalids von Nourrisson, das wir zum directen Vergleich nach dessen Angaben dargestellt hatten. Ein Gemisch aus gleichen Theilen beider Substanzen zeigt denselben Schmelzpunkt wie jede Componente für sich. Beide Verbindungen sind also identisch.

Hiermit ist nicht nur das in Rede stehende Oxyphenylphthalid als *p*-Oxyverbindung erkannt, sondern auch die Constitution folgender

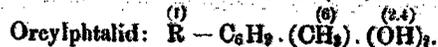
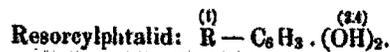
¹⁾ Diese Berichte 28, 989; 30, 124.

²⁾ Diese Berichte 19, 2103 oder Bull. Soc. chim., II. Série, 46, 203.

von Bistrzycki und Oehlert (a. a. O.) beschriebener Homologen und Analogen desselben völlig aufgeklärt:



Für folgende zwei Dioxyphenylphtalide ist die angegebene Substituentenstellung zwar höchst wahrscheinlich, doch nicht absolut sicher:



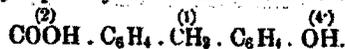
Der vorliegende Methyläther besitzt, wie seine Bildung aus der Anisophtaloylsäure lehrt, zweifellos die Lactonformel I und nicht etwa die chinoid¹⁾ Formel II:



Das *p*-Oxyphenylphtalid reagiert also beim Alkylieren in alkoholisch-alkalischer Lösung in der Lactonform, gerade so wie es unerwarteter Weise auch bei dem ihm analogen *p*-Dioxydiphenylphtalid oder Phenolphtalein²⁾ der Fall ist.

Wir gingen nun zum Studium der Reductionsproducte des *p*-Oxyphenylphtalids über, die uns besonders interessirten wegen der eben erwähnten Analogie zwischen diesem Körper und dem Phenolphtalein. Baeyer's³⁾ klassische Untersuchungen haben die Reductionsproducte des Phenolphtaleins und ihre Ueberführbarkeit in Anthracenderivate kennen gelehrt. Es war durchaus wahrscheinlich, dass es gelingen würde, auch das Oxyphenylphtalid sowie seine Homologen und Analogen nach vorheriger Reduction in wichtige, weil einfache Derivate des Anthracens zu verwandeln.

4'-Oxydiphenylmethan-2-carbonsäure,



3 g *p*-Oxyphenylphtalid wurden mit 40 ccm 10-procentiger Natronlauge und Zinkstaub $\frac{1}{2}$ Stunde gelinde gekocht und die Lösung,

¹⁾ Vergl. diese Berichte 27, 2635.

²⁾ Haller und Gayot, Compt. rend. 120, 296, und Herzig und H. Meyer, diese Berichte 28, 3258, und Monatsb. f. Chem. 17, 429. Vergl. auch Bistrzycki und K. Nencki, diese Berichte 29, 131.

³⁾ Ann. d. Chem. 202, 80 und 90.

nach dem Absetzen, noch warm in überschüssige Salzsäure gegossen. Die saure Flüssigkeit wurde nun aufgeköcht und heiss filtrirt. Beim Erkalten krystallisirten aus dem Filtrat glänzende Nadelchen (1.8 g), die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 145—146° schmolzen.

$C_{14}H_{11}O_3$. Ber. C 79.68, H 5.35.

Gef. » 73.49, » 5.64.

Der Darstellungsart und der Analyse zu Folge liegt die erwartete Oxydiphenylmethancarbonsäure vor. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, ferner löslich in Benzol, Eisessig und Aether.

Das Silbersalz, in üblicher Weise erhalten, ist ein in Wasser merklich löslicher, weisser Niederschlag.

$C_{14}H_{11}O_3Ag$. Ber. Ag 32.27. Gef. Ag 32.59.

Wie das Oxyphenylphthalid mit den Phtaleinen, so ist die obige Säure mit den Phtalinen zu vergleichen, und, ganz wie letztere durch intramolekulare Wasserabspaltung in Anthranolabkömmlinge, die Phtalidine, übergehen¹⁾, lässt sich auch jene Säure in ein Anthranolderivat verwandeln.

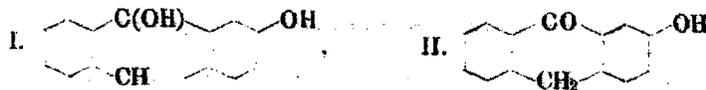
2-Oxy-9-anthranol.

2.5 g Oxydiphenylmethancarbonsäure wurden in 14 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure gelöst, wobei man die Temperatur der Lösung nicht über 30° steigen liess. Die so erhaltene orangegelbe, klare Flüssigkeit wurde in 125 ccm Wasser gegossen; dabei schieden sich gelbe Flocken aus, die, nach dem Abdecantiren der sauren Flüssigkeit, mit kalter, verdünnter Sodalösung digerirt und schliesslich aus Alkohol krystallisirt wurden, wobei die Substanz in schwach gelblichen, prismatischen Nadeln erhalten wurde. Sie schmelzen bei 221°, nachdem sie sich schon von etwa 180° an rosa bis rothbraun gefärbt haben, und sind in der Wärme leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Chloroform. Von kalter, verdünnter Kalilauge werden sie leicht mit gelber Farbe, die schnell in Roth übergeht, gelöst.

$C_{14}H_{10}O_3$. Ber. C 80.00, H 4.79.

Gef. » 79.98, 79.81, » 5.05, 4.96.

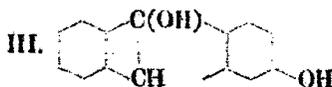
Seiner Entstehungsweise nach muss dem Körper entweder die Formel I oder II zukommen:



Da er ein Diacetylderivat liefert (s. unten), ist die Formel II ausgeschlossen. Die Verbindung ist demnach ein β -Oxyanthranol

¹⁾ Vergl. auch die Darstellung von Anthranol aus *o*-Benzylbenzoesäure nach O. Fischer und H. Schmidt, diese Berichte 27, 2789.

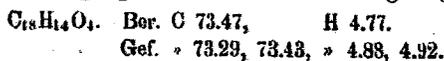
(genauer 2-Oxy-9-anthranol). Ein isomeres β -Oxyanthranol haben Liebermann und Simon¹⁾ durch Reduction von β -Oxyanthrachinon dargestellt. Für dieses letztere Oxyanthranol kamen bisher zwei Constitutionsformeln in Frage, nämlich I und



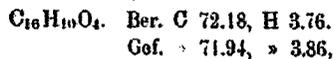
Da, wie eben bewiesen, die Formel I unserem β -Oxyanthranol zuzuschreiben ist, besitzt das Isomere von Liebermann und Simon die andere der beiden theoretisch möglichen Formeln, III.

Ähnlich dem Isomeren ist unser Oxyanthranol an der Luft nicht sehr beständig, sondern wird durch Oxydation allmählich stärker gelb gefärbt.

Diacetylderivat. Durch kurzes Kochen von 2-Oxy-9-anthranol mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhalten. Kleine, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmp. 141—142°. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol. Die Substanz war deutlich gelb gefärbt, wahrscheinlich in Folge einer geringen Verunreinigung, die zu entfernen nicht gelang.



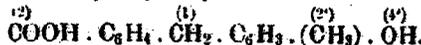
Bei der Oxydation der Diacetverbindung mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht β -Acetoxyanthrachinon (Schmp. 158—159°) mit all' den Eigenschaften, die Liebermann²⁾ dafür angegeben hat. Es wurde zu aller Sicherheit analysirt:



und mit einem aus β -Oxyanthrachinon dargestellten Präparat direct verglichen.

Die eben geschilderte Reactionsfolge übertragen wir nun auf ein homologes *p*-Oxyphenylphtalid, das *m*-Kresylphtalid³⁾, wobei keinerlei Aenderungen der schon angegebenen Arbeitsweisen erforderlich wurden. Die Constitution der erhaltenen neuen Verbindungen folgt aus deren Analogie mit den oben beschriebenen Homologen.

4-Oxy-2'-methyl-diphenylmethan-2-carbonsäure,



Dargestellt durch Reduction von *m*-Kresylphtalid mit Zinkstaub und Natronlauge. Zu Büscheln vereinte, eigenthümlich gekrümmte,

¹⁾ Diese Berichte 14, 1264 und Ann. d. Chem. 212, 23.

²⁾ Diese Berichte 5, 873.

³⁾ Diese Berichte 27, 2637.

flache, farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Benzol, auch in siedendem Wasser. Schmp. 168—169°.

$C_{14}H_{14}O_3$. Ber. C 74.38, H 5.79.

Gef. » 74.34, » 5.97.

Das Baryumsalz wurde gewonnen durch Lösen der Säure in heissem Barytwasser, Ausfällen des Barytüberschusses durch Kohlendioxyd und Eindampfen des Filtrates bis zur Krystallisation. Farblose, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle.

$C_{30}H_{26}O_6Ba$. Ber. Ba 22.13. Gef. Ba 22.22.



entsteht aus der vorstehend beschriebenen Säure durch Zerreiben mit destillirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in der beim 2-Oxy-9-anthranol angegebenen Art. Krystallisirt aus Alkohol, in welchem es nicht ganz leicht löslich ist, in kleinen, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 224°, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Die Ausbeute an umkrystallisirter Substanz erreicht nur etwa ein Drittel des Gewichtes der angewendeten Säure.

$C_{15}H_{12}O_2$. Ber. C 80.86, H 5.36.

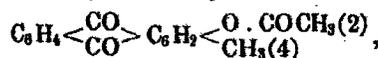
Gef. » 80.11, » 5.23.

Diacetylderivat. Krystallisirt aus Benzol in zu sternförmigen Aggregaten vereinigten, mikroskopischen Blättchen oder Prismen. Es ist in Alkohol schwerer löslich, als die entsprechende, nicht methylyrte Verbindung. Schmp. 172—173°.

$C_{19}H_{16}O_4$. Ber. C 74.03, H 5.19.

Gef. » 74.02, » 5.37.

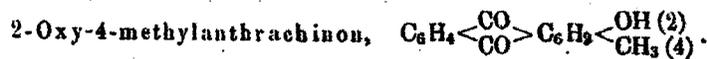
2-Acetoxy-4-methylanthrachinon,



wird durch mehrmaliges Aufkochen einer Lösung des obigen Diacetylproductes (1 g) in Eisessig mit Chromsäureanhydrid (0.6 g) erhalten. Gelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. 134—135°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol.

$C_{17}H_{12}O_4$. Ber. C 72.85, H 4.29.

Gef. » 72.91, » 4.63.



Das eben beschriebene Acetylderivat lässt sich durch Kochen mit alkoholischem Kali leicht verseifen. Aus der mit Wasser verdünnten, orangeröthen, alkalischen Lösung fallen auf Zusatz von Salzsäure gelbe

Flocken aus, welche aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiren. Sie schmelzen bei 299—300° und fangen schon bei etwa 200° zu sublimiren an. Ihre Lösung in destillirter Schwefelsäure ist orangefarben mit bräunlichem Ton. Frisch gefällt, löst sich dieses Oxymethylantrachinon in verdünnter, kalter Sodalösung ein wenig, dagegen klar in Ammoniak, im letzteren Falle mit Orangefarbe.

$C_{18}H_{10}O_3$. Ber. C 76.62, H 4.21.

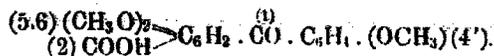
Gef. » 75.37, » 4.54.

Ein höher hydroxyirtes, resp. methoxyirtes Anthrachinon liess sich voraussichtlich in analoger Weise darstellen, ausgehend von dem bereits erwähnten *p*-Oxyphenylmekonin, $(CH_3O)_2C_6H_2 \begin{matrix} <CO \\ >CH \end{matrix} O-C_6H_4.OH$.

Es wurde daher versucht, dasselbe mit Zinkstaub und Natronlauge oder Ammoniak zunächst zur entsprechenden (phtalinartigen) Carbonsäure zu reduciren; doch gelang es nicht, ein festes, krystallisiertes Reactionsproduct zu fassen. Daher wurde ein anderer Weg eingeschlagen, um zu dem gewünschten Anthrachinonabkömmling zu gelangen:

Aehnlich wie Łagodziński¹⁾ Benzol mit Hemipinsäureanhydrid unter Vermittelung von Aluminiumchlorid condensirt hatte, wurde versucht, Anisol mit diesem Anhydrid zu condensiren. Um die Reaction zu mildern und dadurch eine Entmethylierung des Anisols (und des Anhydrids) durch das Aluminiumchlorid²⁾ zu verhindern, wurde ein Verdünnungsmittel hinzugesetzt. Als solches bewährte sich merkwürdigerweise das Benzol sehr gut. Die Einwirkung des Anhydrids auf Anisol verläuft offenbar viel leichter als auf Benzol, so dass ausschliesslich das Anisol in Reaction tritt.

4.5.6-Trimethoxybenzoylbenzoesäure-2,



Eine Lösung von 2 g Hemipinsäureanhydrid³⁾ in Benzol wird mit 3 g Anisol und 7 g käuflichem, frischem Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade 2 Stunden gelinde erhitzt, wobei die Lösung sich allmählich roth färbt. Zu der abgekühlten Flüssigkeit wird Salzsäure hinzugesetzt, um die entstandene organische Aluminiumverbindung zu zerlegen. Lässt man nun das Benzol verdunsten, so hinterbleibt eine feste Masse, welche, aus Methylalkohol umkrystallisirt, zu Drusen vereinigte, anscheinend rhombische Blättchen (etwa 1 g) liefert. Sie

¹⁾ Diese Berichte 28, 1427.

²⁾ Hartmann und Gattermann, diese Berichte 25, 3531.

³⁾ Die Hemipinsäure wurde nach dem empfehlenswerthen Verfahren von Łagodziński (a. a. O.) dargestellt.

sind leicht löslich in heissem Eisessig, schwer in Benzol. Verdünnte Sodalösung löst sie schon in der Kälte. Schmp. 215–216°.

$C_{17}H_{15}O_6$. Ber. C 64.54, H 5.06.

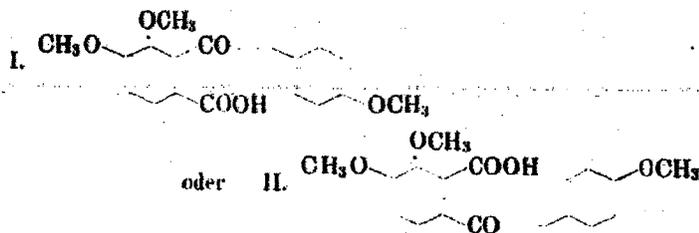
Gef. » 64.44, » 5.20.

Dem Verhalten und der Analyse nach ist die Substanz die erwartete Trimethoxybenzoylbenzoesäure.

Silbersalz. Weisser Niederschlag, etwas löslich in Wasser.

$C_{17}H_{15}O_6Ag$. Ber. Ag 25.53. Gef. Ag 25.76.

Ihrer Entstehungsweise nach kommen für die obige Säure zwei Constitutionsformeln in Frage:



wenn man die sehr wahrscheinliche (im Folgenden bestätigte) Annahme macht, dass die Ketongruppe in die Parastellung zur Methoxygruppe getreten ist.

Die Entscheidung zwischen beiden Formeln dürfte man dadurch herbeizuführen hoffen, dass man die Säure durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zunächst in ein Trimethoxyanthrachinon überführte¹⁾ und dieses dann entmethylyrte, wobei entweder Flavo- oder Anthra-Purpurin zu erwarten war, je nachdem die Formel I oder II für die Säure zutrif. Der Versuch ergab jedoch, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Ketonsäure kein Trimethoxyanthrachinon, sondern anscheinend (für den obigen Zweck unbrauchbare) Sulfosäuren²⁾ gebildet wurden. Um den gewünschten Constitutionsnachweis für die Säure auf einem anderen Wege zu liefern, wurde sie vorsichtig reducirt.

p-Methoxyphenylpseudomekonin.

Die Trimethoxybenzoylbenzoesäure wurde in überschüssiger 10-procentiger Natronlauge gelöst und die Lösung nach Hinzufügen von Zinkstaub $\frac{1}{2}$ Stunde ganz gelinde erhitzt. Darauf wurde die vom Zinkstaub abdecantirte Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei sich weisse Flocken ausschieden, die beim Umkrystallisiren als farblose Nadeln erhalten wurden. Schmp. 111–113°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. In Sodalösung löst sich

¹⁾ Vergl. W. H. Perkin jun., Journ. of the Chem. Soc. 59, 1012.

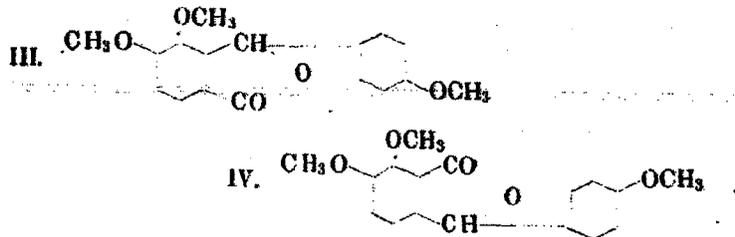
²⁾ Vergl. C. Liebermann, diese Berichte 7, 805.

die Verbindung nicht, und selbst von verdünnten Alkalilösungen wird sie erst nach kurzem Erwärmen aufgenommen. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass hier — ganz wie bei der Reduktion der zu Anfang erwähnten Anisophtaloylsäure — ein phtalidartiger Körper entstanden ist, was durch die Analyse bestätigt wird.

$C_{17}H_{16}O_8$. Ber. C 67.60, H 5.33.

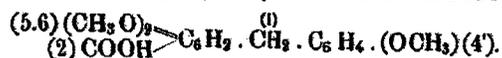
Gef. \approx 67.44, \approx 5.59.

Je nachdem der Trimethoxybenzoylbenzoesäure die Formel I oder II zukommt, ist der vorliegenden Verbindung die Formel III bzw. IV zuzuschreiben:



Nach III wäre sie ein Derivat des Pseudomekonins¹⁾, nach IV müsste sie identisch sein mit dem Methyläther des bereits bekannten *p*-Oxyphenylmekonins²⁾. Um diese eventuelle Identität feststellen zu können, wurde das *p*-Oxyphenylmekonin in der üblichen Weise zu methylieren versucht, leider aber ohne Erfolg, da stets nur undefinierbare Öle erhalten wurden. Es wird später auf andere Art bewiesen werden, dass die Formel III (für die Ketosäure also I) zutrifft.

4'.5.6-Trimethoxydiphenylmethan-2-carbonsäure,



Die Trimethoxybenzoylbenzoesäure lässt sich bei Anwendung eines energischeren Reduktionsmittels leicht weiter, als bis zu dem obigen phtalidartigen Körper reducieren: Eine Lösung von 2.8 g der Säure in Eisessig wurde mit Zinkstaub versetzt und unter allmählichem Zugeben von rauchender Salzsäure ($d = 1.19$) 4 Stunden gelinde erwärmt. Die noch heisse Lösung wurde nun vom Zinkstaub abfiltriert (der mit 50-procentiger Essigsäure nochmals ausgekocht wurde) und das Filtrat mit Wasser verdünnt, wobei sich kleine, weisse Nadeln (1.2 g) abschieden, die aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 122—124°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, weniger leicht in Benzol und Chloroform. Die Verbindung ist eine ausgesprochene Säure, offenbar entstanden durch Reduktion.

¹⁾ O. Salomon, diese Berichte 20, 884.

²⁾ Bistrzycki und Oehlert, diese Berichte 27, 2639.

der Keton- zur Methen-Gruppe; sie ist demnach als Trimethoxydiphenylmethancarbonsäure zu bezeichnen.

$C_{17}H_{15}O_6$. Ber. C 67.56, H 5.96.

Gef. » 67.38, » 6.02.

Die gleiche Säure kann auch durch weitere Reduktion des vorhin beschriebenen Phtalidderivates erhalten werden.

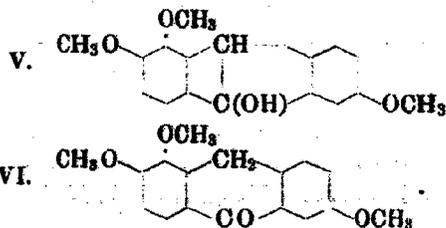
1.2.6-Trimethoxy-9-dihydroanthron.

Die Trimethoxydiphenylmethancarbonsäure (1 g) liess sich (im Gegensatz zur entsprechenden Ketonssäure) durch intramolekulare Wasserabspaltung mittels concentrirter Schwefelsäure auf dieselbe Weise in ein Anthracenderivat überführen, wie die früher genannte 4'-Oxydiphenylmethan-2-carbonsäure. Das Rohproduct (0.7 g) krystallisirte aus Benzol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 169–170°. Sie sind in der Hitze in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Benzol leicht löslich. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb.

$C_{17}H_{15}O_4$. Ber. C 71.80, H 5.63.

Gef. » 72.05, » 5.81.

Da der Körper selbst in siedender Kalilauge nur spurenweise löslich ist und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unverändert bleibt, kann in ihm nicht das erwartete Anthracenderivat (Formel V) vorliegen. Dieses Verhalten beweist vielmehr, dass hier ein Isomeres des Letzteren, ein Trimethoxydihydroanthron (VI), entstanden ist.



Die Bildung von Dihydroanthronabkömmlingen an Stelle von Anthranolderivaten ist bereits mehrfach beobachtet worden¹⁾.

Flavopurpurintrimethyläther,

(1.2) $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot (CO)_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)$ (6).

Ganz in der gleichen Art wie die früher beschriebenen Acetoxyanthranole lässt sich auch das Trimethoxydihydroanthron durch Chromsäure in Eisessig glatt oxydiren. Hierbei entsteht, wie vorauszusehen war, ein Trimethoxyanthrachinon, das aus Eisessig umkrystallisirt wurde.

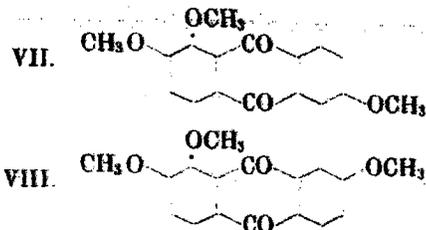
$C_{17}H_{14}O_6$. Ber. C 68.45, H 4.69.

Gef. » 68.32, » 4.81.

¹⁾ z. B. von Römer und Schwarzer, diese Berichte 15, 1040.

Kleine, gelbe Nadeln; in der Hitze schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und noch mehr in Benzol. Schmp. 225°.

An dieser Verbindung konnte endlich bewiesen werden, dass die für die vorhergehenden vier Körper (in den Ueberschriften) angenommenen Constitutionsformeln zutreffend sind, mit anderen Worten, dass die Stammsubstanz der ganzen Reihe, die Trimethoxybenzoylbenzoesäure, die Formel I (siehe S. 2797) besitzt. Ist dies nämlich der Fall, so muss, wie man sieht, das vorliegende Trimethoxyderivat der bisher unbekante Trimethyläther des Flavopurpurins (VII) sein, während, wenn die Ketosäure nach dem Schema II constituirt wäre, aus ihr schliesslich der gleichfalls noch nicht beschriebene Anthrapurpurintrimethyläther (VIII) entstanden sein müsste.



Die Entscheidung zwischen diesen beiden Constitutionsmöglichkeiten wurde durch die Entmethylirung des Trimethyläthers herbeigeführt: diese lieferte Flavopurpurin.

Zur Abspaltung der Methylgruppen wurde die Methode von Hartmann und Gattermann¹⁾ gewählt, da die sonst übliche, das Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, wegen der reducirenden Wirkung der Letzteren hier nicht rathsam erschien.

0.8 g des Trimethyläthers wurden, mit 2.5 g gepulvertem Aluminiumchlorid gemischt, sehr allmählich auf 210° erhitzt und 20 Minuten auf dieser Temperatur erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf mit verdünnter Salzsäure digerirt, der nicht in Lösung gegangene Rückstand mit 25-procentiger Salzsäure einige Zeit gekocht, um den gebildeten Aluminiumlack des Flavopurpurins mit Sicherheit zu zerlegen, abfiltrirt, getrocknet und sublimirt. So wurde in leider sehr mangelhafter Ausbeute ein orangegelbes Sublimat erhalten, das sich unter dem Mikroskop als aus goldgelben Nadelchen bestehend erwies. Sie lösten sich in Sodalösung, in Ammoniakwasser, in roher, nitroselhaltiger, wie auch in reiner destillirter Schwefelsäure und in Alkali mit den Farben, die Schunck und Römer²⁾ für ihr Flavopurpurin angegeben haben.

Der sichere Nachweis, dass hier thatsächlich Flavopurpurin vorliegt, wurde auf spektroskopischem Wege erbracht, da zur Identi-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3531.

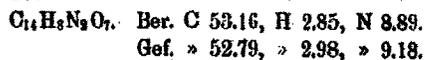
²⁾ Diese Berichte 9, 680 und 10, 1823.

feuerung auf chemischem Wege nicht genügend Substanz zur Verfügung stand. Krüss¹⁾ hat die Wellenlänge der Absorptionsstreifen gemessen, welche das Flavopurpurin in alkalischer²⁾ wie auch in schwefelsaurer³⁾ Lösung zeigt. Wir haben diese Messungen mit dem von uns erhaltenen Präparate (aus dem Trimethyläther) wiederholt und dabei eine befriedigende Uebereinstimmung⁴⁾ mit den Angaben von Krüss erzielt, sodass die Identität des Körpers mit Flavopurpurin ausser Frage gestellt ist.

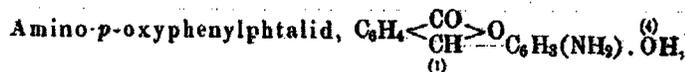
Anhangsweise mögen hier einige Angaben Platz finden über zwei bei Gelegenheit der vorstehend beschriebenen Untersuchungen dargestellte Derivate des *p*-Oxyphenylphthalids.



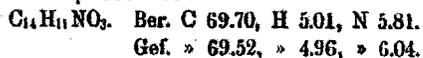
Wird *p*-Oxyphenylphthalid, gelöst in möglichst wenig Eisessig, mit der bimolekularen Menge Salpetersäure (spec. Gew. 1.50) versetzt, so fällt nach einigem Stehen eine Dinitroverbindung in gelben, mikroskopischen Prismen aus, die in der Hitze in Alkohol, Eisessig und Chloroform ziemlich schwer, in Benzol noch erheblich weniger löslich sind. Schmp. 187°.



Höchst wahrscheinlich sind die beiden Nitrogruppen in die Orthostellungen zum Hydroxyl getreten.



entsteht durch Reduction des Nitro-*p*-oxyphenylphthalids⁵⁾ mit Zinn und Salzsäure. Gelbliche Prismen oder körnige, gut ausgebildete Kryställchen (aus Alkohol); ziemlich leicht löslich in heissem Benzol oder Alkohol. Schmp. 229—230°.



Wahrscheinlich stehen die Amino- und die Hydroxyl-Gruppe in Orthostellung zu einander.

Schliesslich haben wir die Phtalaldehydsäure, welche bisher nur mit den Phenolen der Benzolreihe condensirt worden war, auch mit den Naphtholen zur Reaction gebracht.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 559.

²⁾ Schunck und Römer, a. a. O.

³⁾ Liebermann und von Kostanecki, diese Berichte 19, 2331.

⁴⁾ Näheres in der schon citirten Dissertation von D. W. Yssel de Schepfer.

⁵⁾ Bistrzycki und Oehlert, diese Berichte 27, 2634.

4-Oxy-1-naphtylphtalid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{matrix} \text{O} C_{10}H_7 \cdot OH$ ⁽¹⁾

In 6 g 73-procentiger Schwefelsäure wurde in kleinen Antheilen ein inniges Gemisch von 1 g Phtalaldehydsäure und 1.6 g α -Naphthol eingetragen. Die Reaction geht am besten bei 0° vor sich. Nach 12-stündigem Stehen an einem kühlen Ort wurde das fest gewordene Reaktionsgemisch mit Wasser zerrieben, gut ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 1.2 g Rohproduct. Farblose, zu dichten Büscheln vereinte, mikroskopische Nadelchen. Schmp. 222–223°. Leicht löslich in heissem Alkohol, viel weniger in Eisessig und Benzol; auch in verdünnter Kalilauge, sowie in heisser Sodalösung löslich. Ausserordentlich schwer verbrennlich.

$C_{18}H_{13}O_3$. Ber. C 78.26, H 4.35.

Gef. » 77.63, 77.97, » 4.24, 4.61.

Die Constitution der Verbindung ergibt sich aus ihrer Analogie mit dem *p*-Oxyphenylphtalid.

2-Oxynaphtylphtalid.

Darstellung wie die des Isomeren unter Verwendung von β -Naphthol. Das Rohproduct wurde zur Entfernung des überschüssigen β -Naphthols mit Benzol ausgekocht und erst dann aus Alkohol umkrystallisirt. Körnige, anscheinend rhomboëdrische Kryställchen; in der Hitze ziemlich leicht löslich in Alkohol, wenig in Eisessig und Benzol. Wird, im Gegensatz zum Isomeren, beim kurzen Aufkochen mit Sodalösung fast garnicht gelöst. Schmp. 234–235°.

$C_{18}H_{13}O_3$. Ber. C 78.26, H 4.35.

Gef. » 77.96, » 4.79.

Vermuthlich steht der Phtalaldehydsäurerest dem Naphtholhydroxyl (2) gegenüber in der Stellung 1. Doch ist die Stellung 2:3 nicht ganz ausgeschlossen.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

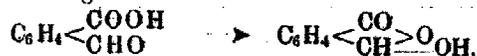
Freiburg i. d. Schweiz, I. chemisches Laboratorium der Universität.

471. H. Cajar: Ueber *o*-Aldehydphenoxyessigsäuren¹⁾.

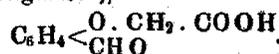
(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. April 1897 von Hrn. A. Bistrzycki.)

(Eingegangen am 28. October.)

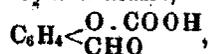
Die umfassenden Arbeiten, welche C. Liebermann, Bistrzycki, Wegscheider und ihre Schüler²⁾ über die Tautomerie der *o*-Aldehydosäuren veröffentlichten, hatten bisher immer nur die *o*-Aldehydbenzoösäuren zum Gegenstande. Körper, welche in ihrer tautomeren Form einen Fünfring bilden:



Es schien von Interesse, auch solche Aldehydosäuren zu untersuchen, welche, falls sie zum Uebergang in eine desmotrope Form befähigt waren, in dieser einen Ring von sechs oder sieben Gliedern enthielten. Als ein Vertreter der letzteren Körperklasse erscheint die *o*-Aldehydphenoxyessigsäure³⁾,



Für die erstere Gattung waren bisher noch keine Beispiele bekannt; doch war der Gedanke naheliegend, das nächst niedere Homologe der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure, die *o*-Aldehydphenoxyamiesensäure oder *o*-Aldehydphenylkohlenensäure,



aus Salicylaldehyd und Chlorkohlensäureester in Form ihres Esters und Natriumsalzes darzustellen. Allerdings war es zweifelhaft, ob diese Säure in freiem Zustande existenzfähig sein würde, da die ihr analoge Phenylkohlenensäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{COOH}$, beim Versuch, sie aus ihren Estern oder Salzen darzustellen, in Phenol und Kohlendioxyd zerfällt. Da jedoch die Beständigkeit ringförmiger Atomcomplexe im Allgemeinen grösser ist, als die der entsprechenden offenen Ketten, so lag immerhin die Möglichkeit vor, dass die *o*-Aldehydphenylkohlenensäure, aus ihren Estern oder Salzen freigemacht, nicht in Salicylaldehyd und Kohlendioxyd zerfallen, sondern in die desmotrope Form übergehen:



und in dieser beständig sein könnte.

¹⁾ Vergl. die gleich betitelte Inaug.-Dissert. des Verfassers. Freiburg (Schweiz). 1897.

²⁾ Vergl. z. B. diese Berichte 19, 2284; 21, 2518; 27, 2632; Monatsh. f. Chem. 13, 252.

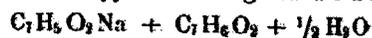
³⁾ Rössing, diese Berichte 17, 2990.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. A. Bistraycki habe ich es unternommen, einerseits den *o*-Aldehydphenylkohlen säureester darzustellen und in dem erwähnten Sinne zu untersuchen, andererseits die *o*-Aldehydphenoxyessigsäure auf ihre Taotomerisirbarkeit und ihre event. Befähigung zu Condensationen zwischen den Seitenketten zu prüfen.

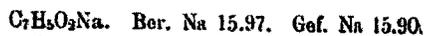
1. *Der o-Aldehydphenylkohlen säureäthylester und seine Derivate.*

Zur Darstellung des *o*-Aldehydphenylkohlen säureesters ging ich von dem bisher noch nicht beschriebenen normalen Salicylaldehyd-Natrium aus, das ich auf folgende Weise erhielt:

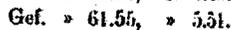
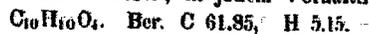
Zu einer Lösung von 9.4 g metallischem Natrium in der nöthigen Menge absoluten Alkohols lässt man 50 g Salicylaldehyd, gelöst in seinem etwa 30-fachen Volumen absoluten Alkohols, unter stetem Umschütteln langsam hinzutropfen. Das Salz scheidet sich als hellgelbes Pulver aus, welches bisweilen Theile der schon von Ettling¹⁾ beschriebenen weissen Doppelverbindung von der Formel



enthält. In völlig reinem Zustande wird das normale Salicylaldehyd-Natrium leicht bei Anwendung einer noch grösseren Menge absoluten Alkohols unter sonst gleichen Bedingungen erhalten. - An feuchter Luft schwärzt es sich leicht.



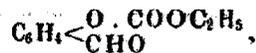
Zur Darstellung des *o*-Aldehydphenylkohlen säureesters wird die aus 50 g Salicylaldehyd erhaltene Menge des Natriumsalzes scharf abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und sofort mit etwa 120 ccm Benzol in einem Rundkolben zu einem dünnen Brei angerührt. Zu der Suspension giebt man durch einen Rückflusskühler unter gutem Umschütteln 45 g Chlorkohlen säureäthylester in Portionen so rasch hinzu, dass die Flüssigkeit in's Sieden geräth, lässt dann das Gemisch weitere 10 Minuten kochen, saugt nach dem Erkalten das entstandene Chlornatrium ab, erhitzt das Filtrat im Wasserbade zur Verjagung des Benzols und destillirt das zurückbleibende Oel im Vacuum. Die Hauptmenge (höchstens 40 g) ging bei 90 mm Druck und 197° über als farbloses, dickflüssiges Oel, das mit den üblichen Lösungsmitteln, ausser mit Wasser, in jedem Verhältniss mischbar ist.



Der Körper zeigt Aldehydcharakter; er reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen und bildet, in ätherischer Lösung mit concentrirter Natriumbisulfat-Lösung geschüttelt, eine krystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Doppelverbindung. Er stellt also nach

¹⁾ Ann. d. Chem. 35, 247.

Bildungsweise, Verhalten und Analyse den *o*-Aldehydphenylkohlen-
säureester,



dar. Die alkoholische Lösung des Esters färbt sich mit einem Tropfen Ferrichlorid-Lösung tief rothbraun. Der Ester verursacht auf Schleimhäuten heftiges Brennen.

Verseifung des *o*-Aldehydphenylkohlenensäureesters.

Durch kaltes, wässriges Alkali wird der Ester nur sehr langsam in die Alkaliverbindung des Salicylaldehyds und Kaliumcarbonat gespalten. Sehr rasch verläuft die Zersetzung, wenn man dem Gemisch Alkohol hinzusetzt, bis Alles gelöst ist. Beim Ansäuern findet dann lebhaft Kohlendioxidentwicklung und Ausscheidung eines gelben Oeles statt, welches durch Ueberführung in das Phenylhydrazon als Salicylaldehyd erkannt wurde.

Bei der Verseifung des Esters mit alkoholischem Natron wurde in unbefriedigender Ausbeute ein Salz erhalten, welches durch Wasser schon in der Kälte unter Abscheidung von nach Salicylaldehyd riechenden Oeltröpfchen zersetzt wurde, sich also analog wie phenylkohlen-saures Natrium¹⁾ verhält. Der Körper bestand jedoch nicht aus reinem *o*-aldehydphenylkohlen-saurem Natrium, wie die Analyse ergab (gef. 16 pCt. statt 12.23 pCt. Natrium). Sehr wahrscheinlich wurde auch bei Ausschluß von Wasser ein Theil des Esters in Salicylaldehyd-Natrium und Natriumcarbonat übergeführt, wodurch sich der zu hohe Alkaligehalt des Salzes erklärt.

Die freie *o*-Aldehydphenylkohlen-säure konnte also durch Verseifung ihres Esters nicht erhalten werden. Es scheint demnach, dass die *o*-substituierende Aldehydgruppe weder die Stabilität der Gruppe $\text{O} \cdot \text{COOH}$ erhöht, noch mit letzterer unter Bildung einer desmotropen Form reagirt.

Um die Anwesenheit der unveränderten Aldehydgruppe in dem Ester mit Sicherheit festzustellen, liess ich einige der üblichen Aldehydreagentien darauf einwirken, wobei zum Theil unerwartete Resultate erhalten wurden:

o-Aldehydphenylkohlen-säureester-Phenylhydrazon,



Durch kurzes Kochen des Esters mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung und nachfolgendes Ausfällen mit Wasser erhalten.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 67.61, H 5.63, N 9.86.

Gef. » 67.61, » 5.94, » 9.83.

¹⁾ R. Schmitt, Journ. f. prakt. Chem. [2] 31, 405.

Vergl. Hentschel, Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 41.

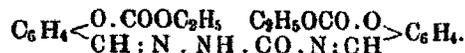
Sternförmig gruppirte, glänzende, schwach gelbliche Nadeln aus Benzol-Ligroin. Schmp. 101—102°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser und Ligroin.

Bis-*o*-Aldehydphenylkohlen säureester-Semicarbazon.

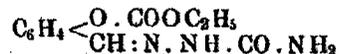
Lässt man den Ester mit einer wässrigen Lösung von etwas weniger, als der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat 12 Stunden stehen, so erstarrt das Oel zu einer gelblichen Masse. Sie wurde gepulvert, durch mehrfaches Durchschütteln mit sehr verdünnter Natronlauge von einem in Alkali löslichen Product befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden feine, hellgelbe, zu charakteristischen, kugelförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln vom Schmp. 111° erhalten, leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether.

$C_{21}H_{21}O_7N_3$. Ber. C 59.02, H 4.87, N 9.84.
Gef. » 58.65, » 5.39, » 10.37.

Die Analyse zeigt, dass zwei Moleküle des Esters sich mit einem Molekül Semicarbazid unter Austritt von 2 Molekülen Wasser vereinigt haben, was bemerkenswerth ist, da Semicarbazid gewöhnlich mit der äquimolekularen Menge eines Aldehyds reagirt. Wahrscheinlich kommt der vorliegenden Verbindung die Formel zu:



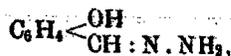
Das Product enthält vielleicht geringe Mengen des Körpers von der Formel:



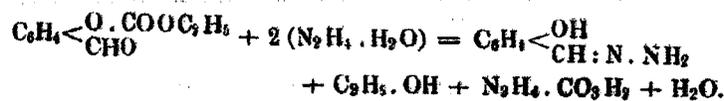
(ber. C 52.6, H 5.2, N 16.7), worauf die nicht ganz befriedigend stimmenden Analysenresultate hindeuten.

Salicylhydrazon.

Fügt man Hydrazinhydrat in der käuflichen, 50-procentigen, wässrigen Lösung tropfenweise zu einer concentrirten alkoholischen Lösung von *o*-Aldehydphenylkohlen säureester und kocht das Gemisch einmal auf, so krystallisiren daraus beim Erkalten glänzende, farblose, rhombische Blätter vom Schmp. 96° in leider ziemlich schlechter Ausbeute (20 pCt. vom Gewicht des Esters). Sie lösen sich leicht in Aether, Benzol und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, fast garnicht in Ligroin. Wie die Analyse, das Verhalten und die gleich zu beschreibende Synthese dieses Körpers aus Salicylaldehyd und Hydrazin beweisen, liegt hier das bisher unbekannte Salicylhydrazon,



vor, das aus dem angewandten Ester nach folgender Gleichung entstanden ist:



$\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_2$. Ber. C 61.76, H 5.89, N 20.59.

Gef. » 61.97, » 6.15, » 21.01.

Das Salicylhydrazon ist in kalter, verdünnter Kalilauge mit orangegelber Farbe sehr leicht löslich. Beim Uebergiessen mit Mineralsäuren, beim Kochen mit Eisessig oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht es in das von Curtius und Jay ¹⁾ dargestellte Oxybenzalazin,



über. An feuchter Luft zersetzt sich das Hydrazon nur langsam zu Oxybenzalazin und Hydrazinhydrat.

Das Salicylhydrazon lässt sich nahezu rein auch direct aus Salicylaldehyd darstellen, jedoch nur bei Innehaltung bestimmter Bedingungen. Wenn man nämlich die 50-procentige, wässrige Hydrazinhydratlösung, vermischt mit etwas absolutem Alkohol, zu einer concentrirten alkoholischen Lösung der äquimolekularen Menge von Salicylaldehyd giebt, so erhält man im Wesentlichen Oxybenzalazin ²⁾, welches Curtius und Jay aus Salicylaldehyd und Hydrazinsulfat in wässriger Lösung dargestellt haben.

Lässt man dagegen den Salicylaldehyd (1 Mol.-Gew.), gelöst in seinem zwanzigfachen Gewicht absoluten Alkohols, zu einer Mischung von (1 Mol.-Gew.) Hydrazinhydrat (50-procentige, wässrige Lösung) mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols unter Umschütteln langsam hinzufliessen, so scheidet sich beim Erkalten des Reactiongemisches fast reines Salicylhydrazon in guter Ausbeute ab. Zur Analyse wurde es einmal aus Alkohol umkrystallisirt.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_2$. Ber. C 61.76, H 5.89.

Gef. » 62.19, 62.22, » 5.96, 6.22.

Das analysirte Product enthielt übrigens — unter dem Mikroskop erkennbar — noch sehr geringe Mengen von Oxybenzalazin, die sich auch durch öfteres Umkrystallisiren nicht entfernen liessen. Das Salicylhydrazon reagirt, wie zu erwarten, mit Aldehyden und Ketonen; doch sind die entstehenden Verbindungen meist schwer zu isoliren.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 48.

²⁾ Die genannten Forscher beschreiben ihr Oxybenzalazin als silberglänzende Blättchen vom Schmp. 205°. Ich erhielt es, wie stets, auch aus Salicylaldehyd und Hydrazinsulfat in langen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 213°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 11.66. Gef. N 11.62.

o-Oxybenzal-*o*-Aldehydophenylkohlen säureesterhydrazon,



entsteht, wenn man gleichviel Moleküle Salicylhydrazon und *o*-Aldehydophenylkohlen säureester, erstere gelöst in etwas mehr, als der nöthigen Menge absoluten Alkohols, eine halbe Stunde in der Kälte reagiren lässt.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 65.38, H 5.13, N 8.97.

Gef. » 65.38, » 5.31, » 8.97.

Schwach gelbliche, atlasglänzende, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 114—115°. Löslich in verdünntem, wässrigem Alkali; beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt Oxybenzalazin (Schmp. 213°) aus.

Das Letztere entsteht auch aus Salicylhydrazon und Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung.

Das aus Salicylhydrazon und Acetessigester dargestellte Product bildet lange, feine, glänzende Nadeln vom Schmp. 113—114°. Es wurde erst nach mehrfacher fractionirter Krystallisation rein erhalten. Seine Menge war für die Analyse nicht ausreichend.

Bis-*o*-Aldehydophenylkohlen säureester-hydrazon,



Wesentlich milder, als das Hydrazinhydrat wirkt Hydrazinsulfat auf den Aldehydoester ein. Schüttelt man letzteren mit einer wässrigen Lösung des Sulfats und lässt die ausgeschiedene zähe Masse aus Alkohol krystallisiren, so erhält man ein Product, das in seiner Zusammensetzung den aus andern Aldehyden und Hydrazinsulfat bereits dargestellten Verbindungen entspricht.

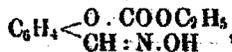
$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2$. Ber. C 62.50, H 5.21, N 7.29.

Gef. » 62.19, » 5.31, » 7.55.

Hellgelbe, zu Sternen vereinigte Nadeln. Schmp. 109—110°. Unlöslich in verdünnten, wässrigen Alkalien.

Salicylaldoximkohlen säureester.

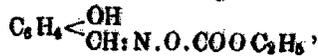
Da aus dem *o*-Aldehydophenylkohlen säureester und Hydroxylamin der gewünschte Aldoximester,



nicht zu erhalten war, wurde versucht, diesen Ester, der zu einer intramolekularen Condensation geeignet schien, aus Salicylaldoxim (1 Mol.-Gew.) und Chlorkohlen säureester (1 Mol.-Gew.) darzustellen, indem die concentrirte, alkoholische Lösung beider Substanzen bis zum einmaligen schwachen Aufkochen erwärmt wurde. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein Product aus, das, aus Alkohol umkrystallisirt, die erwartete Zusammensetzung besitzt.

$C_{10}H_{11}O_4N$. Ber. C 57.42, H 5.26.
Gef. » 57.39, » 5.40.

Da aber, wie ich festgestellt habe, freier Salicylaldehyd unter den angegebenen Bedingungen mit Chlorkohlensäureester nicht reagirt, ist der obige Körper wahrscheinlich nicht als der gewünschte Alloximester, sondern als eine Verbindung von der Formel



Salicylalloximkohlensäureester, zu betrachten. Sie bildet farblose, klare Prismen vom Schmp. 69.5°, zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (selbst in alkoholischer Lösung) und durch Einwirkung wässrigen Alkalis unter Bildung eines ähnlich wie Nitrobenzol riechenden Oeles.

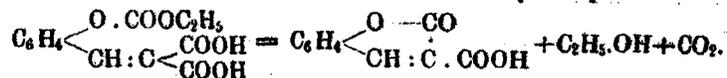
Einwirkung von Malonsäure

auf den *o*-Aldehydphenylkohlensäureester unter den üblichen Bedingungen (dreistündiges Erhitzen auf dem schwach siedenden Wasser-

bade) führt zur Cumarincarbonensäure¹⁾, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{O—CO} \\ \text{CH: C.COOH} \end{array}$ die durch die Analyse, ihren Schmelzpunkt (187°) und die Ueberführung in Cumarin (bei der Destillation) identifiziert wurde.

$C_{10}H_8O_4$. Ber. C 63.16, H 3.16.
Gef. » 63.05, » 3.31.

Wahrscheinlich wird bei der Reaction zuerst eine zweibasische Säure gebildet, die dann Alkohol und Kohlendioxyd abspaltet:



II. Derivate der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure.

Die Darstellung der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure geschah nach der Vorschrift von Rössing²⁾ durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Monochloressigsäure und Natronlauge. Es erwies sich dabei als vortheilhaft, die bimolekulare Menge Natronlauge vom spec. Gewicht 1.2 anzuwenden. Unter diesen Bedingungen erhielt ich 45 pCt. der von der Theorie verlangten Ausbeute.

o-Aldehydphenoxyessigsäuremethylester.

Wie Wegscheider³⁾ gezeigt hat, bildet die am besten untersuchte *o*-Aldehydbenzoesäure, die Opiansäure, in der üblichen Art esterificirt, Pseudoester, z. B. $(CH_3O)_2C_6H_3 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CH} \end{array} \text{OCH}_3$. Es

¹⁾ Stuart, Journ. of the Chem. Soc. 49, 366.

²⁾ Diese Berichte 17, 2992.

³⁾ Wiener Monatshefte 18, 252.

war daher von einigem Interesse, festzustellen, ob die *o*-Aldehydphenoxyessigsäure beim Erwärmen mit Methylalkohol, der 3 pCt. Salzsäuregas enthält, gleichfalls einen Pseudo- oder aber einen normalen Ester liefern würde. Der so dargestellte Ester bildet lange, farblose Nadeln (aus Alkohol oder Aether) vom Schmp. 55—56°.

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.85, H 5.15.

Gef. » 61.41, » 5.21.

Um zu entscheiden, ob der Ester noch eine Aldehydgruppe enthalte, d. h. normal sei, oder nicht, wurde er der Einwirkung von Hydrazinhydrat unterworfen.

Bis-*o*-Aldehydphenoxyessigsäuremethylesterhydrazon,



Kocht man 2 g des Esters in absolut-alkoholischer Lösung mit 1.2 g der 50-procentigen Lösung von Hydrazinhydrat auf, so scheiden sich bald kurze, hellgelbe Nadelchen ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 159—160° schmelzen. In den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

$C_{20}H_{20}O_6N_2$. Ber. C 62.50, H 5.21, N 7.29.

Gef. » 62.12, » 5.35, » 7.66.

Bildungsweise und Analyse weisen dem Körper die in der Ueberschrift gegebene Formel zu.

Der obige *o*-Aldehydphenoxyessigsäuremethylester besitzt demnach die normale Form $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} O \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3 \\ CHO \end{array} \right.$

Bis-*o*-Aldehydphenoxyessigsäurehydrazon,



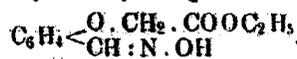
Die dem eben beschriebenen Esterhydrazon entsprechende Säure entsteht aus der in wässrigem Alkali gelösten Aldehydsäure beim Aufkochen mit ($\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) Hydrazinhydrat und nachfolgendem Ansäuern.

$C_{18}H_{18}O_6N_2$. Ber. C 60.67, H 4.49, N 7.87.

Gef. » 60.11, 60.50, » 4.80, 4.88, » 7.91.

Tief gelbe Nadelchen (aus viel kochendem Wasser), welche bei 222° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Benzol. Von verdünnter Sodaaugung wird die Verbindung leicht aufgenommen. Bemerkenswerth ist, dass die *o*-Aldehydphenoxyessigsäure gegen Hydrazinhydrat wesentlich anders reagiert als die *o*-Aldehydbenzoësäure¹⁾, welche damit Phtalazon, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot NH \\ CH : N \end{array} \right.$ liefert.

¹⁾ Diese Berichte 26, 535, 523.

o-Aldoximphenoxyessigsäureäthylester,

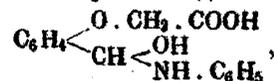
Die Einwirkung von Hydroxylamin in kalter, alkalischer Lösung auf die *o*-Aldehydphenoxyessigsäure ist bereits von Elkan¹⁾ untersucht worden, welcher dabei die zu erwartende Oximsäure erhielt. In der Hoffnung, unter abgeänderten Versuchsbedingungen ein cyclisches Oximanhydrid²⁾ zu erhalten, wurde 1 Theil der Säure mit 0.5 Theilen salzsaurem Hydroxylamin und 15 Theilen 80-gewichtsprocentigem Alkohol zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Das aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser ausgeschiedene und aus wenig Alkohol unkrystallisirte Reactionsproduct bildet farblose Prismen vom Schmp. 80°.

$\text{O}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 59.19, H 5.83.

Gef. » 59.27, » 5.90.

Die Analyse führte also zu den Zahlen für einen Oximäthylester der verwendeten Säure. Dem entsprechend liess sich der Körper durch kurzes Kochen mit verdünnter Kalilauge und Ansäuern der alkalischen Lösung in die *o*-Aldoximphenoxyessigsäure von Elkan überführen.

Dieselbe vereatert sich also schon in 80-procentigem Alkohol bei Gegenwart von etwa 0.8 pCt. Salzsäuregas (aus dem salzsauren Hydroxylamin), ein bemerkenswerthes Verhalten, welches, wie die Bildung des von Rössing aus *o*-Aldehydphenoxyessigsäure und Anilin dargestellten Additionsproductes³⁾,



darauf hinzudeuten scheint, dass hier eigenthümliche, noch nicht näher zu definirende Verhältnisse vorliegen.

Freiburg i. d. Schweiz. I. chem. Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 19, 3051.

²⁾ Vgl. Liebermann, diese Berichte 19, 2923; Allendorff, diese Berichte 24, 2346, 3264.

³⁾ Diese Berichte 17, 2992.

472. A. Bistrzycki und H. Simonis: Notiz über die Condensation von Mandelsäurenitril mit Phenolen.

(Eingegangen am 28. October.)

Die grosse Leichtigkeit, mit der einerseits das Mandelsäurenitril durch Mineralsäuren zur entsprechenden Säure verseift werden kann, und mit welcher andererseits fertige Mandelsäure vermittelst 73-procentiger Schwefelsäure mit Phenolen condensirbar¹⁾ ist, liess erwarten, dass das Nitril unter dem Einfluss des genannten Condensationsmittels in der gleichen Weise wie die Säure selbst reagiren würde.

Bei den daraufhin angestellten Versuchen erwies es sich als zweckmässig, die Reagentien in demselben Molekularverhältnis auf einander wirken zu lassen, welches bei der Condensation von Mandelsäure mit Phenol angewandt worden war. Nur wurde die Menge der Schwefelsäure um je ein Molekül auf ein Molekül des Nitrils vermehrt. — Dem entsprechend wurde ein Gemisch, von 13.3 g käuflichem, schwarzbraunem Mandelsäurenitril, 21.3 g Phenol und 74.2 g (= 45 ccm) 73-procentiger Schwefelsäure bis zum einmaligen Aufkochen (bei 140—145°) erhitzt und das erhaltene Reactionsproduct, eine auf der Säure schwimmende Oelschicht, genau so weiter verarbeitet, wie es von Bistrzycki und Flatau (a. a. O. S. 124) bereits angegeben worden ist. So wurden 8.3—9.3 g, d. h. 39—43 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute an rohem *o*-Oxydiphenyllessigsäurelacton und 3.5 g (= 15 pCt.) an *p*-Oxydiphenyllessigsäure erhalten.

Bei Verwendung von Mandelsäure wurden bisher im Maximum 39 pCt. Lacton und 32 pCt. Säure erzielt. Da das käufliche Nitril halb so billig wie die Säure ist, ist, wie man sieht, die Verwendung des Nitrils vortheilhafter, wenn es sich nur um die Darstellung von grösseren Mengen des Lactons handelt. Zur Gewinnung kleiner Mengen von Lacton empfiehlt sich aber doch die Anwendung von Mandelsäure, da mit ihr die Reaction sicherer zu reinen Producten führt, während, wenn das käufliche Nitril stark verunreinigt ist, die Reinigung des erhaltenen Lactons Schwierigkeiten bereiten kann.

Ist das Nitril ganz rein (hellgelb), so verläuft die Reaction schon beim Erwärmen im Wasserbade. In dieser Form hat sie sich beim *p*-Kresol und besonders beim β -Naphtol bewährt²⁾.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass sowohl das Lacton wie auch die Säure (als Natriumsalz) in Gaben von 3—5 g pro Tag sich

¹⁾ Bistrzycki und Flatau, diese Berichte 28, 989 u. 30, 124.

²⁾ Vergl. die folgende Abhandlung von H. Simonis.

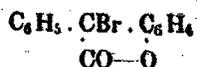
als ohne jede wahrnehmbare Einwirkung auf Hunde erwiesen haben, eine Feststellung, für die wir dem Wirklichen Staatsrath Hrn. Prof. Dr. M. v. Nencki in Petersburg zu bestem Danke verpflichtet sind.

Freiburg i. d. Schweiz, I. chemisches Laboratorium der Universität.

478. Gustav Cramer: Ueber γ -Lactone von Phenolsäuren¹⁾.
(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. April 1897 von Hrn. A. Bistrzycki.)

(Eingegangen am 28. October.)

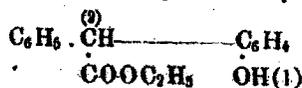
Während die γ -Lactone von aliphatischen wie auch aromatischen Alkoholsäuren sehr eingehend untersucht worden sind, ist über das Verhalten der γ -Lactone von Phenolsäuren sehr wenig bekannt und zwar deshalb, weil letztere Lactone bisher zu schwer zugänglich waren. Diese Schwierigkeit ist nunmehr gehoben, da vor Kurzem Bistrzycki und Flatau²⁾ eine Reihe von Phenolsäure- γ -Lactonen aus Mandelsäure und Phenolen leicht und in beliebigen Mengen darzustellen gelehrt haben. — Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. A. Bistrzycki habe ich mich daher alsbald der Aufgabe unterzogen, das Verhalten dieser Lactone näher zu studiren und es mit dem bekannten von Alkoholsäure- γ -Lactonen zu vergleichen. Daran schlossen sich einige Versuche mit dem bromirten *o*-Oxydiphenyllessigsäurelacton,



dessen Bromatom, wie Bistrzycki und Flatau bereits gezeigt haben, auffallend leicht beweglich, z. B. gegen die Aethoxygruppe austauschbar, ist. Es sollte versucht werden, das Brom durch noch andere Radicale zu ersetzen.

I. Derivate des o-Oxydiphenyllessigsäurelactons.

o-Oxydiphenyllessigsäureäthylester,

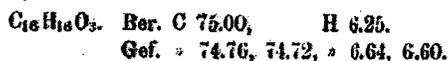


Sättigt man eine absolut-alkoholische Lösung von *o*-Oxydiphenyllessigsäurelacton unter starkem Abkühlen mit trockenem Salzsäuregas und dampft dann, nach einigem Stehen der Lösung, den grössten Theil des Alkohols ab, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser der *o*-Oxydiphenyllessigsäureäthylester krystallinisch ab. Aus Benzol-Ligroin

¹⁾ Vergl. G. Cramer, Inaug.-Dissert. Freiburg i. d. Schweiz, 1897.

²⁾ Diese Berichte 28, 989 und 30, 124. Siehe auch die folgende Abhandlung von H. Simonis.

umkrystallisiert, bildet er sternförmig gruppierte Prismen vom Schmp. 104—106°, die in Alkohol sehr leicht löslich sind. In verdünnter Sodälösung ist die Verbindung unlöslich. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge wird sie zum Kaliumsalz der *o*-Oxydiphenyllessigsäure¹⁾ verseift, welche auf Zusatz von Salzsäure sich ausscheidet.



γ -Lactone von Alkoholsäuren werden durch alkoholische Salzsäure zumeist in die Ester der entsprechenden chlor-substituirten Säuren verwandelt, z. B. Isocapro lacton in γ -Chlorisocaproensäure²⁾.



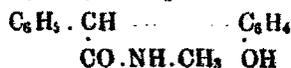
Ebenso leicht, wie der Ring aliphatischer Lactone³⁾, wird der von Phenolsäure-Lactonen durch Ammoniak, ferner auch durch Amine aufgespalten.

2 g *o*-Oxydiphenyllessigsäurelacton wurden mit 30 ccm einer kalt gesättigten, wässrigen Ammoniaklösung im Eisobrank unter häufigem Schütteln etwa 3 Tage stehen gelassen. Das anfänglich schwere Pulver ging dabei in einen flockigen Niederschlag über, der aus Alkohol bei Zusatz von etwas warmem Wasser in feinen Nadeln vom Schmp. 161—162° krystallisierte. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in heissem Benzol und in siedendem Wasser. Ausbeute 88 pCt. der theoretisch möglichen.



Beim Erhitzen auf 180° spaltet die Substanz das addirte Ammoniak quantitativ wieder ab, unter Rückbildung des Lactons: Gefunden 7.14 pCt. statt 7.49 pCt. Ammoniak. Dieselbe Ammoniak-Abspaltung erfolgt auch durch kalte, verdünnte Salzsäure.

o-Oxydiphenyllessigsäuremethyramid.



1.4 g *o*-Oxydiphenyllessigsäurelacton wurden mit 20 g einer 33-procentigen Methylaminlösung auf dieselbe Weise behandelt, wie es für die Darstellung des obigen Amids angegeben worden ist. Der erhaltene neue Körper, welcher aus mässig warmem Alkohol auf Zusatz von wenig Wasser in kleinen Nadeln vom Schmp. 180—182° auskrystallisierte, war löslich in heissem Benzol, unlöslich in Ligroin. Salzsäure liess ihn ungelöst, Natronlauge nahm ihn dagegen schon in

¹⁾ Diese Berichte 28, 390.

²⁾ Bredt, diese Berichte 19, 514.

³⁾ Fittig Ann. d. Chem. 256, 147.

der Kälte auf. Aus dieser Lösung wurde er durch Salzsäure unverändert wieder abgeschieden.

$C_{15}H_{11}NO_2$. Ber. C 74.69, H 6.22, N 5.80.

Gef. » 74.49, » 6.45, » 5.91.

α -Oxydiphenyllessigsäureanilid, $C_6H_5 \cdot CH \text{---} C_6H_5$
CO.NH.C₆H₅ OH

2 g α -Oxydiphenyllessigsäurelacton wurden mit überschüssigem Anilin kurze Zeit gekocht, dann abgekühlt und mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt. Die wässrige Lösung wurde abgosses und der ölige Rückstand stark abgekühlt, wobei er erstarrte. Die so erhaltene feste Masse krystallisierte aus wässrigem Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen vom Schmp. 143—146°, die in Alkohol, heissem Benzol und heissem Eisessig leicht löslich, in Aether fast unlöslich sind. Im Verhalten gleicht dieses Anilid der vorigen Verbindung.

$C_{20}H_{17}NO_2$. Ber. C 79.20, H 5.61.

Gef. » 79.15, » 5.73.

α -Oxydiphenylaminoessigsäureamid, $C_6H_5 \cdot C(NH_2) \text{---} C_6H_5$
CO.NH₂ OH

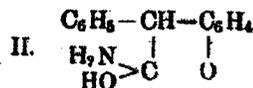
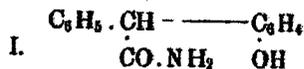
Weitere Versuche zur Aufspaltung des Lactonringes durch Ammoniak wurden beim α -Oxydiphenylbromessigsäurelacton angestellt, um hierbei zugleich noch das Bromatom durch die Aminogruppe zu ersetzen. Das gelang in der That sehr leicht durch längeres Schütteln des Bromlactons (im Mauil'schen Apparat) mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak. Das so erhaltene α -Oxydiphenylaminoessigsäureamid schmilzt, aus Benzol krystallisiert, bei 150—151° unter Zersetzung. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwerer und erst beim Erwärmen in Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Erst bei der Siedetemperatur löst es sich in verdünnter Sodalösung, dagegen schon in der Kälte in verdünnter Salzsäure.

$C_{14}H_{11}N_2O_2$. Ber. C 69.41, H 5.78, N 11.57.

Gef. » 69.47, » 6.06, » 11.37.

Das addirte Ammoniak wurde auch hier wieder quantitativ abgespalten: Gef. 7.01 statt 7.02 pCt. NH₃.

Ueber die Constitution der Additionsproducte von Ammoniak an Lactone bestehen zwei Anschauungen: Fittig¹⁾ betrachtet sie als Oxyssäureamide (I), während Anschütz²⁾ sie als nach der Formel (II) constituirt auffasst:

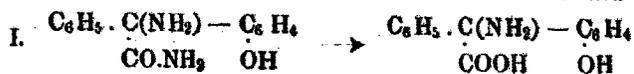


¹⁾ Ann. d. Chem. 256, 147.

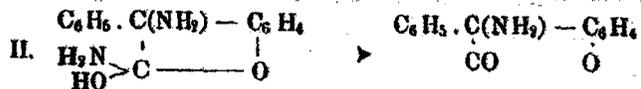
²⁾ Ann. d. Chem. 259, 143.

Eine experimentelle Entscheidung zwischen beiden Formeln war nicht herbeizuführen wegen der Unbeständigkeit der bisher bekannten Additionsproducte, welche bei den in Frage kommenden Reactionen sofort Ammoniak abspalteten und das Ausgangslacton zurückbildeten.

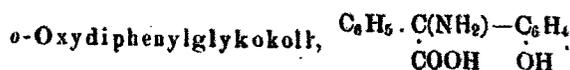
Es ist nun gelungen, das eben beschriebene Ammoniak-Additionsproduct durch Kochen mit Salzsäure zur zugehörigen Oxysäure zu verseifen und damit die Formel I für ersteres sicher zu stellen:



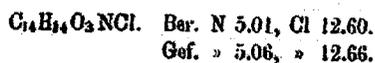
Wäre es, entsprechend der Anschauung von Anschütz, nach Formel II constituirt, so wäre die Bildung eines Lactons zu erwarten gewesen:



Wenn dieser Befund die Amidformel auch nicht für alle Ammoniak-Additionsproducte von Lactonen streng beweist, so macht er sie doch jedenfalls wahrscheinlicher, als die andere mögliche Formel (von Anschütz).



Kocht man *o*-Oxydiphenylaminoessigsäureamid mit 25-procentiger Salzsäure, so scheidet sich aus der anfänglich klaren Lösung bald ein krystallinisches, salzsaures Salz aus, das zur Reinigung in Wasser gelöst und durch Zusatz von rauchender Salzsäure wieder ausgefällt wird.



Gef. » 5.06, » 12.66.

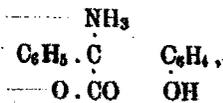
Nach den Analysen, der Entstehungsweise und der Ueberführbarkeit der Verbindung in die zugehörige Aminosäure ist nicht zu bezweifeln, dass hier das salzsaure Salz des *o*-Oxydiphenylglykokolls, $\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}) - \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{COOH} & \text{OH} & \end{array}$, vorliegt. Es schmilzt, nach vorherigem Erweichen, unter Braunfärbung bei 275–278°. Das Salz verliert seine Salzsäure schon beim Liegen im Exsiccator.

Um aus dem Salze zur freien Aminosäure zu gelangen, wurde es mit etwas Wasser und der entsprechenden Menge Soda geschüttelt, wobei sich die gewünschte Aminosäure in weissen Flocken ausschied. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in heissem Wasser und fast unlöslich in heissem Benzol. In verdünnter Salzsäure und in kalter, verdünnter Sodalösung löst sie sich leicht. Aus Alkohol krystallisirt sie in sehr hygroskopischen Nadeln vom Schmp. 210–215°.

aber nur in geringer Menge, weshalb zur zweiten Analyse die Substanz nicht umkrystallisirt, sondern nur mit Wasser ausgewaschen wurde.

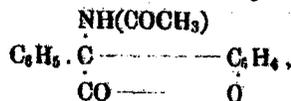
$C_{14}H_{13}NO_3$. Ber. C 69.13, H 5.85.
Gef. » 68.66, 68.71, » 5.81, 5.72.

Man kann diese Aminosäure — wie das Glykokoll (Erlenmeyer¹⁾) — als ein inneres Salz,



betrachten.

o-Oxydiphenylacetaminoessigsäurelacton,



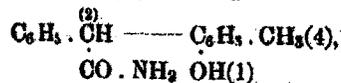
dargestellt durch Kochen von *o*-Oxydiphenylglykokollchlorhydrat mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat. Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 225—228°, löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Benzol, verdünnter Salzsäure und heisser, verdünnter Sodalösung; wird durch kochende Kalilauge gelöst.

$C_{16}H_{15}O_3N$. Ber. N 5.24. Gef. N 5.19.

II. Derivate des Phenyl-*p*-kresylessigsäurelactons.

Die bisher erhaltenen Resultate wurden durch Uebertragung der Versuche auf das Phenyl-*p*-kresylessigsäurelacton²⁾ controllirt.

Phenyl-*p*-kresylessigsäureamid,

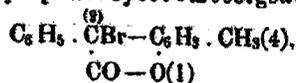


wurde auf ganz analoge Weise dargestellt, wie das *o*-Oxydiphenyl-essigsäureamid, dem es im Verhalten und in den Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnelt. Glänzende, sternförmig gruppirte Prismen vom Schmp. 139—140° (aus verdünntem Alkohol). Bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf das Amid wird das Lacton zurückgebildet.

$C_{15}H_{15}NO_2$. Ber. C 74.69, H 6.22, N 5.80.
Gef. » 74.67, » 6.38, » 6.09.

¹⁾ Ann. d. Chem. 176, 349.

²⁾ Bistrzycki und Flatau, diese Berichte 28, 990.

Das Phenyl-*p*-kresylbromessigsäurelacton,

wurde auf die von Bistrzycki und Flatau¹⁾ beschriebene Weise dargestellt und in so gut ausgebildeten Krystallen erhalten, dass dieselben kristallographisch gemessen werden konnten.

Die Krystalle sind monoklin. Ihr äusserer Habitus ist tafelförmig nach {100}.

Beobachtete Formen: {100} ∞ P ∞, {110} ∞ P, {111} - P, {011} P ∞, {102} 1/2 P ∞.

Gemessene Winkel:

(011) : (011)	= 128° 37', 129° 4', 129° 7'
(011) : (100)	= 87° 59 1/2', 88° 11'
(110) : (110)	= 56° 42', 57° 18' (Mittel 57° 0')
(111) : (110)	= 22° 3', 22° 3', 22° 13'
(111) : (111)	= 72° 3', 73° 4', 73° 39', 75° 37'
(111) : (011)	= 25° 23 1/2'
(100) : (102)	= 63° 5', 63° 16 1/2', 63° 33 1/2'
(111) : (100)	= 62° 32', 62° 36 1/2'.

Als relativ beste Fundamentalwinkel (resp. Mittelwerthe) wurden gewählt:

(011) : (100)	= 88° 11'
(011) : (011)	= 129° 4'
(110) : (110)	= 57° 0'.

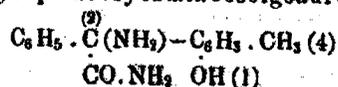
Daraus berechnet sich das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1.8482 : 1 : 2.1060; \beta = 85^\circ 13'.$$

Aus diesem Axenverhältniss wurden dann berechnet:

(111) : (111)	= 73° 52'
(111) : (100)	= 62° 14'
(111) : (110)	= 22° 22'
(100) : (102)	= 64° 0'.

Zwillingsbildung nach (100) ist häufig. Auf dem Orthopinakoid beobachtet man Auslöschung nach den Kanten (100):(110), auf Schlifren nach dem Klinopinakoid schiefe Auslöschung, und zwar bildet die eine Auslöschungsrichtung mit der Verticalaxe *c* im spitzen Winkel β einen Winkel von 14° 30'.

Phenyl-*p*-kresylaminoessigsäureamid,

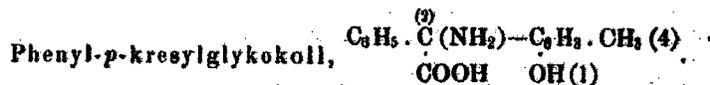
wurde analog dem *o*-Oxydiphenylaminoessigsäureamid aus dem obigen Bromlacton erhalten und bildet glänzende Krystalle, welche bei

¹⁾ Diese Berichte 30, 130. Da die l. c. angegebene Brombestimmung kein ganz befriedigendes Resultat geliefert hatte, wurde noch eine Analyse ausgeführt:

$$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}. \text{Ber. Br } 26.40. \text{Gef. Br } 26.31.$$

146—148° schmelzen und letzterem Amid in den Löslichkeitsverhältnissen gleichen. Die Ausbeute betrug nur etwa 30 pCt. der theoretisch möglichen.

$C_{15}H_{16}N_2O_2$. Ber. N 10.94. Gef. N 11.25.



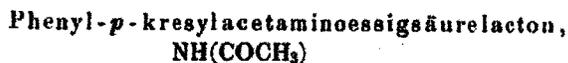
Das salzsaure Salz dieser Verbindung scheidet sich nach dem Kochen des Phenyl-*p*-kresylaminoessigsäureamids mit Salzsäure erst nach längerem Stehen der Lösung in der Kälte aus. Die Salzsäure spaltet sich schon bei einigem Liegen des Salzes im Exsiccator ab, weshalb der Körper zur Analyse nur kurze Zeit auf Fließpapier getrocknet werden darf.

$C_{15}H_{16}NO_2Cl$. Ber. Cl 12.68. Gef. Cl 12.44.

Beim Kochen des Salzes mit Wasser erhält man die zugehörige freie Aminosäure, welche bis zum Verschwinden der Salzsäure-reaction mit Wasser ausgewaschen wurde. Da sie sich in fast allen Lösungsmitteln (ausser in verdünnter Salzsäure und in Sodalösung) als schwer oder garnicht löslich erwies, so wurde darauf verzichtet, sie durch Umkrystallisiren zu reinigen. Schmp. 190—192°.

$C_{15}H_{15}NO_2$. Ber. C 70.03, H 5.84, N 5.45.

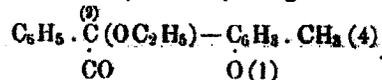
Gef. » 69.90, » 6.27, » 5.67.



entsteht durch Kochen des Phenyl-*p*-kresylglykokolls mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Glänzende Nadeln vom Schmp. 214—216° (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, heissem Wasser und Benzol.

$C_{17}H_{15}NO_3$. Ber. C 72.59, H 5.33.

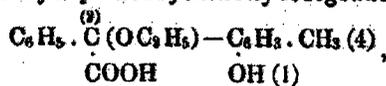
Gef. » 72.30, » 5.64.



5 g Phenyl-*p*-kresylbromessigsäurelacton wurden mit 15 g 60-(gewichts-)procentigem Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Aus der erkalteten Lösung krystallisirten glänzende Prismen, welche nach 2-maligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein weiss waren und bei 122° schmolzen. Die Ausbeute betrug 70 pCt. der theoretischen Menge.

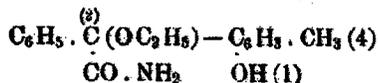
$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.12, H 5.97.

Gef. » 75.90, » 6.43.

Phenyl-*p*-kresyläthoxyessigsäure,

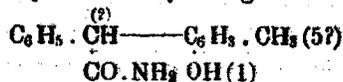
wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali aus ihrem Lacton als Kaliumsalz erhalten und mit Salzsäure frei gemacht. Die noch harzige Säure wurde in Sodalösung gelöst und die Lösung zunächst mit Essigsäure schwach angesäuert, wodurch die harzigen Verunreinigungen ausgefällt wurden. Nachdem diese abfiltrirt waren, wurde durch Zusatz von Salzsäure die Aethoxysäure abgeschieden. Aus Benzol-Ligroin krystallisirt sie in feinen Nadeln, welche zwischen 131—134° schmelzen.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_4$. Ber. C 69.17, H 6.78.
Gef. » 68.83, » 7.11.

Phenyl-*p*-kresyläthoxyessigsäureamid,

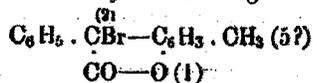
wurde analog den bereits besprochenen Amiden durch Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf Phenyl-*p*-kresyläthoxyessigsäurelacton erhalten. Aus Alkohol krystallisirte der Körper erst nach starkem Eindampfen der Lösung in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 103—105°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$. Ber. N 4.91. Gef. N 4.57.

III. Derivate des Phenyl-*m*-kresylessigsäurelactons¹⁾.Phenyl-*m*-kresylessigsäureamid,

Darstellung analog dem isomeren *p*-Kresylderivat. Glänzende Prismen vom Schmp. 163—166° (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, weniger in heissem Benzol.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Ber. N 5.80. Gef. N 5.85.

Phenyl-*m*-kresylbromessigsäurelacton,

wurde aus dem Phenyl-*m*-kresylessigsäurelacton, in derselben Art wie das *o*-Oxydiphenylbromessigsäurelacton²⁾, in guter Ausbeute erhalten.

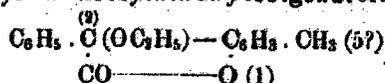
¹⁾ Bistrzycki und Flatau, diese Berichte 30, 130.

²⁾ Diese Berichte 30, 127.

Löslich in kaltem Benzol und absolutem Alkohol, unlöslich in kaltem Ligroin. Hellgelbe, glänzende Tafeln vom Schmp. 96—97° (aus Benzol).

$C_{15}H_{11}BrO_3$. Ber. Br 26.46. Gef. Br 26.52.

Phenyl-*m*-kresyläthoxyessigsäurelacton,



In derselben Weise dargestellt, wie das Phenyl-*p*-kresyläthoxyessigsäurelacton, jedoch unter Verwendung von 93-procentigem Alkohol. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden bromfreie, glänzende Prismen erhalten, welche zwischen 91 und 93° schmolzen. Die Substanz erwies sich als so schwer verbrennbar, dass die Anwendung von Bleichromat, gemischt mit Kaliumbichromat, nothwendig wurde.

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76.12, H 5.97.

Gef. » 75.69, » 6.23.

Freiburg i. d. Schweiz. I. chem. Universitäts-Laboratorium.

474. H. Simonis: Die Condensation von Mandelsäure mit β -Naphthol, Resorcin und Orcin¹⁾.

(Theilweise vortragen in der Sitzung vom 12. April 1897

von Hrn. Bistrzycki; eingegangen am 28. October.)

Bistrzycki und Flatau²⁾, Cramer³⁾ und v. Tymieniecki⁴⁾ haben die Condensation von Mandelsäure mit einwerthigen Phenolen der Benzolreihe eingehend untersucht. Das Reactionsproduct aus Mandelsäure und β -Naphthol, das Phenyl- β -oxynaphthylessigsäurelacton, $C_6H_5 \cdot CH \cdot C_{10}H_6$



ist von Bistrzycki und Flatau zwar dargestellt, jedoch nicht näher studirt worden. — Von zweiwerthigen Phenolen haben die eben Genannten nur das Hydrochinon mit Mandelsäure erfolgreich condensirt, während es ihnen nicht gelang, aus dem öligen Reactionsproduct von Resorcin und Mandelsäure krystallisirte Verbindungen zu erhalten.

Ich habe daher auf Vorschlag des Hrn. Prof. Dr. A. Bistrzycki sowohl die genauere Untersuchung des Phenyl- β -oxynaphthylessigsäure-

¹⁾ Vergl. Hugo Simonis, Ueber einige Mono- und Dioxydialphylessigsäurelactone. Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1897.

²⁾ Diese Berichte 28, 989 und 30, 124.

³⁾ Siehe die vorhergehende Abhandlung.

⁴⁾ Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1893.

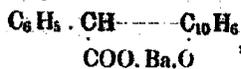
lactons, als auch ein erneutes Studium der Reaction zwischen Resorcin und Mandelsäure unternommen.

I. Mandelsäure und β -Naphthol.

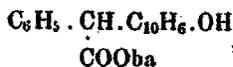
Bei der Darstellung des Phenyl- β -oxynaphtylelessigsäurelactons erwies es sich als vortheilhaft, statt der Mandelsäure selbst ihr Nitril zu verwenden (vergl. die Abhandlung von Bistrzycki und Simonis auf S. 2812).

10 g Benzaldehydyanhydrin, 15 g β -Naphthol und 50 g 73-procentige Schwefelsäure werden 20 Minuten in einem siedenden Wasserbade erhitzt und dann unter häufigem Umschütteln noch 2 Stunden auf dem Wasserbade stehen gelassen. Das ölige Rohproduct wird beim Erkalten und nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser fest. Uebergiesst man es nach dem Abtropfen des Wassers mit etwa 50 ccm Eisessig, so gehen nach einiger Zeit alle Verunreinigungen in Lösung, und das Lacton bleibt fast rein zurück. Es wird aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Ausbeute 30 pCt. der theoretischen Menge. Schmelzpunkt des aus Aether nochmals umkrystallisirten Lactons 186°. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, geben Spuren des Lactons, sowie fast alle seine Derivate, eine intensiv blaue Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. In Aetzalkalilaugen ist das Lacton leicht löslich, in Carbonatlösungen erst bei längerem Kochen und zwar zu Salzen der Phenylloxynaphtylelessigsäure, welche, durch Zusatz von Mineralsäuren freigemacht, sogleich das Lacton zurückbildet. Die später beschriebenen Derivate des Lactons zeigen ein gleiches Verhalten.

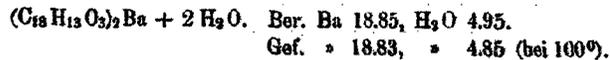
Baryumsalze. Kocht man Phenylloxynaphtylelessigsäurelacton einige Stunden mit Barytwasser, so löst es sich zum Theil unter Bildung des basischen Baryumsalzes von der Formel:



theils setzt es sich zu dem schwer löslichen neutralen Salze,



um. Letzteres kann aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt werden und bildet dann lange, fadenartige Nadeln, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten:



Das lösliche, basische Salz krystallisirt in kleinen, wasserhellen Prismen mit 3 Mol. Wasser, von denen es zwei beim Erhitzen auf 125° verliert.

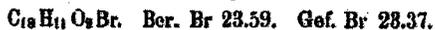


Andere Methoden zur Aufspaltung des Lactonringes, wie die Esterifizierung, die Einwirkung von Ammoniak¹⁾, führten nicht zum Ziel. Dagegen reagiert das Lacton, wenn auch äusserst träge, gegen Brom.

Phenyl- β -oxynaphtylbromessigsäurelacton,



Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man in eine unter Rückfluss siedende Benzollösung des Lactons im Verlauf von mehreren Stunden etwas mehr, als die äquimolekulare Menge Brom mittels eines capillaren Hebers eintropfen. Wird dann das Benzol bis auf einen kleinen Rest abdestillirt und das drei- bis vierfache Volumen Aether hinzugefügt, so krystallisirt die Bromverbindung in schönen, gelben Krystallen (s. u.) vom Schmp. 121° aus. Ausbeute sehr gut.



Die Verbindung ist in fast allen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, löslich, scheidet sich jedoch unverändert nur aus der ätherischen Lösung wieder aus. Hierbei erhält man bei vorsichtigem Verfahren grosse, gut ausgebildete, grünlich-gelbe Krystalle, die mir die krystallographische Untersuchung ermöglichten:

System: monoklin. Auftretende Formen:

$$\begin{aligned} -P &= \{111\}; +P = \{\bar{1}\bar{1}1\}; \\ \infty P &= \{110\}; \text{ oft } \infty P \infty = \{010\}. \end{aligned}$$

Gemessen wurden die Kanten:

$$\begin{aligned} -P : -P &= (111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 131^\circ 56' 2) \\ +P : +P &= (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}1) = 131^\circ 12' \\ -P : +P &= (111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 142^\circ 54' \end{aligned}$$

Hieraus wurde berechnet:

$$\begin{aligned} a : b : c &= 1.2894 : 1 : 0.480, \\ \beta &= 91^\circ 30'. \end{aligned}$$

Ferner wurde berechnet:

	Gemessen im Mittel
(111) : (110) zu	121° 56'
(111) : (110)	121° 50'
($\bar{1}\bar{1}1$) : ($\bar{1}\bar{1}0$) »	120° 43'
(110) : ($\bar{1}\bar{1}0$) »	120° 43'
(110) : (110) »	75° 37'
(111) : ($\bar{1}\bar{1}1$) »	75° 38'
(111) : ($\bar{1}\bar{1}1$) »	117° 28'
(110) : (010) »	117° 27'
(110) : (010) »	142° 10'
(110) : (010) »	142° 10'

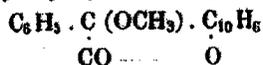
¹⁾ G. Crauer, a. a. O.

²⁾ Es wurden 8 Krystalle durchgemessen. Die Zahlen sind im Mittel angegeben.

Die eine Auslöschungsrichtung bildet auf (110) und (110) mit der Combinationskante von ∞P und $-P$ nach vorn oben einen Winkel von $14^{\circ} 1'$.

Die Stellung des Bromatoms im Phenylloxynaphtylbromessigsäurelacton ergibt sich aus seiner Leichtbeweglichkeit¹⁾. Es gelang allerdings nicht, das Brom beim Behandeln der Verbindung mit Ammoniak durch die Aminogruppe zu substituieren²⁾, jedoch reagirt das bromirte Lacton mit Leichtigkeit gegen Alkohole und Phenole unter Austausch des Broms gegen die entsprechende Alkoxygruppe (RO—). Die entstehenden Verbindungen sind ihrer Muttersubstanz im Verhalten sehr ähnlich.

Phenyl- β -oxynaphtylmethoxyessigsäurelacton,



entsteht durch Kochen der eben beschriebenen Bromverbindung mit Methylalkohol, dem einige Tropfen Wasser zugesetzt sind. Beim Erkalten setzt sich ein Krystallgemisch von verschiedenen Substanzen ab, aus dem man die gesuchte Verbindung, die in charakteristischen, gelben Prismen krystallisirt, entweder mechanisch herauslesen, oder durch mehrfaches fractionirtes Krystallisiren aus Methylalkohol, wenn auch nur schwierig, isoliren kann.

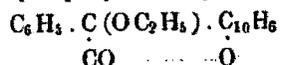
0.1886 g Subst.: 0.5424 g CO_2 , 0.0835 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 78.62, H 4.83.

Gef. » 78.44, » 4.91.

Die reine Verbindung schmilzt bei 136° . Sie ist, ausser in Wasser, in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Ausbeute ziemlich gut.

Phenyl- β -oxynaphtyläthoxyessigsäurelacton,



Auch bei der Verwendung von Aethylalkohol gelang es nicht, sofort einen einheitlichen Körper zu erhalten, wie auch immer die Versuchsbedingungen abgeändert wurden. Die isolirte Aethoxyverbindung ist fast farblos und schmilzt bei 145° . Nebenbei entstehen in geringerer Menge noch zwei tief gelbe Substanzen vom Schmp. 187° bzw. 223° , deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte. Diese färben concentrirte Schwefelsäure nicht blau, sondern roth, wodurch sie neben der Aethoxyverbindung erkannt werden können. Letztere gab folgende analytische Daten:

¹⁾ Vergl. Bistrzycki und Flatau, diese Berichte 30, 128.

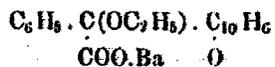
²⁾ Vergl. G. Cramer, a. a. O.

0.2240 g Sbst.: 0.6464 g CO₂, 0.1071 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₃. Ber. C 78.95, H 5.26.

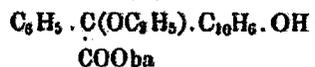
Gef. » 78.70, » 5.31.

Baryumsalze. Kocht man das Phenylloxynaphthyläthoxyessigsäurelacton mit überschüssigem Barytwasser, so entsteht das basische Salz der zugehörigen Säure:



C₃₀H₁₆O₄Ba. Ber. Ba 29.9. Gef. Ba 29.7.

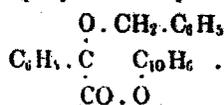
Bei Verwendung der semimolekularen Menge Baryt oder durch Behandeln des basischen Salzes mit verdünnter Salzsäure entsteht das neutrale Salz:



(C₂₀H₁₇O₂)₂Ba. Ber. Ba 17.7. Gef. Ba 18.06.

Beide Salze sind in Wasser so gut wie unlöslich und sind frei von Krystallwasser.

Phenyl-*p*-oxynaphthylbenzoxyessigsäurelacton,



Auch aromatische Alkohole reagiren gegenüber dem Bromatom des Bromlactons wie die aliphatischen, was durch Kochen mit Benzylalkohol (dem einige Tropfen Wasser zugesetzt waren), festgestellt wurde. Beim Erkalten scheiden sich in diesem Falle einheitliche, farblose Krystalle ab, die, aus Aether-Alkohol umkrystallisirt, bei 181° schmelzen.

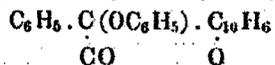
0.1940 g Sbst.: 0.5803 g CO₂, 0.0890 g H₂O.

C₂₅H₁₈O₃. Ber. C 81.97, H 4.92.

Gef. » 81.58, » 5.10.

Die Ausbeute betrug 75 pCt. der theoretischen.

Phenyl-*p*-oxynaphthylphenoxyessigsäurelacton,



entsteht durch vorsichtiges Erhitzen eines Gemisches von fein gepulvertem Phenylloxynaphthylbromessigsäurelacton mit der äquimolekularen Menge Phenol. (Mit überschüssigem Phenol entsteht als Nebenproduct der Phenylester dieser Phenoxyverbindung.)

Aus siedendem Benzol umkrystallisirt, schmilzt die Substanz bei 160°. Schwer löslich in heissem Benzol, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

0.2008 g Sbst.: 0.6012 g CO₂, 0.0850 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₃. Ber. C 81.82, H 4.55.

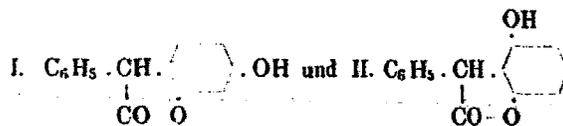
Gef. » 81.66, » 4.70.

II. Mandelsäure und Resorcin.

10 g Mandelsäure wurden mit 14 g Resorcin und 40 g 73-procentiger Schwefelsäure auf einem Drahtnetze bis zur beginnenden Trübung erhitzt und das noch heisse Gemisch nach kurzer Zeit langsam in kaltes Wasser gegossen. Hierbei erstarrt das Rohproduct und kann abfiltrirt werden. Uebergiesst man es nun in einem Kölbchen mit etwa 50 cem Eisessig, so kann man nach einigen Tagen eine Substanz abfiltriren, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 183° schmilzt. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser zur Eisessiglösung scheidet sich nach mehreren Tagen ein Gemisch von hauptsächlich zwei Substanzen aus, welche durch fractionirtes Krystallisiren aus verdünntem Alkohol getrennt werden können; die Eine ist mit der obigen Substanz (Schmp. 183°) identisch, die Andere schmilzt bei 125°. Beide Verbindungen besitzen Lactoncharakter und erweisen sich bei der Analyse als nach der Formel des Phenylresorcylessigsäurelactons (C₁₄H₁₀O₃) zusammengesetzt. Zur Unterscheidung sei im Folgenden die bei 125° schmelzende Verbindung als Isolacton bezeichnet.

Beide Lactone lassen sich leider in nur geringer Ausbeute isoliren (im Ganzen bis zu 15 pCt. der theoretischen).

Wenn, wie zu erwarten, die Condensation von Mandelsäure mit Resorcin analog der mit Phenol verlaufen war, so war die Bildung zweier isomerer Phenylresorcylessigsäurelactone theoretisch leicht erklärlich. Sie mussten die Formeln



besitzen.

Mit Rücksicht darauf, dass sich im Allgemeinen 1.2.3-Substitutionsproducte (wie II) nicht leicht bilden¹⁾, bin ich geneigt, dem in weit geringerer Menge entstehenden Isolacton die Formel II, also dem Lacton vom Schmp. 183° die Formel I zuzuschreiben.

¹⁾ J. Flatau, Berner Inaug.-Dissert. 1896, S. 43. Vergl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch, II, 404.

Das Phenylresorcylessigsäurelacton vom Schmp. 183° ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol etwas schwerer löslich. Von Ammoniak wird es sofort, von Sodalösung erst beim Kochen gelöst. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich (gleich dem Isolacton) mit schön rother Farbe.

0.2559 g Sbst.: 0.6980 g CO₂, 0.1070 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₃. Ber. C 74.34, H 4.42.

Gef. » 74.39, » 4.65.

Die prachtvolle Krystallisation dieses Lactons bestimmte mich dazu, es einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen:

Die wasserhellen Krystalle gehören dem triklinen System an und besitzen durch das Vorherrschen des Brachypinakoids den Habitus rhombischer Tafeln. Beobachtete Formen:

$$\infty P' = \{110\} \text{ und } \infty', P = \{1\bar{1}0\}$$

$$\infty \check{P} \infty = \{010\}; P = \{11\bar{1}\}; OP = \{001\}; \text{ oft auch } m \check{P} \infty = \{0kl\}.$$

Die Auslöschungsrichtungen liegen auf $\infty \check{P} \infty$ schief gegen die Prismenkante.

Als Fundamentalwinkel wurden gemessen:

$$\infty', P : \infty P' = (110) : (110) = 117^{\circ} 59'$$

$$\infty', P : OP = (110) : (001) = 117^{\circ} 7'$$

$$OP : \infty P' = (001) : (110) = 104^{\circ} 30'$$

$$\infty P' : \infty \check{P} \infty = (110) : (010) = 131^{\circ} 2'$$

$$, P : OP = (111) : (001) = 113^{\circ} 34'.$$

Hieraus berechnet:

Gemessen:

$$OP : \infty \check{P} \infty = 82^{\circ} 42' \dots \dots \dots 82^{\circ} 51'$$

$$\infty \check{P} \infty : \infty', P = 111^{\circ} 6' \dots \dots \dots 110^{\circ} 59'$$

$$, P : \infty', P = 128^{\circ} 38' \dots \dots \dots 128^{\circ} 53'.$$

Ferner wurden berechnet:

Die Axenwinkel:

Die Flächenwinkel der Axenebenen

$$\alpha = 75^{\circ} 42'$$

$$A = 88^{\circ} 57'$$

$$\beta = 116^{\circ} 19'$$

$$B = 107^{\circ} 35'$$

$$\gamma = 108^{\circ} 16'$$

$$C = 109^{\circ} 35'$$

$$a : b : c = 0.6007 : 1 : 0.7010.$$

Das Isophenylresorcylessigsäurelacton, Schmp. 125°, besitzt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie sein Isomeres.

0.1503 g Sbst.: 0.4101 g CO₂, 0.0631 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₃. Ber. C 74.34, H 4.42.

Gef. » 74.41, » 4.66.

Auch die Krystalle des Isolactons habe ich gemessen:

System: rhombisch; auftretende Formen:

$$\infty \check{P} \infty = \{100\}, \check{P} \infty = \{101\}$$

$$\infty \check{P} \infty = \{010\}, \check{P} \infty = \{011\}.$$

Gemessen wurden die Kanten:

$$(101) : (10\bar{1}) = 82^{\circ} 25'$$

$$(101) : (101) = 97^{\circ} 35'$$

$$(011) : (0\bar{1}\bar{1}) = 103^{\circ} 45'$$

$$(011) : (01\bar{1}) = 76^{\circ} 15'$$

Hieraus berechnet:

$$(101) : (011) = 53^{\circ} 43'$$

Gemessen:

$$53^{\circ} 45' \text{ u. } 38'$$

$$a : b : c = 0.895 : 1 : 0.784.$$

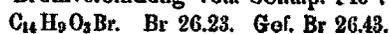
Spaltbar nach $\infty \bar{P} \infty$. Die Auslöschungsrichtungen auf dem Makropinakoid erwiesen sich als gerade, d. h. den Kanten $\infty \bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ parallel.

Bemerkenswerth ist der grosse Einfluss, den die Verschiedenheit im chemischen Bau der beiden isomeren Lactone auf den krystallographischen Habitus derselben ausübt.

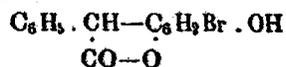
Die den Lactonen entsprechenden Oxysäuren darzustellen, gelang nicht. Die Salze der Letzteren sind meist rothe, amorphe Pulver.

Beide Lactone lassen sich leicht bromiren. So wurden erhalten:

1. Monobrom-phenylresorcylessigsäurelactone, $C_{14}H_9O_3Br$, bei Einwirkung von equimolekularen Mengen Brom auf die in Benzol gelösten Lactone. Das Lacton vom Schmp. 183° liefert eine Bromverbindung vom Schmp. 145° .

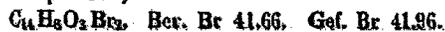


Das Brom ist nicht, z. B. gegen die (C_2H_5O) -Gruppe, austauschbar und ist dem zu Folge in einen Benzolkern und zwar wahrscheinlich in den Resorcyrest getreten, analog den von v. Tymieniecki¹⁾ gemachten Beobachtungen. Die Constitutionsformel ist also dann

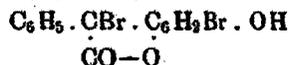


Das Isolacton liefert eine Monobromverbindung vom Schmp. 142° , welche in ihren Eigenschaften der isomeren Verbindung gleicht.

2. Ein Dibrom-phenylresorcylessigsäurelacton, $C_{14}H_8O_3Br_2$, entsteht beim Eintragen der bimolekularen Menge Brom in eine schwach erwärmte Benzollösung von Phenylresorcylessigsäurelacton (vom Schmp. 183°).



Da die Verbindung durch Wasser, Alkohol u. s. w. überaus leicht zersetzt wird, so lässt sich vermuthen, dass das zweite Bromatom in die Methingruppe eingetreten ist und die Verbindung die Constitutionsformel



besitzt.

¹⁾ Inaug.-Diss., Freiburg (Schweiz) 1898.

III. Mandelsäure und Orcin.

5 g Mandelsäure wurden mit 6.8 g krystallisiertem Orcin und 24 g 73-procentiger Schwefelsäure in der beim Resorcin angegebenen Weise condensirt. Löst man das Rohproduct in ganz wenig heissem Alkohol, so fällt es nach einigen Tagen entweder gleich krystallisirt oder zuerst in Form eines Oeles aus, das dann später erstarrt. Dieses Product ist (wie beim Resorcin) nicht einheitlich, kann aber durch mehrfaches fractionirtes Krystallisiren aus heissem Benzol in zwei Verbindungen vom Schmp. 155° bzw. 172° geschieden werden. Beide besitzen die Zusammensetzung eines Phenylorcylessigsäurelactons. Auch hier sei zu ihrer Unterscheidung die in geringerer Menge entstehende Verbindung vom Schmp. 172° als Isolacton bezeichnet.

Phenylorcylessigsäurelacton, Schmp. 155°, kommt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Benzol in grossen, farblosen oder bräunlichen Prismen heraus. Unlöslich in Wasser und Ligroin.

0.1805 g Sbst.: 0.4952 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₃. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. » 74.82, » 5.22.

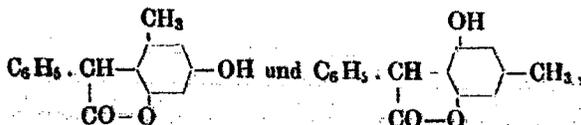
Das Isophenylorcylessigsäurelacton (Schmp. 172°) ähneln in seinen physikalischen Eigenschaften dem Isomeren.

0.1887 g Sbst.: 0.5186 g CO₂, 0.0903 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₃. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. » 74.96, » 5.32.

Das Auftreten zweier isomerer Lactone ist auch hier leicht verständlich. Welche aber von den zwei theoretisch möglichen Formeln:



dem Lacton resp. dem Isolacton zukommt, lässt sich bis jetzt nicht entscheiden.

Im Verhalten gegen Reagentien gleichen die Lactone sowohl einander, wie auch den vorher beschriebenen Resorcyllactonen.

Concentrirte Schwefelsäure wird durch Spuren des Lactons ziegelroth, durch das Isolacton rubinroth gefärbt.

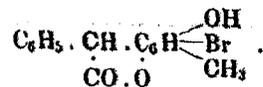
Ein

Monobrom-phenylorcylessigsäurelacton

entsteht bei langsamer Einwirkung von 1 Molekül Brom (in der Kälte) auf in Benzol gelöstes Phenylorcylessigsäurelacton. Schwach bräunlich gefärbte Krystalle vom Schmp. 185°.

C₁₅H₁₁BrO₃. Ber. Br 25.03. Gef. Br 24.96.

Da auch hier das Bromatom nicht beweglich ist, besitzt die Verbindung die Formel



Wendet man zwei Moleküle Brom an und erwärmt längere Zeit, so entsteht ein

Dibrom-phenylorocyllessigsäurelacton,

welches in schönen, braungelben Nadeln krystallisirt und aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Auch das zweite Bromatom ist nicht austauschbar, also ebenfalls in einen Benzolkern getreten.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Br}_2$. Ber. Br 40.20. Gef. Br 39.72.

Die Substanz schmilzt bei 205° und ist im Gegensatz zu der entsprechenden Resorcinverbindung sehr beständig.

Freiburg i. d. Schweiz. I. chem. Laboratorium der Universität.

475. A. Ladenburg: Ueber Dichte und Molekulargewicht des Ozons.

(Eingegangen am 8. November.)

In der Berechnung der Versuche über die Dichtigkeit des Ozons¹⁾ ist ein Fehler vorhanden, der allerdings die Grösse des Resultats wenig beeinflusst, aber von principieller Bedeutung ist, und den zu verbessern ich mich beeile.

Ich habe nämlich bei der Berechnung der Gewichtsprocente Ozon die Annahme gemacht, dass 253.06 Theile Jod 48 Theile Ozon anzeigen, d. h. es wird das Molekulargewicht des Ozons dabei zu 48 vorausgesetzt, während gerade dies aus den Versuchen erst nachgewiesen werden sollte. Die Rechnung enthält daher einen Zirkelschluss, und das Resultat ist nicht einwandfrei²⁾.

Man kann den Fehler, wie ich jetzt gefunden habe, sehr leicht vermeiden, da aus den beobachteten Thatsachen zwei Gleichungen sich ergeben, welche die zwei Unbekannten, die Dichtigkeit des Ozons und den Procentgehalt an diesem Gase, zu ermitteln gestatten.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 29, 1550.

²⁾ Ich will hier übrigens bemerken, dass Soret bei der Berechnung seiner Versuche denselben Trugschluss macht. Ausserdem sind seine Resultate durch einen groben Rechenfehler entstellt, und in Wirklichkeit viel weniger genau, als er angibt.

Die beiden Gleichungen sind

$$x = \frac{d-1}{D-1} \cdot 100$$

$$\text{und } i = \frac{v \cdot x}{10} \cdot D \cdot 0.001429 = 253.06 : D \cdot 1.1056 \cdot 28.9.$$

Darin bedeuten

x den Volumprocentgehalt an Ozon in dem zu den Versuchen benutzten Gasgemisch,

D die Dichte des Ozons auf Sauerstoff bezogen,

d die beobachtete Dichte des Ozongemisches, die zu 1.3698 gefunden worden war,

v das auf 0° und 760 mm berechnete, zur Titrirung benutzte Gasvolum. Bei meinen Versuchen betrug es 304.3 cm.

i ist die bei der Titrirung gefundene Jodmenge, bei meinen Versuchen 2.7155 g.

Die Constanten bedeuten: 0.001429 das auf Wasser bezogene spec. Gewicht des Sauerstoffs, 253.06 das Molekulargewicht des Jods, 1.1056 das auf Luft bezogene spec. Gewicht des Sauerstoffs und $28.9 = \frac{2}{0.0692}$ die Zahl, mit der die auf Luft bezogenen Dichtigkeiten multiplicirt werden müssen, um das Molekulargewicht zu ergeben.

Durch Berechnung der obigen Gleichungen ergibt sich

$$D = 1.469$$

$$x = 78.72,$$

die Zahl der Gewichtsprocente x_1 ergibt sich daraus zu

$$x_1 = 84.4,$$

während früher

$$D = 1.456$$

$$\text{und } x_1 = 86.16$$

angegeben worden war.

Hiermit halte ich die Frage nach der Dichte und dem Molekulargewicht des Ozons für endgültig gelöst.

476. S. Gabriel und Ernst Leupold: Zur Kenntniss einiger Abkömmlinge des Bromäthyl- und Brompropyl-Amins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. October von Hrn. S. Gabriel.)

I. Bromäthylamin und Salicylaldehyd.

Die beiden in der Ueberschrift genannten Substanzen vereinigen sich mit grösster Leichtigkeit zu einer schön krystallisirenden Verbindung.

Versetzt man eine Lösung von 4 g Bromäthylaminbromhydrat in 50 ccm Wasser unter Eiskühlung mit 20 ccm Normalkali und schüttelt sie mit 2.5 g Salicylaldehyd tüchtig durch, so erstarrt die gelbe Emulsion sehr bald zu einem Krystallbrei. Aus verdünntem Alkohol schießt das Product in gelben Nadeln vom Schmp. 56—57° an, die der Analyse zu Folge aus

o-Oxybenzalbromäthylamin, HO . C₆H₄ . CH : N . C₂H₅ . Br, bestehen.

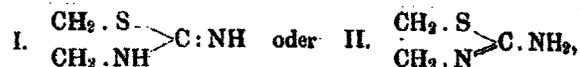
0.1875 g Sbst.: 0.1560 g AgBr.

C₉H₁₀BrNO. Ber. Br 35.09. Gef. Br 35.40.

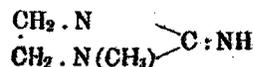
Mit Wasser gekocht, liefert der gelbe Körper eine farblose Lösung, indem er sich unter Abspaltung von Salicylaldehyd, der mit den Dämpfen entweicht, zersetzt.

II. Verhalten einiger Alkylenpseudothioharnstoffe in Benzol gegen Salpetrigsäure.

Nach der Darstellung des einfachsten Alkylen- ψ -thioharnstoffes¹⁾, d. i. des Aethylen- ψ -thioharnstoffes aus β -Bromäthylaminbromhydrat und Rhodankalium blieb die Frage offen, ob dieser Körper als



d. h. als Imido- oder als Amido-Verbindung aufzufassen wäre. Für die Imidoformel (I) konnte zwar geltend gemacht werden, dass bei der Methylierung eine Substanz von der Constitution



entsteht, und dass die wässrige Lösung des salpetrigsauren Aethylen- ψ -thioharnstoffes gekocht und bis zu einem gewissen Grade eingeeengt

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 22, 1144.

werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden, während die meisten primären Amine — ein solches würde ja nach Formel II vorliegen — durch Salpetrigsäure unter diesen Umständen zerfallen.

Allein im Hinblick auf die Aehnlichkeit zwischen Aethylen- ψ -thioharnstoff und dem μ -Amidothiazol, welch' letzteres tautomer und zwar im Sinne der beiden Formeln:



zu wirken vermag, wurde es als wahrscheinlich erachtet, dass weitere Untersuchungen des Aethylen- ψ -thioharnstoffs auch Beobachtungen ergeben würden, die besser auf die Amidoformel II stimmten.

In der That lässt sich die im Folgenden beschriebene Umsetzung des Aethylen- ψ -thioharnstoffs bequemer unter Zugrundelegung der Amidoformel verstehen.

Was für den Aethylen- ψ -thioharnstoff zutrifft, dürfte auch für seine höheren Homologen gelten, wie das Beispiel des Propylen- ψ -thioharnstoffs (s. unten) zeigt.

1. Aethylen- ψ -thioharnstoff.

5 g Aethylen- ψ -thioharnstoff werden in 50 ccn heissem Benzol gelöst, die Lösung unter Schütteln schnell wieder abgekühlt und durch den hierbei entstandenen Krystallbrei Salpetrigsäure geleitet. Die farblosen Blättchen verwandeln sich dadurch in eine gelbliche, körnige Masse, die sich beim weiteren Einleiten unter Gasentwicklung zusammenballt, schliesslich in eine dickflüssige, dunkle Oelschicht übergeht und sich zu Boden senkt, während das darüber stehende Benzol von nitrösen Gasen tief blau gefärbt ist. Darnach bleibt das Ganze im offenen Kolben über Nacht stehen, wobei die untere Schicht lange Zeit hindurch Gasblasen entweichen lässt und noch zähflüssiger wird. Nunmehr giesst man die Benzolschicht (A) von dem an den Wandungen fest anhaftenden Syrup ab und schüttelt ihn mit Wasser durch, welches ihn theils löst (B), theils in gelbe, krystallinische Brocken (C) verwandelt.

Die benzolische Mutterlauge (A) hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten öldurchtränkte Krystalle, welche nach dem Absaugen auf Thon sich mit der Substanz (C) durch den Schmelzpunkt identisch erwiesen und daher mit ihr zusammen weiter verarbeitet wurden (ca. 1 g).

Der wässrige Auszug (B) gab mit Alkali übersättigt eine Emulsion und wurde nun mit Dampf destillirt, wobei eine farblose, thiazolin-ähnlich riechende Base (0.75—1 g) überging. Sie löste sich leicht in Salzsäure und diese Lösung gab schön krystallisirte Fällungen mit Kaliumbichromat, Pikrinsäure und Platinchlorid.

Durch die Analyse des Pikrates, welches citronengelbe Nadeln darstellte, gegen 165° zu erweichen begann und bei $173-174^{\circ}$ schmolz, wurde die Base als μ -Phenylthiazolin, $C_2H_4 \begin{matrix} S \\ \diagup \\ N \end{matrix} C_6H_5$, erkannt:

- I. 0.1874 g Sbst.: 0.3197 g CO_2 , 0.0598 g H_2O .
 II. 0.1684 g Sbst.: 21.5 com N (27° , 762 mm).
 III. 0.1583 g Sbst.: 0.0961 g $BaSO_4$.

$C_7H_9NS \cdot C_6H_5N_3O_7$. Ber. C 45.92, H 3.06, N 14.29, S 8.16.
 Gef. » 46.52, » 3.30, » 14.23, » 8.34.

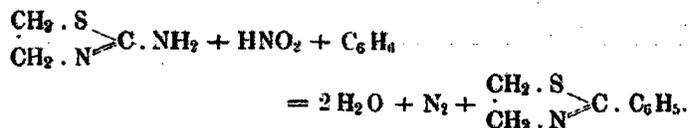
Eine Probe des nach dem früher ¹⁾ beschriebenen Verfahren dargestellten Pikrates zeigte denselben Schmelzpunkt; er ist früher etwas zu niedrig ($171-172^{\circ}$) angegeben worden.

Das Chromat der Base, $(C_7H_9NS)_2H_2Cr_2O_7$, fällt in orangefarbenen Nadeln aus, die sich an der Luft allmählich braun und schliesslich dunkelbraun färben. Ueber Schwefelsäure getrocknet und dann verglüht ergab:

0.2285 g Sbst.: 0.0652 g Cr_2O_3 .

$(C_7H_9NS)_2H_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 27.94. Gef. Cr_2O_3 28.53.

Die Entstehung der Base aus dem Aethylen- ψ -thioharnstoff kann, wenn man ihn als Amidoverbindung, d. h. μ -Amidothiazolin, auffasst, durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Voraussichtlich ist die Amidogruppe zunächst in die Diazogruppe verwandelt und alsdann durch Phenyl ersetzt worden. Der Vorgang erinnert also an die Beobachtungen von O. Kühling²⁾ und E. Bamberger³⁾, nach denen die Diazogruppe aromatischer Verbindungen durch Phenyl (und auch andere cyclische Reste) ersetzt werden kann.

Das Phenylthiazolin ist nicht das einzige Product, welches bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die benzolische Lösung des Aethylen- ψ -thioharnstoffs sich bildet; vielmehr entsteht unter Anderen die oben erwähnte Substanz (C).

Sie wurde zur Reinigung aus 15-20 Theilen siedendem Eisessig umkrystallisirt, aus dem sie sich in flachen, schwach gelblichen Nadeln abschied. Sie schmelzen bei $203-204^{\circ}$ unter Aufschäumen und

¹⁾ S. Gabriel und W. Coblentz, diese Berichte 24, 1124.

²⁾ Diese Berichte 28, 41, 523; 29, 165.

³⁾ Ebenda 28, 403.

und Thiobenzamid) bereiteten Methylphenylthiazolin hergestellt war, sodass der früher¹⁾ angegebene Schmelzpunkt (155°) zu corrigiren ist.

Die von der wässrigen Unterlauge (A) abgehobene Benzolschicht wurde sammt den darin schwimmenden Krystallen bis zur Verflüchtigung des Benzols an der Luft stehen gelassen und das hinterbliebene krystalldurchsetzte Oel auf Thon gebracht, wobei ca. 0.25 g hellgelbe Krystalle verblieben. Aus 6 ccm siedendem Alkohol schiessen sie in flachen, schief abgeschnittenen Nadeln an, die sich am Licht allmählich dunkler gelb färben, gegen 161° zu sintern beginnen und bei 166° unter Gasentwicklung schmelzen. Auch hier liegt — analog wie beim Aethylen- ψ -thioharnstoff — den Analysen zu Folge ein

Nitropropylen- ψ -thioharnstoff, $C_4H_7NS \cdot NO_2$,

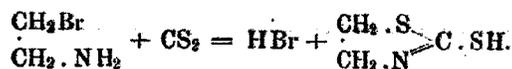
vor:

- I. 0.1731 g Sbst.: 0.1883 g CO_2 , 0.0732 g H_2O .
 II. 0.1641 g Sbst.: 37.5 ccm N (24°, 757.5 mm).
 III. 0.1961 g Sbst.: 0.2847 g $BaSO_4$.
 $C_4H_7SN_2O_3$. Ber. C 29.81, H 4.35, N 26.09, S 19.88.
 Gef. » 29.67, » 4.70, » 25.68, » 19.94.

Anscheinend dasselbe Nitroproduct entsteht, wenn man durch eine Lösung von Propylen- ψ -thioharnstoff (1 g) in Chloroform (10 ccm) Salpetrigsäure leitet; die von bernsteingelben Tröpfchen durchsetzte Lösung hinterlässt, nachdem sie über Nacht gestanden und dann freiwillig verdunstet ist, ein gelbes, von Krystallen durchsetztes Oel; auf Zusatz von Wasser nimmt die Krystallmasse zu. Sie wird auf Thon gestrichen; dabei hinterblieben Krystalle (ca. 0.1 g), welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wie die vorbeschriebene Nitroverbindung bei 165—166° unter Gasentwicklung schmelzen.

III. Verhalten einiger Mercaptothiazoline gegen Salzsäure.

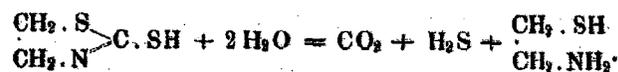
μ -Mercaptothiazoline wurden nach den Untersuchungen S. Gabriel's und seiner Schüler aus β -bromirten Aminen und Schwefelkohlenstoff erhalten; so bildet sich z. B. das μ -Mercaptothiazolin selber nach der Gleichung:



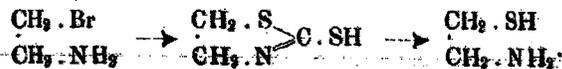
Diese Körper besitzen saure, nicht basische Eigenschaften; sie lösen sich nicht in verdünnten Säuren. Beim Kochen mit Salzsäure werden sie nicht merklich angegriffen.

¹⁾ S. Gabriel und C. v. Hirsch, obenda 29, 2610.

Erhitzt man sie dagegen mit starker Salzsäure über 100°, so zerfallen sie, wie die nachstehend geschilderten Versuche zeigen, unter Bildung von Amidomercaptanen; diese Umsetzung ist z. B. für das μ -Mercaptothiazolin wie folgt zu formuliren:



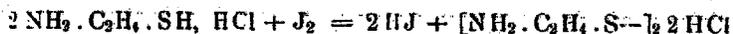
Die Reaction ermöglicht es also, von β -bromirten Aminen über die Mercaptothiazoline zu den β -Mercaptoaminen (Amidomercaptanen) zu gelangen:



Wir haben die Reaction bisher am Mercaptothiazolin und seinem nächsten Homologen durchgeführt.

1. Mercaptothiazolin.

2 g Mercaptothiazolin werden mit 12 ccm rauchender Salzsäure im Rohr 2 1/4 Stunden auf 155° erhitzt. Beim Oeffnen desselben entweicht reichlich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Die farblose Lösung giebt beim Verdunsten auf dem Wasserbade einen Syrup, der beim Verweilen über Schwefelsäure im Exsiccator über Nacht zu einer strahlig-krySTALLINISCHEN Masse erstarrt. Das Product hinterlässt auf Thon gestrichen im Vacuum über Schwefelsäure farblose Krystalle, die an der Luft zerfliessen, gegen 60° schmelzen, süßlich-bitter und schwefelwasserstoffähnlich schmecken, mit Kali keine Oelabscheidung geben, also die Eigenschaften des salzsauren Amidomercaptans¹⁾ zeigen, welches im reinen Zustand allerdings etwas höher (70–72°) schmilzt. Da diese Base wegen der Leichtlöslichkeit ihrer Salze im Uebrigen schwer zu charakterisiren ist, wurde sie in das entsprechende Disulfid verwandelt: Zu dem Ende versetzte man die Lösung mit Jodjodkaliumlösung so lange, bis dessen Färbung eben nicht mehr verschwand, also eine Oxydation nach der Gleichung:



eingetreten war; nun wurde durch Kali das Diamidoäthylsulfid als Oel abgeschieden, dies ausgeäthert, als Chlorhydrat umkrystallisirt und in üblicher Weise benzoylirt; dabei ergab sich, wie erwartet, das bei 132° schmelzende Dibenzamidoäthylsulfid, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}-]_2$ ²⁾.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 22, 1139.

²⁾ S. Gabriel und W. Coblentz, diese Berichte 24, 1123.

2. Mercaptomethylthiazolin.

Man erhitzt 2 g Mercaptomethylthiazolin, $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{S} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \end{array} > \text{C} \cdot \text{SH}.$

mit 12 ccm rauchender Salzsäure 3 Stunden lang im Rohr auf 150°. lässt die abgespaltenen Gase abblasen und dampft die Lösung auf dem Wasserbade völlig ein. Der farblose Syrup, aus dem sich geringe Mengen Salmiak, der einer tieferen Zersetzung entstammt, abscheiden, erstarrt im Vacuum über Nacht zu einer zerfliesslichen Krystallmasse, die ihren Mercaptancharakter schon durch den eigenartigen, an Amidomercaptan erinnernden Geschmack und durch die Fähigkeit, Jodjodkaliumlösung zu entfärben, verräth.

Die Krystallmasse wird schnell mit wenigen Tropfen Amylalkohol angerieben, auf Thon gestrichen und 24 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Die schneeweisse Krystallkruste löst man nun rasch in wenig absolutem, warmem Alkohol und filtrirt von Spuren ungelöster Substanz ab. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Stehen im verschlossenen Kölbchen ein aus quadratischen oder rhombischen, wasserklaren Tafeln bestehendes Krystallpulver ab, das, nach dem Trocknen auf Thon im Exsiccator, bei 87—88° schmilzt. Es ist, wie erwartet,

salzsaures Amidopropyl- β -mercaptan, $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{SH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array}, \text{HCl}.$

0.2925 g Sbst.: 0.5450 g BaSO₄, 0.9302 g AgCl.

C₃H₁₀NSCl. Ber. S 25.05, Cl 27.84.

Gef. » 25.59, » 27.93.

Die Lösung des Salzes giebt mit Kali keine Oelabscheidung. Versetzt man sie mit Baryumcarbonat und kocht, so geht die Base langsam mit den Wasserdämpfen über.

Während es nicht glückt, ein Amidoäthylmercaptanpikrat zu gewinnen, gelingt es, das höhere Homologe zu isoliren.

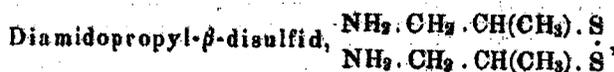
Zu dem Ende versetzt man das trockne Chlorhydrat unter Umrühren so lange mit $\frac{1}{10}$ -normal-Natriumpikratlösung, als noch eine bald krystallinisch erstarrende Fällung erfolgt. Abgesogen und aus einer kleinen Menge heissen Alkohols umkrystallisirt, stellt das Pikrat, C₂H₉SN · C₆H₃N₃O₇, spitze, derbe, rhombische Tafeln resp. Pyramiden mit rhombischer Grundfläche dar und schmilzt bei 143—144° zu einer undurchsichtigen, schwarzen Masse.

0.1928 g Sbst.: 0.2285 g CO₂, 0.0685 g H₂O.

C₈H₁₂N₄SO₇. Ber. C 33.75, H 3.75.

Gef. » 34.08, » 4.16.

Zur Ueberführung in das noch unbekannte



wurde die Lösung des salzsauren Propylamidomercaptans mit Jodjodkalium, bis dessen Färbung eben bestehen blieb, versetzt, die Base mit Kali abgeschieden und mit Aether ausgezogen; sie hinterblieb nach dem Verdunsten desselben als farblose, aminartig riechende Flüssigkeit und löste sich leicht in Wasser mit alkalischer Reaction. Mit Salzsäure eingedampft, hinterliess sie das Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot 2\text{HCl}$, als farblose Kruste, die durch Umkrystallisiren aus heissem 96-procentigem Alkohol ein weisses Krystallmehl ergab. Das Salz sintert von etwa 209° an und schmilzt zwischen $213-214^\circ$.

I. 0.1955 g Sbst.: 0.2238 g AgCl.

II. 0.1610 g Sbst.: 0.3030 g BaSO₄.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$. Ber. S 25.29, Cl 28.06.

Gef. » 25.83, » 28.32. •

Aus diesem Salze erhält man mit Natriumpikrat-Lösung das Pikrat, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, als eine allmählich in kurze, dicke Prismen vom Schmelzpunkt $162-163^\circ$ übergehende milchige Fällung:

0.1380 g Sbst.: 21.5 com N (24.5° , 754 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{S}_2\text{O}_{14}$. Ber. N 17.56. Gef. N 17.39.

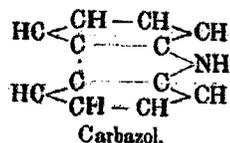
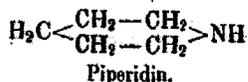
477. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XXIX. Das Piperidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 12. November.)

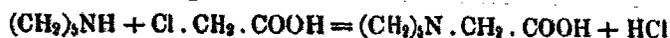
Zum Vergleich mit den früher untersuchten secundären Basen, dem Methyl-, Aethyl-, Benzyl-Anilin und Diphenylamin, habe ich auch zwei secundäre Basen in das Bereich meiner Untersuchungen gezogen, in welchen die Imidogruppe als Ringglied fungirt:



Wie immer man den Bau dieser Gebilde auffassen mag, im Sinne meiner dynamischen Hypothese muss für die Substitution des Imidwasserstoffs deswegen die erstere Gruppierung günstiger sein, weil die

unmittelbare räumliche Umgebung des Stickstoffatoms hier mehr Platz bietet für neu hinzukommende Molekularbestandtheile als die zweite Verbindung, in welcher die orthoständigen Methingruppen den Raum zum Theil für sich beanspruchen. Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche haben diese Annahme vollauf bestätigt. Auf den interessanten Vergleich des Carbazols mit dem Diphenylamin werde ich in der nächsten Abhandlung noch speciell zu sprechen kommen.

Dem Verkettungsschema



entsprechend hat K. Kraut¹⁾ ein Chlorhydrat erhalten, welches durch Behandeln mit Silberoxyd, Schwefelwasserstoff schliesslich das neutrale »Essigpiperidiniumoxydhydrat«



lieferte. Ein Versuch, dem Körper das »Constitutionswasser« zu entziehen, liegt nicht vor.

1. Hr. Stefanowski studirte die Umsetzung des Piperidins mit Chloressigsäureäthylester, welche schon beim Vermischen der Körper stürmisch stattfindet. Die Hälfte der verwendeten Base (2 Mol.-Gew.) schied sich als Chlorhydrat ab, durch Waschen mit Aether wurde der Piperidyloessigester getrennt. Auch in Benzollösung findet glatte Umsetzung statt. Der auch hier nach dem Zufügen von Aether vom ausfallenden Chlorhydrat getrennte Ester wurde nach der Rectification mit 75 pCt. Ausbeute als ein farbloses, unter 732 mm Druck bei 209° siedendes Oel erhalten.

Piperidyloessigsäureäthylester, $(\text{CH}_2)_5\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \text{OC}_2\text{H}_5$.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 63.16, H 9.91, N 8.18.

Gef. » 63.04, » 10.02, » 8.29.

Zur Verseifung wurde der Ester (10 g) mit trockenem Barythydrat (20 g) in einer Druckflasche 10 Stunden im Salzbade erhitzt. Das Oel war verschwunden und das Ganze in eine feste Masse verwandelt. Dieselbe wurde in heissem Wasser gelöst, das überschüssige Barythydrat durch Kohlensäure gefällt, so gleichzeitig das Baryumsalz der organischen Säure zerlegt, dann filtrirt und eingedampft. Der gelbe, krystallinische Rückstand wurde durch Umkrystallisiren aus Chloroform und Alkohol gereinigt. Exsiccator trocken zeigten die schön ausgebildeten, farblosen Prismen, die nach Guthe²⁾ rhombisch und zwar hemiedrisch krystallisiren sollen, keinen

¹⁾ Ann. d. Chem. 157, 66.

²⁾ l. c. 67. Hr. Dr. E. Wedekind untersucht diese und analoge Verbindungen auf die möglicherweise zu erwartenden Isomererscheinungen des fünfwerthigen Stickstoffs.

richtigen Schmelzpunkt. Bei 123–125° schmolz ein Theil der Substanz, während der Rest bei 211° ungeschmolzen blieb. Ich führe dieses Verhalten auf die Abspaltung von Wasser zurück, eine Annahme, die dadurch bestätigt wurde, dass die bei 125° zu constantem Gewicht getrocknete Substanz sich bei der Analyse als wasserfrei erwies und erst zwischen 215–217° schmolz.

$C_7H_9NO_3$. Ber. C 52.17, H 9.32, N 8.69.

Gef. » 52.51, » 9.92, » 8.62.

$C_7H_{13}NO_3$. Ber. C 58.74, H 9.09, N 9.79.

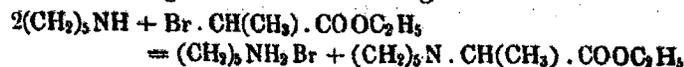
Gef. » 58.48, » 9.31, » 10.00.

Die Piperidyloessigsäure, $(CH_2)_5N \cdot CH_2 \cdot COOH$,

ist löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, ferner in Säuren und Basen, in Sodaaflösung, schwer löslich in Aceton und besonders in Aether, Benzol und Ligroin.

2. Hr. Maisel isolirte die Producte der Einwirkung von α -Brompropionsäureäthylester auf Piperidin.

Die Trennung der nach der Gleichung:



entstandenen Producte (die Ausbeuten siehe unter 5.) erfolgte durch absoluten Aether. Das darin unlösliche

Piperidiniumbromhydrat, $(CH_2)_5NH \cdot HBr$,

stellt oblonge Tafeln des rhombischen Systems dar: Combination zweier Pinakoide mit einem Prisma. Die polaren Flächen sind nicht gut entwickelt, zeigen aber wahrscheinlich Hemiëdrie an. Die optischen Axen zeigen starke Dispersion, in Folge deren bei dickeren Krystallen anormale Axenfiguren auftreten. Hrn. Prof. Dr. Dors verdanke ich diese Beobachtungen. Das Salz schmilzt bei 235°.

$C_{10}H_{12}BrN$. Ber. Br 48.2. Gef. 48.38.

Der Piperidylo- α -propionsäureäthylester,

$(CH_2)_5N \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$,

destillirt unter 760 mm Druck bei 217° als farbloses Oel.

$C_{10}H_{19}O_2N$. Ber. C 64.86, H 10.27, N 7.52.

Gef. » 64.84, » 10.63, » 7.51.

Die Verseifung mit Baryhydrat (vergl. sub 1) führte zu der erwarteten

Piperidylopropionsäure, $(CH_2)_5N \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$,

die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt wurde. Sie enthält lufttrocken drei Moleküle Wasser.

$C_8H_{15}NO_3 + 3H_2O$. Ber. C 45.49, H 9.95, N 6.63.

Gef. » 45.20, 45.45, » 10.01, 10.36, » 6.48.

Die durch Erhitzen auf 100° entwässerte Säure schmilzt zwischen $205-206.5^{\circ}$.

$C_8H_{15}NO_7$. Ber. C 61.15, H 9.55.
Gef. » 61.16, 61.20, » 9.50, 9.56.

Diese Säure ist identisch mit dem auf umständlicherem Wege von J. W. Brühl¹⁾ dargestellten Piperidyl- α -Alanin. Beim Erhitzen der Säure tritt zwischen $222-240^{\circ}$ Kohlensäure auf, während ein Oel übergeht, das nach Geruch und Siedeintervall Aethylpiperidin zu sein scheint. Die Reaction ist keine glatte; oberhalb 240° entwickelt sich Kohlenoxyd; das Destillat erstarrt zu durchsichtigen Prismen, die gegen 80° schmelzen, auf Lakmus alkalisch reagiren, zerflüsslich sind und nicht näher untersucht wurden.

3. Hr. Kuszell stellte in analoger Weise wie sub. 2 die Derivate der normalen Buttersäure dar. Da bei der Rectification des Esters sich immer noch Spuren von nachträglich gebildetem Bromhydrat des Piperidins zeigten, wurden 3 Mol. Base mit 1 Mol. α -Brombuttersäureäthylester in Reaction gebracht.

Der Piperidyl- α -Buttersäureäthylester,
 $(CH_2)_5N \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$,

ist ein farbloses Oel vom Sdp. $222-223^{\circ}$ bei 753 mm.

$C_{11}H_{21}O_2N$. Ber. C 66.33, H 10.55, N 7.04.
Gef. » 66.16, » 10.32, » 7.35.

Die Piperidyl- α -Buttersäure, $(CH_2)_5N \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, wurde durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt. Sie ist in Wasser, Chloroform, Eisessig löslich, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer löslich. Aus Wasser krystallisirt, schmilzt sie zwischen $106-107^{\circ}$ und scheint ein halbes Molekül Wasser zu enthalten.

$C_9H_{17}NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 60.00, H 10.00, N 7.77.
Gef. » 60.76, 60.40, » 9.97, 9.99, » 7.91.

Beim Erhitzen auf 100° wird sie wasserfrei und schmilzt dann zwischen $153-154.5^{\circ}$.

$C_9H_{17}NO_3$. Ber. C 63.15, H 9.94.
Gef. » 63.41, » 9.88.

4. Hr. Pakis isolirte in der zuvor beschriebenen Weise den

Piperidyl- α -isobuttersäureäthylester,
 $(CH_2)_5N \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$,

als farbloses Oel vom Sdp. 217° bei 750 mm.

$C_{11}H_{21}O_2N$. Ber. C 66.33, H 10.55, N 7.04.
Gef. » 66.07, » 10.72, » 7.18.

¹⁾ Diese Berichte 9, 41.

und die

Piperidylisobuttersäure, $(\text{CH}_2)_5\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$.

Letztere wurde nur langsam fest. Durch Umkrystallisiren aus wenig siedendem Chloroform gereinigt, stellt sie farblose Krystalle dar, die bei $160-161^\circ$ schmelzen und sich nach der Analyse als wasserfrei erwiesen.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Ber. C 63.15, H 9.94.
Gef. » 62.84, » 10.01.

Der

**Piperidyl- α -isovaleriansäureäthylester,
 $(\text{CH}_2)_5\text{N} \cdot \text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$,**

siedet bei 228° ($b = 752$ mm) und stellt ein dickes, schwach gelbliches Oel dar.

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.64.

Die Verseifung des Esters konnte erst bei höherer Temperatur erreicht werden: während der Piperidylisobuttersäureester (10 g) durch 40-stündiges Erhitzen in einer Druckflasche im Wasserbad vollständig verseift wurde, war für das Isovaleriansäurederivat die Anwendung eines Autoclaven erforderlich: nach $2\frac{1}{2}$ Stunden ($t = 165^\circ$, Druck = 10 Atm.) war die Verseifung unvollständig, nach weiteren 3 Stunden ($t = 170-180^\circ$, Druck 11-13 Atm.) vollendet.

Die Reinigung der wie üblich vom Baryumcarbonat getrennten Säure liess sich durch Anwendung von Chloroform und Benzol erzielen. Aus den Mutterlaugen fielte Ligroin den Säurerest. Zur Analyse wurde die Säure bei 100° getrocknet, verlor aber kein Wasser. Sie schmolz zwischen $152-155^\circ$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Ber. C 64.86, H 10.27, N 7.57.
Gef. » 65.18, » 10.51, » 7.14.

Ausser in Ammoniak, Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat ist die Säure in Mineralsäuren und Eisessig, in Wasser, Alkohol, heissem Chloroform leicht, in kaltem Benzol, Aceton und heissem Schwefelkohlenstoff schwer, in Aether und Ligroin fast ganz unlöslich.

5. Nachdem sich die beschriebenen Piperidyl- α -fettsäureester als destillirbar erwiesen hatten, stellte Hr. Pakis noch quantitativ vergleichende Versuche an, indem je 34 g Piperidin mit A. 36.2 g α -Brompropionsäure-, B. 39 g α -Brombuttersäure-, C. 39 g α -Bromisobuttersäure-, D. 42 g α -Bromisovaleriansäure-Aethylester erhitzt wurden. Da bei A. und B. die Reaction mit explosionsartiger Heftigkeit einzutreten pflegt, wurde die Base in kleinen Portionen zugesetzt. Viel träger verlief die Reaction bei C. und am langsamsten bei D. Um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erzielen, wurden schliesslich alle vier Portionen 4 Stunden bis auf 200° erhitzt, nach dem Erkalten das Piperidin-

bromhydrat unter Zuhilfenahme von Aether abgeschieden, das ätherische Filtrat auf 50° erhitat und der Rückstand als Rohester gewogen und dann der Rectification an der Luft unterworfen. Die Umsetzung war überall vollendet.

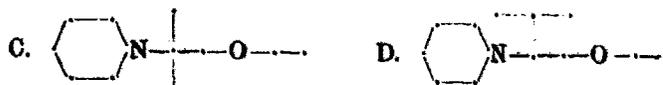
Ausbeuten an Piperidinbromhydrat:

Theorie 33.2 g. Gef. A. 37.45 g, B. 36.5 g, C. 33.2 g, D. 32.6 g.
Wiederholungen. — — — 33.1, 33.3 g, 32.9, 32.4 g.

Aus den in der folgenden Tabelle und dem Diagramm der Ausbeutecurven wiedergegebenen Zahlen ersieht man ohne Weiteres, dass die Verkettungen nur bei A. und B. normal verlaufen: ein Maximum liegt beim Siedeintervall der entsprechenden Ester:



bei C. und D. aber treten im Vorlauf Teilmaxima auf, die der Bildung von Nebenproducten entsprechen, so dass auch hier die Seitenketten



zu Collisionen Veranlassung geben.

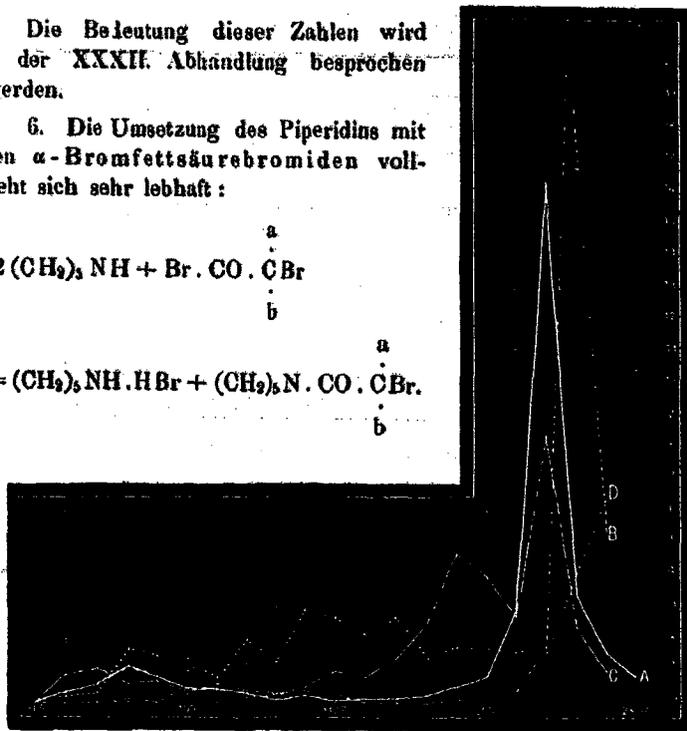
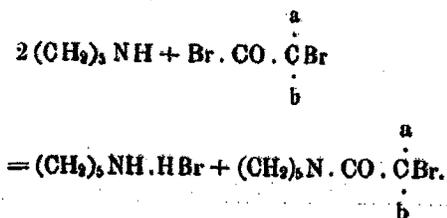
°C	A	B	C	D
50—60°	0.32	—	0.9	0.2
60—70°	0.59	—	1.1	0.3
70—80°	1.22	0.1	0.6	1.7
80—90°	0.90	0.05	0.7	1.5
90—100°	0.48	0.3	0.4	1.4
100—110°	0.43	0.4	0.6	0.8
110—120°	0.29	0.2	0.4	2.0
120—130°	0.10	0.3	0.3	1.3
130—140°	0.27	0.4	0.5	2.9
140—150°	0.10	0.3	1.0	2.7
150—160°	0.14	0.05	0.3	2.15
160—170°	0.12	—	1.4	2.7
170—180°	0.26	—	2.55	1.4
180—190°	0.52	0.1	4.7	1.8
190—200°	0.84	0.3	4.0	1.7
200—210°	2.79	0.4	2.7	1.6
210—220°	16.26	1.8	8.3	1.65
220—230°	3.44	20.8	2.4	4.0
230—240°	1.60	5.6	1.0	6.35
Rückstand	1.92	1.0	0.9	1.2
Verlust	1.46	3.8	1.15	3.3
Rohöl	34.1	35.8	36.4	42.65
Theorie	37.0	42.6	42.6	47.7

Bei 100° zeigt schon die Menge des entstandenen Bromhydrats den Einfluss der Verzweigungen an. Je 4.25 g Piperidin wurden eine Stunde erhitzt mit:

	Bromhydrat	pCt. der Umsetzung
A. 4.5 g Brompropionester	3.78 g	91.1
B. 4.87 » Brombutterester	3.67 »	88.4
C. 4.87 » Bromisobutterester	2.33 »	56.1
D. 5.22 » Bromisovalerianester	2.05 »	49.4
E. 6.08 » Bromphenylacetester	2.10 »	50.6
Theorie für Bromhydrat	4.15 »	

Die Bedeutung dieser Zahlen wird in der XXXII. Abhandlung besprochen werden.

6. Die Umsetzung des Piperidins mit den α -Bromfettsäurebromiden vollzieht sich sehr lebhaft:

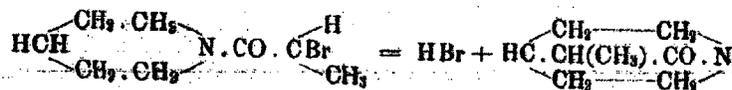


Hr. Holm liess α -Brompropionylbromid (43.2 g in 100 ccm Aether) auf Piperidin (84 g in 150 ccm Aether) unter Kühlung wirken, trennte das ausgeschiedene Bromhydrat durch Filtration und rectificirte den nach dem Abdestilliren des Aethers gebliebenen, öligen Rückstand bei 10 mm Druck. Die Hauptmenge ging zwischen 150–152° über und stellte das

α -Brompropionylpiperidid, $(\text{CH}_2)_5 \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)\text{Br}$, dar.

$C_9H_{14}BrON$. Ber. C 43.64, H 6.36, N 6.36, Br 36.36.
Gef. » 43.83, » 6.68, » 6.41, 6.39, » 36.01.

Das Oel erstarrt, längerer Winterkälte ausgesetzt, zu farblosen, sehr hygroskopischen Krystallen, anscheinend rhombischen Tafeln, die gegen 30° schmelzen, in Wasser, Alkohol, Aether, Toluol, Chloroform, Xylol leicht, in Benzol, Aceton löslich, in Ligroin schwer löslich sind. In Benzollösung fiel beim Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff gar kein Salz aus. Im geschlossenen Röhrchen erhitzt, giebt der Körper bei 210° lebhaft Gas ab, verdickt sich und wird schwarzbraun. Eine glatte Zersetzung im Sinne der Gleichung:



scheint demnach nicht zu erfolgen.

Auch die Umsetzung des Piperidins mit α -Brombutyrylbro- mid verläuft, was die Bildung des Bromhydrats betrifft, quantitativ (ber. 33.2 g, gef. 33.5 g), die Isolirung des Verkettungsproductes geschah wie zuvor. Die im Vacuum ($b = 25$ mm) zwischen 144 – 146° übergegangenen Antheile schieden nach 36-stündigem Stehen im Eis- schrank farblose, prismatische Krystalle aus, die mit etwas Aether von anhaftendem Oel befreit, im Exsiccator getrocknet, an der Luft wieder zu einem Oel zerliefen. Eine kleine Portion wurde schliess- lich soweit gereinigt, dass der Schmp. 125 – 130° beobachtet werden konnte.

α -Brombutyrylpiperidid, $(\text{CH}_2)_5\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Br}$.

$C_9H_{16}BrON$. Ber. N 5.98, Br 34.18.
Gef. » 5.84, 5.69, » 33.51, 33.92.

Oel und Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung. Ob dieser Umstand und das verhältnissmässig unglatte Schmelzen dieser und der vorigen Verbindung auf das Vorhandensein von Isomeren deutet, bleibt noch aufzuklären.

Das in analoger Weise dargestellte

α -Bromisobutyrylpiperidid, $(\text{CH}_2)_5\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$,

wurde aus der Fraction ($b = 35$ mm) 147 – 150° isolirt. Die farb- losen Krystalle wurden mit Aether gewaschen. Sie ziehen begierig Feuchtigkeit an. Im zugeschmolzenen Röhrchen schmelzen sie zwischen 121.5 – 122.5°

$C_9H_{16}BrON$. Ber. Br 34.18. Gef. Br 33.78, 34.44.

Das

α -Bromisovalerylpiperidid, $(\text{CH}_2)_5\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$,
schied sich nach dem Abdestilliren des Aethers aus dem Filtrat des
Piperidinbromhydrats in sehr hygroskopischen, farblosen, blättrigen
Krystallen vom Schmp. 65° ab.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BrON}$. Ber. Br 31.45. Gef. Br 31.28.

Die vier Bromfettsäurebromide beteiligten sich mithin gleich-
mässig an der Verkettung mit Piperidin, während beim Carbazol,
wie in der folgenden Abhandlung gezeigt wird, ein sehr charakte-
ristischer Unterschied auftritt.

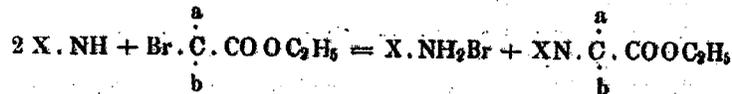
478. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XXX. Carbazol, Amidoazobenzol und Acetanilid.

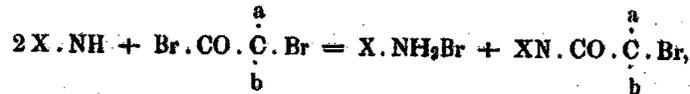
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 12. November.)

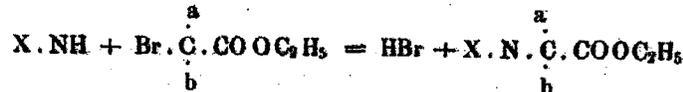
Bei den mit Carbazol angestellten Verkettungsversuchen hatte
sich zunächst ergeben, dass, da Carbazol in ätherischer Lösung mit
Bromwasserstoffgas gesättigt, kein Bromhydrat ausfallen lässt, die
vergleichenden Umsetzungen nicht, wie bei den studirten secundären
Basen, mit zwei Basenmolekülen:



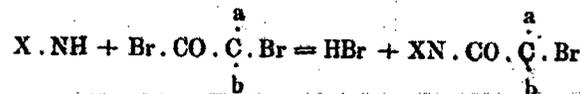
und



sondern nach den Gleichungen



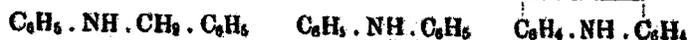
bezw.



vorzunehmen waren.

Zum Vergleich mit Carbazol (III) wurden für die erstere Reaction Benzylanilin (I) und Diphenylamin (II) herangezogen:

I. II. III.



I. 3 g Base, 2.9 g α -Brompropionsäureäthylester gaben, wie nach der XXVII. Abhandlung sub 3 zu erwarten, bei 180–190° Bromhydrat und nur Spuren von Bromwasserstoff. Es resultirte ein rother, zähflüssiger Syrup.

II. 3 g Base, 3.2 g Ester entwickelten von 170° an Bromwasserstoff während 20 Minuten. Bei 230° trat Rothfärbung ein.

III. 3 g Base, 3.2 g Ester gaben bei 190° keinen Bromwasserstoff, der Kolbeninhalt ward schliesslich schwarz.

Unter diesen Umständen musste von einem quantitativen Vergleich abgesehen werden. Das Resultat war immerhin deutlich: die drei Basen ordnen sich in Bezug auf ihre Verseifungsfähigkeit in abnehmender Tendenz, wie sie oben aufgeführt sind.

Dass die Verkettung beim Carbazol überhaupt möglich ist, ging daraus hervor, dass, als 1.5 g Base mit 1.6 g Ester eine Stunde im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt wurden, das hierbei erhaltene schwärzliche Product mit alkoholischem Kali theilweise verseift werden konnte. Auch Natronlauge (1:3 Wasser) wirkt verseifend. Die aus den Salzen freigemachte Säure ist anfangs ölig, leicht zersetzlich und schwer zu reinigen, sie schmolz schliesslich gegen 110° und kann nichts anderes als Carbazolpropionsäure sein.

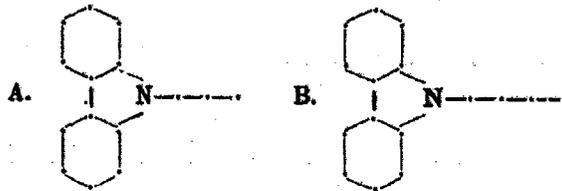
Sehr gut vergleichbar sind die Umsetzungen des Carbazols mit den α -Fettsäurebromiden:

A. α -Brompropionsäure-, B. α -Brombuttersäure-, C. α -Bromisobuttersäure-, D. α -Bromisovaleriansäure-Bromid.

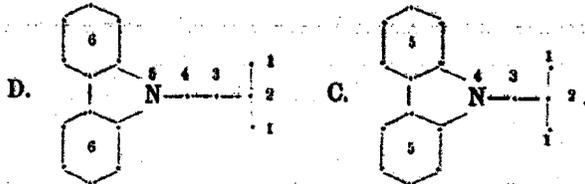
Je 6.7 g Carbazol wurden mit 160 ccm Benzol zum Sieden erhitzt, wobei vollständige Lösung eintrat; dann wurden die Säurebromide (A 8.6 g, B und C 9.2 g, D 9.8 g), mit 40 ccm Benzol verdünnt, im Verlauf einer Stunde zugegeben und schliesslich 5 Stunden am Kühler gekocht.

Anarbeiten:	A.	B.	C.	D.
Aus der erkalteten Reaktionsmasse:	—	—	4 g Schmp. 236°	1.1 g Schmp. 235°
Aus der eingeeengten Benzol-Lösung:	10.1 g Schmp. 113°	8.5 g Schmp. 107°	1.6 g Schmp. 235°	8.75 g Schmp. 123°
Aus der Mutterlauge:	0.55 g Schmp. 103°	2.15 g Schmp. 98°	1 g Schmp. 225°	0.9 g Schmp. 120°
Verkettungsproduct erhalten.	10.65	10.65	—	9.65
Theorie	12.11	12.67	17.67	13.24
Unverändertes Carbazol	—	—	6.6	1.1
Procente der Umsetzung	87.94	84.03	0	72.88

Der dynamische Einfluss der Seitenketten äussert sich daher hier in sehr prägnanter Weise. Am günstigsten sind die Skelette:



etwas ungünstiger ist D und gar keine Verkettung tritt bei C auf.



Da die entsprechenden Verkettungen mit allen übrigen Basen normal verlaufen waren, muss hier das Versagen der Reaction mit α -Bromisobutyrylbromid offenbar auf den räumlichen Factor zurück geführt werden: die Collisionen werden durch die beiden unter einander verketteten Benzolreste verursacht, die in dieser Bindung am Ausweichen gehindert sind. Bemerkenswerth erscheint aber, dass diese Collisioncombination nur dann auftritt, wenn die Benzolreste in Beziehung zu den Verzweigungen der aliphatischen Kette die Position 5, nicht die Position 6, einnehmen. Es hängt dies jedenfalls nur mit dem eigenartigen Bau des Carbazols zusammen, da beim Diphenylamin, wie früher gezeigt wurde, die Verhältnisse anders liegen. —

Die erhaltenen Verkettungsproducte sind isolirt worden.

α -Brompropionylcarbazol, $(C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot CH(CH_3)Br$,
Schmp. 125° .

$C_{15}H_{13}BrON$. Ber. C 59.60, H 3.97, N 4.63, Br 26.5.
Gef. » 59.45, » 4.12, » 4.86, » 26.77.

Gereinigt wurde der Körper durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin und aus Aether. Es ist löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin.

Die Verbindung wurde von Hrn. Waldmann dargestellt, welcher auch die Einwirkung von α -Brombuttersäureäthylester, ferner von Phtalsäureanhydrid auf Carbazol studirte. Trotz der verschiedensten

Versuchsbedingungen wurden stets die Ausgangsmaterialien zurück-
erhalten. Versuche, das Brom in dem oben beschriebenen Körper zu
substituieren und so eventuell weitere Collisionswirkungen zu con-
statieren, sind im Gange.

Das von Hrn. Karukowski erhaltene

α -Brombutyrylcarbazol, $(C_6H_5)_2N.CO.CH(C_2H_5)Br$,
Schmp. 110° ,

$C_{16}H_{14}BrON$. Ber. N 4.44, Br 25.32.

Gef. » 4.39, » 25.27, 25.25,

verhält sich gegen Lösungsmittel wie das niedrigere Homologe.
 α -Bromisovalerylcarbazol, $(C_6H_5)_2N.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$,
wurde, nachdem im Saugexsiccator nicht aller Bromwasserstoff ver-
schwinden wollte, mit verdünnter Sodalösung behandelt, dann getrock-
net und aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose, glänzende Nadelchen
vom Schmp. 130° .

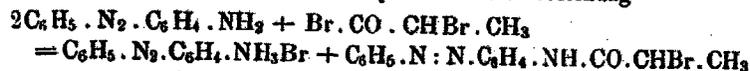
$C_{17}H_{16}BrON$. Ber. Br 24.24. Gef. Br 24.38.

Der Körper zeigt die gleichen Lösungserscheinungen wie die
vorhergehenden.

Die beobachtete Schwierigkeit, das α -Bromisobutyrylradical mit
dem Carbazol zu verketten, veranlasste mich zu untersuchen, ob etwas
Aehnliches auftritt, wenn man statt der secundären eine primäre
Base mit zwei Benzolresten wählt. Ich liess deshalb die Einwirkung
der α -Brompropionsäure-, α -Brombuttersäure- und α -Bromisobutter-
säure-Bromide auf

p -Amidoazobenzol, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH_2$,
studiren.

Hr. Hurewitsch erhielt entsprechend der Gleichung



beim Zusammengiessen der Benzollösungen der Ingredientien eine
Auscheidung von

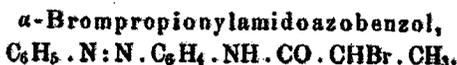
p -Amidoazobenzolbromhydrat.

Das Salz wurde zur Analyse aus siedendem Wasser umkrystalli-
sirt. Schwarzviolette, glänzende Kryställchen vom Schmp. $206-207^\circ$,
die in Aether, Alkohol und Benzol auch in der Hitze schwer lös-
lich sind.

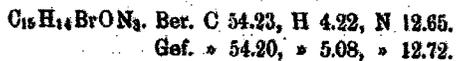
$C_{12}H_{17}BrN_3$. Ber. Br 28.78. Gef. Br 28.91.

Das Benzolfiltrat und die beim Auskochen des erwähnten Salzes
mit Benzol erhaltenen Lösungen hinterliessen nach dem Abdestilliren

des Lösungsmittels eine halbfeste Masse, aus welcher durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol das

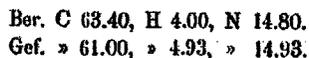
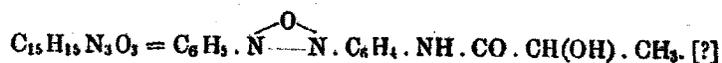


in Form haarfeiner, rothgelber Krystalle vom Schmp. 185° isolirt wurde.

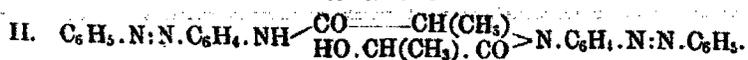
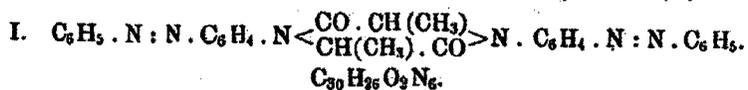


Der Körper ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, in verdünnten Mineralsäuren und Basen, ferner in kaltem Alkohol, Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, löslicher in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, sowie in kaltem Chloroform und Aceton.

Neben dieser Verbindung entstand noch ein schwarzgrauer Körper, der sich in Alkohol als unlöslich erwies und nach dem Auskochen mit verschiedenen Lösungsmitteln analysirt wurde. Er zersetzt sich im Capillarröhrchen erst oberhalb 300°. In Folge eines geringen Bromgehalts der Substanz sind die Analysenresultate nicht ganz verlässlich. Sie kommen am nächsten der Formel



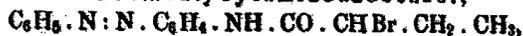
Als 10 g des oben beschriebenen α -Brompropionylamidoazobenzols, in 25 g Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Kalilösung (1 Mol.-Gew.) im Wasserbad gekocht wurden, schied sich nahezu quantitativ Bromkalium ab, die Lösung reagirte bald neutral. Das Bromkalium wurde durch Filtration entfernt, der Alkohol abdestillirt. Aus dem Rückstand schied sich in geringer Menge ein hochschmelzender Körper aus, der noch durch etwas Bromkalium verunreinigt war. Die Aufarbeitung der Mutterlange ergab harzige, röthliche Körper, die noch etwas Brom enthielten. Trotz verschiedentlichcr Krystallisations- und Trennungs-Versuche konnten keine chemischen Individuen isolirt werden. Der hochschmelzende Körper wurde mit Wasser gewaschen und wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. Er stellte schliesslich ein orangegelbes, krystallinisches Pulver dar, das bei 227—228° schmolz, in Sodalösung und in Aether unlöslich war. Nach der Analyse liegt nicht das Piperazin (I), sondern vermüthlich ein Lactylderivat (II) vor.



$C_{30}H_{36}O_3N_6$. Ber. C 71.71, H 5.17, N 16.73.
 $C_{30}H_{38}O_3N_6$. Ber. C 69.23, H 5.38, N 16.15.
 Gef. » 69.73, 69.60, » 5.93, 5.30, » 15.77, 15.61.

Es trat mithin nur einmalige Verkettung, aber kein Ringchluss ein.

Hr. Kaiserstein stellte nach Analogie des oben Beschriebenen das
 α -Brombutyrylamidoazobenzol,

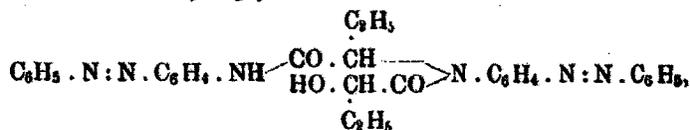


dar. Aus Benzol krystallisirt der Körper in gelbrothen, feinen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 158°.

$C_{16}H_{18}BrON_3$. Ber. N 12.14, Br 23.12.
 Gef. » 12.32, 12.31, » 23.62.

In Bezug auf die Löslichkeit stimmt die Substanz mit den Homologen überein, ebenso darin, dass beim Verdampfen auf dem Platinblech violette Dämpfe auftreten.

Alkoholisches Kali entzieht dem Körper das Brom; nach dem Verhalten des Productes, Schmp. 280°, hellgelbe Krystalle, scheint auch hier das α -Oxybutyrylderivat:

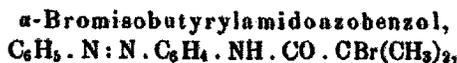


vorzuliegen.

$C_{37}H_{32}O_3N_6$. Ber. C 70.07, H 5.83, N 15.32.
 Gef. » 70.44, 70.23, » 6.06, 6.24, » 16.08.

Der Körper ist in fast allen organischen Solventien schwer löslich, nur heisses Benzol und heisser Eisessig nahmen ihn auf.

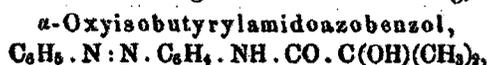
Die Combination des Amidoazobenzols mit dem α -Bromisobutyrylbromid ergab Hrn. Sobolewaki einen analogen Verlauf. Die Ausbeute an



betrug etwa 54 pCt. Aus siedendem Benzol krystallisirt die Verbindung in kleinen, zu Warzen gerundeten Nadelchen von dunkel-orangerother Farbe. Schmp. 167–168°.

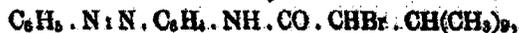
$C_{18}H_{18}BrON_3$. Ber. C 55.49, H 4.62, N 12.14, Br 23.12.
 Gef. » 55.32, » 5.42, » 11.87, » 23.24.

Alkoholisches Kali erzeugt hier keine Verkettung, sondern das



kleine, orangefarbene Kryställchen (aus Benzol) vom Schmp. 193°.

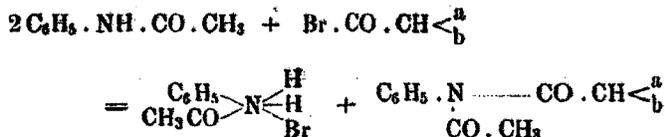
$C_{18}H_{17}O_3N_3$. Ber. C 67.84, H 6.01, N 14.84.
 Gef. » 67.31, » 6.47, » 14.08.

Das α -Bromisovalerylamidoazobenzol,

krystallisirt in orangefarbenen Nadeln, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 190° schmelzen.



Es erscheint mithin der Complex $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_4$ nicht als störend für die Verkettung der α -Bromfettsäureradicale mit dem Amidstickstoff. Wohl aber wirkt der Substituent $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N}$ erschwerend auf die weiteren Umsetzungen insofern, als wie oben gezeigt, der Piperazinringschluss, den alle anderen primären Basen in der Propion- und Butyr-Combination leicht gestatten, hier ausbleibt. Um für den secundär substituirten Amidstickstoff noch eine Beobachtungsgruppe zu erhalten, wurde die Umsetzung der α -Bromfettsäurebromide mit Acetanilid studirt. Normaler Verlauf hätte nach der Gleichung:



bromwasserstoffsäures Acetanilid und diacidylirte Aniline geben müssen.

Als 9 g Acetanilid, in 150 ccm siedendem Benzol gelöst, mit α -Brompropionsäurebromid (7.2 g) versetzt wurden, schied sich in der That Acetanilidbromhydrat,



aus. Die Menge konnte indess nicht genau bestimmt werden, da ein Theil (9.05 g) sofort ausfiel, Reste in der Mutterlauge waren und das Salz sehr zersetzlich ist. Auch in geschlossener Flasche dissociirt dasselbe. Nach dem Waschen mit Chloroform und Aether schmolz es zwischen 152.5 — 153.5° .



Die vom Benzol befreiten Mutterlauge hinterliessen ein Oel, welches erst im Eisschrank fest wurde. Dabei ergab sich, dass das Verkettungsproduct — offenbar durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft — gespalten war zu



Der Körper, aus Ligroin umkrystallisirt, schmolz bei 99° und erwies sich als identisch mit dem aus Anilin früher direct erhaltenen Product¹⁾. In ganz analoger Weise verlief die Umsetzung des Acet-

¹⁾ A. Tigerstedt, diese Berichte 25, 2920.

anilids mit den übrigen α -Bromfettsäurebromiden und führte zum α -Brombutyrylanilid, Schmp. 98° (aus Ligroin¹⁾).

$C_{10}H_{13}BrON$. Ber. Br. 33.06. Gef. Br. 32.87.

α -Bromisobutyrylanilid, Schmp. 80–82.5° (aus verdünntem Alkohol²⁾).

α -Bromisovalerylanilid, Schmp. 115–116° (aus verdünntem Alkohol³⁾).

Das Acetanilid hat sich mithin für die Einführung der α -Bromfettsäureradicale trotz seiner schwach basischen Natur doch noch als geeignet erwiesen, woraus zu schliessen ist, dass die Combination der Acetyl- und Phenyl-Gruppe keine sterischen Hindernisse für die Annäherung der α -Bromfettsäureradicale erzeugen.

Hrn. Dr. H. Guntrum sage ich für die experimentelle Hilfe bei den in dieser Abhandlung beschriebenen Versuchen meinen besten Dank.

479. Otto Graul und A. Hantzsch: Ueber isomere Salze aus Aethylnitrosäure.

(Eingegangen am 12. November.)

Die von V. Meyer entdeckten Nitrosäuren⁴⁾ sind nach den von ihm ermittelten Constitutionsbeweisen anzusehen als Nitroxime oder als Nitro-Isonitrosokörper, R. $C \begin{matrix} \swarrow N.OH \\ \searrow NO_2 \end{matrix}$.

Ihre auffallendste Eigenschaft beruht bekanntlich in ihrer Fähigkeit, sich in Alkalien mit intensiv rother Farbe zu lösen. Aus diesen rothen Alkalilösungen konnten zwar die ursprünglichen, farblosen Nitrosäuren durch Ansäuern leicht regenerirt, jedoch die festen, rothen Salze bisher nicht isolirt werden. Nach Werner⁵⁾ gehen sie durch Behandlung mit Säurechloriden in Benzoyl- bezw. Benzolsulfon-Ester über, welche gleich der ursprünglichen Säure, also im Gegensatz zu ihren rothen Alkalilösungen, farblos sind.

Diese merkwürdigen, noch nicht isolirten, rothen Salze erweckten unser Interesse aus verschiedenen Gründen. Einmal an sich, weil sie das einfachste und bis vor Kurzem einzige Beispiel farbiger Fettkörper darstellen, zweitens wegen ihrer Beziehung zu ihrer farblosen Muttersubstanz, da die freie Nitrosäure und ihre rothen Salze trotz ihrer genetischen Beziehungen schwerlich auf denselben Typus zu be-

¹⁾ l. c. 2924.

²⁾ C. A. Bischoff, l. c. 24, 1046.

³⁾ l. c. 30, 2318.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 175, 83; 180, 170.

⁵⁾ Diese Berichte, 28, 1280.

ziehen sein konnten. Es schien im Gegentheil wahrscheinlicher, dass hier intramolekulare Atomverschiebungen eine Rolle spielen würden. So hofften wir, die bei den Nitrokörpern entdeckten Isomerieverhältnisse bei den Nitrolsäuren als Nitroximen in ähnlicher Weise aufzufinden. Die Resultate dieser Untersuchung, zu der speciell die Aethylnitrolsäure gewählt wurde, sind folgende:

1. Die rothen Salze, auch als erythronitrolsaure Salze bezeichnet, sind in freiem Zustande zu erhalten. Sie entsprechen der Formel $C_2H_3N_2O_3Me$, sind also nicht etwa durch Hydratisirung aus der farblosen Nitrolsäure, $C_2H_4N_2O_3$, abzuleiten. Sie krystallisiren gut, sind aber sehr explosiv und unbeständig; durch verdünnte Säuren regeneriren sie augenblicklich die farblose Aethylnitrolsäure.

Diese rothen Salze verwandeln sich schon in festem Zustande beim Erwärmen, besonders leicht aber beim Stehen im directen Sonnenlichte in eine zweite Reihe von

2. farblosen oder leukonitrolsauren Salzen, ebenfalls von der Formel $C_2H_3N_2O_3Me$. Der Uebergang der rothen Salze in die weissen vollzieht sich auch in Lösung, und die von V. Meyer beobachtete Entfärbung¹⁾ der rothen Alkalilösungen der Nitrolsäure ist weniger auf deren — freilich nicht ganz zu vermeidende — totale Zersetzung zurückzuführen, als auf deren Isomerisation zu den weissen Salzen. Aus diesen secundären, weissen Salzen können weder die primären, rothen Salze, noch die ursprüngliche Nitrolsäure regenerirt werden. Auch die ihnen zu Grunde liegende, äusserst zersetzliche Säure war nicht zu isoliren.

Beide Salzreihen zeigen in wässriger Lösung eine kaum merkbare Hydrolyse und besitzen das gleiche Molekulargewicht, oder richtiger gesagt, ein gleich grosses Anion ($C_2H_3N_2O_3$); die beiden Salzreihen sind demnach wirklich isomer, nicht polymer.

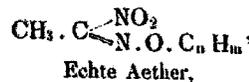
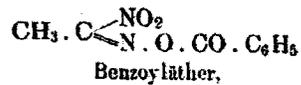
3. Für die Existenz einer dritten, und zwar ebenfalls farblosen Reihe von Salzen aus Aethylnitrolsäure sind wenigstens Andeutungen vorhanden. Diese Salze entstehen unter gewissen Bedingungen aus der ursprünglichen farblosen Nitrolsäure oder auch aus den rothen Salzen in Form weisser, amorpher Pulver; allein schon während des Versuchs, sie zu isoliren, verwandeln sie sich, selbst unter 0° , wieder in die rothen Salze, sind also so labiler Natur, dass jede weitere directe Untersuchung unmöglich war.

4. Endlich existiren noch intensiv gelb gefärbte Salze aus Aethylnitrolsäure. Diese sind jedoch den vorigen nicht isomer, sondern entsprechen der Formel $C_2H_3N_2O_3Me + C_2H_4N_2O_3$ und sind demgemäss als saure Salze anzusehen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 175, 88.

Sie entstehen aus 2 Mol. Säure und 1 Mol. Alkali, aber nur in concentrirter, alkoholischer Lösung und bei tiefen Temperaturen. Diese molekularen Verbindungen von 1 Mol. normalem Salz und 1 Mol. Säure sind sehr lockerer Art, zerfallen schon in festem Zustande in die rothen Salze und Nitrolsäure und sind ebenfalls in wässriger Lösung grösstentheils in diese Componenten gespalten, erinnern also in dieser Beziehung an die sauren Alkaliacetate.

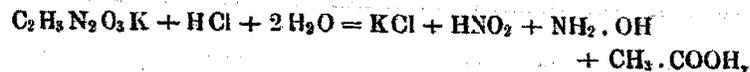
Die Esterification des erythronitrolsauren und der leukonitrolsauren Salze ist schwierig; sie gelingt nur mit den Silber-, nicht mit den Kalium-Salzen. Die aus dem rothen Silbersalz gewonnenen Methyl-, Aethyl- und Benzyl-Ester sind farblose oder schwach gelb gefärbte Oele, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Nur der ebenfalls farblose *p*-Nitro-benzylester war krystallinisch zu erhalten. Diese farblosen Ester verseifen sich mit Kali zu erythronitrolsauren Salzen bezw. zu der ursprünglichen Nitrolsäure. Sie gehören jedenfalls in eine Gruppe mit dem ebenfalls farblosen Benzoylderivat, also nicht mehr in die Erythroreihe, sondern in die echte Nitrolsäurereihe.



sodass also bei der Alkyllirung ebenso wie bei der Benzoyllirung der Oximtypus der Säure unter Aenderung der Constitution wieder hergestellt wird.

Die aus dem weissen Silbersalz erhaltenen Ester erwiesen sich sämmtlich als ölige Verbindungen, die nicht zu reinigen waren und bei der Verseifung sicher nicht Nitrolsäure zurückbilden.

Die beiden isomeren Salzreihen zeigten bei der Spaltung in saurer Lösung keinen Unterschied. Das von V. Meyer als Zersetzungsproduct der Aethylnitrolsäure nicht gefundene Hydroxylamin war bei der Behandlung der Säure in saurer Lösung wie auch ihrer beiden isomeren Salzreihen mit Leichtigkeit nachzuweisen. Ausserdem wurden gefunden Essigsäure, salpetrige Säure und Stickoxydul. Die Spaltung durch Säure lässt sich also in beiden Reihen gleichartig empirisch formuliren:



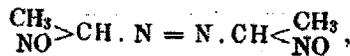
wobei das Stickoxydul durch secundäre Reaction zwischen salpetriger Säure und Hydroxylamin entstanden sein dürfte.

Die Spaltung in alkalischer Lösung lässt dagegen einen Unterschied erkennen. Zwar liefern beide Salzreihen salpetrige Säure

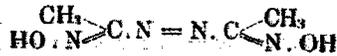
und Ammoniak, dagegen erzeugen die rothen Salze nur Essigsäure, die weissen dagegen primär Aldehyd.

Die Reduction der Nitrosäure, bereits von V. Meyer sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung durchgeführt, ergab bei beiden Salzreihen in alkalischer Lösung Folgendes:

Die rothen Salze liefern, wie die Nitrosäure selbst, durch Natriumamalgam reducirt, neben salpetriger Säure, Ammoniak und Essigsäure direct Azaurolsäure¹⁾, deren Nitrosoformel,



wohl in die Oximformel,



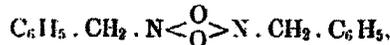
umzuwandeln ist. Die weissen Salze liefern, in gleicher Weise behandelt, zwar auch salpetrige Säure und Ammoniak, aber ausserdem nur Aldehyd, also zum Unterschied von den rothen Salzen keine Essigsäure und keine Azaurolsäure.

Einwirkung von Brom auf die beiden isomeren Salze.

a) Aus dem erythronitrosäuren Kalium entsteht bei tiefer Temperatur ein blaues, überaus empfindliches Oel, das bei höherer Temperatur das schon von Ter Meer²⁾ aus Nitrosäure erhaltene Bromdinitroäthan liefert. Mit Rücksicht auf die Arbeiten Piloty's dürfte das nicht analysenrein zu erhaltende blaue Oel aufzufassen sein

als Nitro-nitrosobromäthan, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{NO} \end{array}$.

b) Aus den leukonitrosäuren Salzen entsteht ein gelbes bis braunes Bromirungsproduct, das bei Anwendung von überschüssigem Brom zuerst annähernd der empirischen Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{Br}_3$ entspricht, aber leicht von selbst unter Verlust von 2 Atomen Brom in ein ebenfalls festes, gelbes Product $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{Br}$ übergeht. Letzteres ist danach ein Polymeres des obigen, blauen, monomolekularen Nitro-nitrosobromids. Bei seiner Unlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln konnte das Molekulargewicht nicht ermittelt werden, jedoch dürfte es in Anbetracht der Existenz der bimolekularen Bisnitrosylverbindungen, z. B. des Dibenzylbisnitrosyls,



wohl auch das doppelte Molekulargewicht besitzen, also folgender

Formel entsprechen: $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}(\text{NO}_2) \cdot \text{N} < \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} > \text{N} \cdot \text{CBr}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$.

¹⁾ Ann. d. Chem. 214, 320-337.

²⁾ Ann. d. Chem. 181, 1.

Festgestellt ist also Folgendes:

Die farblose Aethylnitrolsäure liefert farblose, organische Derivate, $C_2H_3N_2O_3R$, und primär vielleicht auch farblose, aber höchst unbeständige und veränderliche Salze (oben unter 3 bezeichnet). Sie liefert ferner gut isolirbare, rothe Salze $C_2H_3N_2O_3Me$, die leicht in isomere, weisse Salze von gleichem Molekulargewicht übergehen. Die rothen Salze regeneriren die farblose Säure und bilden auch farblose Ester, die wieder zu den rothen Salzen verseifbar sind. Die weissen Salze können nicht wieder in die rothen Salze oder in die ursprüngliche Nitrolsäure verwandelt werden, auch ist die ihnen zugehörige Säure nicht isolirbar.

Die Aethylnitrolsäure liefert endlich noch gelbe Salze, die als molekulare Additionsproducte von 1 Molekül des rothen Salzes und 1 Molekül freier Nitrolsäure anzusehen, also den sauren Alkaliacetaten vergleichbar sind.

Bei der Spaltung und Reduction verhalten sich die rothen und weissen Salze nur insofern verschieden, als die ersteren Essigsäure neben Azaurolsäure, die letzteren Aldehyd und keine Azaurolsäure liefern.

Bei der Bromirung bilden die rothen Salze wahrscheinlich ein einfach-molekulares Nitro-nitroso-bromid, die weissen Salze dagegen ein dimolekulares Nitro-nitroso-bromid, $(CH_3 \cdot CBr \cdot (NO_2) \cdot NO)_2$.

Constitution der Nitrolsäure und ihrer isomeren Salze.

Die Constitutionsformel V. Meyer's für freie Aethylnitrolsäure als Nitroxim, $CH_3 \cdot C(NO_2) \cdot NOH$, abzuändern, liegt keine Veranlassung vor, im Gegentheil kann zu den von V. Meyer beigebrachten Stützen noch die Analogie und die Beziehung zu dem ebenfalls farblosen Chloroxim¹⁾, $CH_3 \cdot CCl : N \cdot OH$, hinzugefügt werden, sowie vor Allem die von uns festgestellte, äusserst geringe Leitfähigkeit, der zu Folge die Aethylnitrolsäure, trotz ihrer deutlich wahrnehmbaren Röthung von Lakmus, eine äusserst schwache Säure ist. Die farblose Nitrolsäure ist danach ein echtes Oxim, und ihre farblosen Derivate sind ebenfalls auf den Oximtypus der Säure zurückzuführen. Allein gerade hieraus folgt, dass die rothen Salze nicht auf denselben Oximtypus bezogen werden können; denn da alle Verbindungen von dem Typus $CH_3 \cdot C(NO_2) \cdot N(OH)(R)$ in festem Zustande und in Lösung farblos sind, so sollten die von farblosen Metallionen derivirenden Salze $CH_3 \cdot C(NO_2) \cdot N \cdot OMe$ wenigstens in festem, wasserfreiem Zustande ebenfalls farblos sein.

Noch wichtiger aber ist Folgendes: Freie Aethylnitrolsäure ist nur äusserst schwach dissociirt, sie gehört hinsichtlich ihrer Stärke zur

¹⁾ A. Werner, diese Berichte 28, 1280.

Gruppe der Oxime bezw. Phenole; so sollte auch das Salz $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)$.NOK gleich dem Phenolnatrium stark hydrolysiert sein. Allein das erythronitrosäure Kalium zeigt höchstens bei grössten Verdünnungen Spuren von Hydrolyse, es muss ihm demnach eine andere, jedenfalls stärkere Säure zu Grunde liegen, als es die freie Nitrosäure ist.

Danach wird also bei der Bildung der rothen Salze aus der farblosen Nitrosäure eine intramolekulare Umlagerung vor sich gehen, durch die aus einer kaum ionisibaren Wasserstoffverbindung farbige Ionen einer erheblich stärkeren Säure erzeugt werden.

Ebenso muss bei dem Uebergang der Erythro-Salze in die Leuko-Salze das rothe Anion, $\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_8$, in ein isomeres, farbloses Anion verwandelt werden. Da aber diese isomeren Salze, wie überhaupt alle Nitrosäurederivate, zu Folge ihrer Reactionen (Bildung von Essigsäure oder Aldehyd) die intacte Methylgruppe enthalten, so müssen beide Anionen die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}_2\text{O}_8$ besitzen; also können alle diese Atomverschiebungen lediglich innerhalb der Gruppe CN_2O_8 stattfinden.

Dass zwischen den farblosen Nitrosäurederivaten, den Erythro- und Leuko-Salzen Stereoisomerie bestehe, dafür liegen keinerlei Anzeichen vor; im Gegentheil sprechen alle Thatsachen — völlige Verschiedenheit beider Reihen, Unmöglichkeit der Rückverwandlung der weissen Salze in die rothen u. s. w. — gegen eine solche Annahme.

Zum Verständniss dieser Umlagerungen und ihrer Ursachen wollen wir aus Zweckmässigkeitsgründen zunächst von den rothen Salzen absehen, also zuerst die farblosen Nitrosäurederivate und die Endproducte, die ebenfalls farblosen Leukosalze, in's Auge fassen.

Die farblose Nitrosäure selbst ist als Nitroacetoxim eine äusserst schwache Säure und würde als solche ein farbloses Salz $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)$.NOK bilden, welches vielleicht in dem oben unter 3 angeführten, äusserst labilen, weissen Salze vorliegt, das unter gewissen Umständen aus Nitrosäure zu erhalten ist, sich aber sehr bald in das rothe Salz umlagert. Dieses Nitro-Isonitroso-Salz würde deshalb sehr labiler Natur sein, weil das Metall sich an der von der salpetrigen Säure derivirenden, sehr schwach sauren Isonitrosogruppe befindet, während gleichzeitig die Nitrogruppe, das Salpetersäureradical, in seiner Nähe ist. Es wird also ein Bestreben zur intramolekularen Atomverschiebung in dem Sinne vorhanden sein, das Metall mit der sauerstoffreicheren Sphäre der Nitrogruppe zu verbinden, was entweder durch Wanderung des Metalls von der Isonitrosogruppe zur Nitrogruppe oder durch Wanderung eines Sauerstoffatoms von der Nitrogruppe zur Isonitrosogruppe erfolgen könnte. Berücksichtigt man nun, dass die Salze der Nitrokörper thatsächlich Derivate der Isonitrokörper mit der Gruppe $\text{C}(\text{NO}) \cdot \text{OMe}$ sind, dass also das Metall am Sauerstoff der Nitrogruppe fixirt wird, so resultirt

als Endzustand dieser Atomverschiebung aus dem Nitro-Isonitroäthan das Salz des Isonitro-Nitrosoäthans,



Der letzteren Formel wird das aus dem rothem Salz als Endproduct der Umlagerung hervorgehende, an sich nicht weiter veränderliche, weisse, leukonitrosaurer Salz entsprechen; als Nitroso-Isonitrosalz sollte es ferner die Tendenz zeigen, in Nitrit und Isonitroäthan zu zerfallen. Nun ist zwar diese directe Spaltung, wohl wegen der Zeretzlichkeit der Isonitrokörper nicht durchzuführen; aber das weisse Kalium- resp. Silber-Salz wird wenigstens, ähnlich wie aus Bromnitroäthankalium Bromkalium entsteht, ziemlich glatt in Kalium- resp. Silber-Nitrit verwandelt. Es liefert ferner bei der Spaltung und Reduction Aldehyd, nicht Essigsäure, also denselben Körper, der aus Nitroäthan oder richtiger aus Isonitroäthan²⁾. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH}$, unter gleichen Bedingungen, wohl unter vorheriger Bildung von Acetaldoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$, hervorgeht.

Die farblosen Nitrosäurederivate theilen sich also in zwei isomere Reihen:

1. Nitro-Isonitrosokörper, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{OR} \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{array}$ — freie Nitrosäure, Benzoylderivat, Ester (weisses, sehr labiles K-Salz?)

2. Isonitro-Nitrosokörper, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \text{Me} \\ \diagdown \text{NO} \end{array}$ — leukonitrosaurer Salze, als Endproducte der Umlagerung aus ersteren hervorgehend, und zwar, wie man sieht, durch Verschiebung eines O-Atoms von der Nitrogruppe an die Gruppe NOME, die dadurch zu $\text{NO}_2 \text{Me}$ wird.

Für die Constitution der farbigen Erythrosalze dürfte nun gerade der Umstand maassgebend sein, dass die rothen Salze thatsächlich die Zwischenproducte zwischen der farblosen Nitrosäure und den farblosen Leukosalzen darstellen. Man kann die Formel der Erythrosalze $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}_2 \text{O}_2 \text{Me}$ daher folgendermaassen auflösen:



¹⁾ Diese Formel gestattet bekanntlich, je nach der Constitution der Gruppe $\text{CNO}_2 \text{Me}$, zwei Auflösungen:

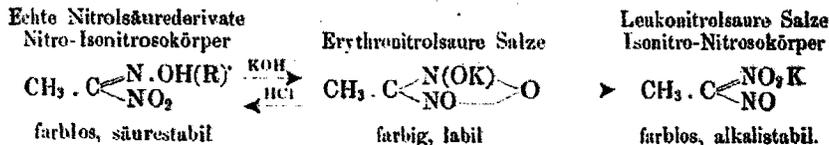


Da keine derselben bewiesen ist, und es auch in erster Linie nur darauf ankommt, auszudrücken, dass sich das Metall am Sauerstoff der Nitrogruppe befindet, so soll nur die halbaufgelöste Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}) \cdot \text{NOOMe}$ gebraucht werden.

²⁾ Diese Berichte 29, 699, 2251.

wonach in ihnen die Wanderung des Sauerstoffs beim Uebergang von $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{NOMe}$ zu $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}) \cdot \text{NO}_2\text{Me}$ gewissermassen auf halbem Wege fixirt ist.

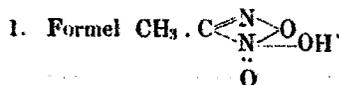
Dieses Sauerstoffatom nimmt auch wirklich eine labile Stellung zwischen den zwei stickstoffhaltigen Gruppen ein. Es kann entweder vollständig an die Gruppe NO treten, sie in NO_2 verwandeln und damit aus dem rothen Salz die ursprünglichen, farblosen, echten Nitrolsäure-Derivate (Nitro-Isonitrosokörper) regeneriren, was durch Säuren augenblicklich, bei der Alkyllirung langsam geschieht, oder es kann vollständig an die Gruppe NOME treten, sie in NO_2Me verwandeln und damit aus den rothen Salzen die farblosen Isonitro-Nitrososalze erzeugen. Diese letztere Wanderung vollzieht sich, wenn die Salze sich selbst überlassen werden, zwar ebenfalls schon von selbst, aber weit langsamer. Man kann diese Umlagerungen danach durch das folgende Schema darstellen:



Die Leichtigkeit, mit der sich diese Umlagerungen vollziehen, charakterisirt zugleich die ungemein leichte Verschiebbarkeit der Atome in dem nicht kohlenstoffhaltigen Complexe $\text{N}_2\text{O}_3\text{K}$.

Eine befriedigende Structurformel der rothen Salze aufzustellen, stösst deshalb auf Schwierigkeiten, weil die Structur sämtlicher Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen noch unsicher ist, also auch die Atomverkettung in dem Complexe $\text{N}_2\text{O}_3\text{K}$ nicht sicher zu bestimmen ist.

Von den verschiedenen Möglichkeiten sind folgende am wahrscheinlichsten:

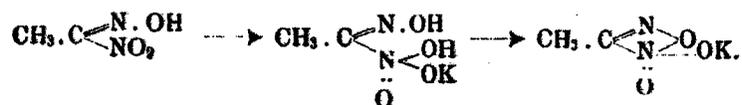


a) Um zu derselben zu gelangen, kann man erstens davon ausgehen, dass manche Nitrokörper, z. B. Trinitrobenzol, mit Alkoholaten intensiv farbige Additionsproducte bilden, in denen die Nitrogruppe

wohl in die Gruppe $\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{OK} \\ \searrow \text{OCH}_3 \\ \text{O} \end{array}$ verwandelt wird. Wenn nun auch

derartige Additionsproducte in den rothen Salzen aus Nitrolsäure, zu Folge der Analyse, nicht vorliegen, so könnten doch solche zunächst

entstehen und sich durch Abspaltung von H_2O (oder $CH_3.OH$) in Salze mit anhydridartiger Bindung verwandeln:



b) Zu genau derselben Formel führt auch die Annahme, dass das Metall zwar zuerst das Wasserstoffatom der (NOH)-Gruppe vertritt, dann aber sehr rasch an die sauerstoffreichere NO_2 -Gruppe wandert:

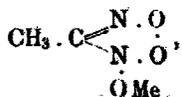


2. Die intramolekulare Atomumlagerung lässt sich auch als Folge der Verschiebung eines Sauerstoffatoms der Nitrogruppe zur Oximgruppe unter gleichzeitiger Verschiebung von Doppelbindungen darstellen und führt dann von der farblosen Nitrolsäure, bzw. von den kaum isolierbaren, farblosen, primären Salzen, $CH_3.C \begin{array}{l} \diagup NO_2 \\ \diagdown N.OK \end{array}$, zu den zwei einander nahe verwandten Formeln für die Erythrosalze:



Alle diese Formeln für die rothen Salze aus Nitrolsäure enthalten einen Vierring. Gegen dessen Annahme lässt sich um so weniger Bedenken erheben, als ein solcher Ring bekanntlich auch in den Bisnitrosylverbindungen, $R.N \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} N.R$, angenommen wird.

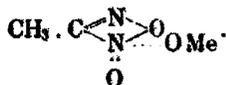
3. Eine fernere Strukturformel für die rothen Salze:



enthält einen Fünfring. Sie würde sich am ungezwungensten von der Gruppe $.N \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$ ableiten und die farbige Natur der Salze durch die Existenz einer chinoiden Gruppe $.O.O.$ erklären.

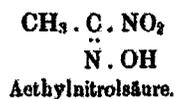
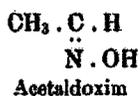
Allein da, wie in einer späteren Abhandlung gezeigt werden soll, auch farblose Körper mit der Gruppe $CO.CNOH$ durch Atomverschiebung intensiv farbige Salze erzeugen, die schwerlich von einem Fünfring deriviren können, so möchten wir doch den

zuerst angeführten Vierringformeln und namentlich der ersten den Vorzug geben; wir drücken also vorläufig die erythronitrosäuren Salze aus durch die Structurformel

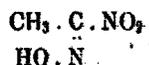


Stereochemisches.

Ogleich Stereoisomerie bei allen diesen Salzen aus Aethylnitrosäure nicht direct in Betracht kommt, so ist doch darauf aufmerksam zu machen, dass die Aethylnitrosäure als Nitroacetaldoxim wahrscheinlich dieselbe Configuration — Syn-Stellung des Oximhydroxyls zum Aldehydwasserstoff — besitzen dürfte, wie das Acetaldoxim selbst:



Vielleicht ist von diesem Standpunkte aus die Isoäthylnitrosäure Kissel's¹⁾ zu erklären, die nach den Angaben dieses Autors mit der Aethylnitrosäure isomer sein, aber direct farblose Salze bilden soll. Sie könnte alsdann aufgefasst werden als stereoisomeres Nitro-anti-aldoxim,



Allein es ist auch hervorzuheben, dass uns die Isolirung der Isoäthylnitrosäure nach den sehr knappen Angaben Kissel's durch Behandlung von Nitroäthan mit Natriumamalgam bisher nicht gelungen ist, obgleich auch wir eine Beobachtung machten, die auf die Existenz einer sehr labilen, in Nitrosäure übergehenden Säure hindeutet. Eine genauere Vorschrift Kissel's zur Darstellung der Isonitrosäure wäre erwünscht.

Experimentelles.

Die meisten der nachfolgenden Untersuchungen mussten wegen der leichten Zersetzlichkeit der Aethylnitrosäure und aller sich von ihr ableitenden Derivate bei 0°, bezw. bei Temperaturen unter 0° durchgeführt werden.

Aethylnitrosäure wurde nach V. Meyer's Vorschrift in einer Ausbeute von rund 90 pCt. des ursprünglichen Nitroäthans erhalten, doch musste sie meist, trotz des regelmässig scharfen Schmelz-

¹⁾ Diese Berichte 15, 453; 17, 583.

punktes von 82°, zur Entfernung von anhaftender salpetriger Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren und Abpressen zwischen Filterpapier gereinigt werden, bis ihre wässrige Lösung durch Jodkalium und Stärke nicht mehr gebläut wurde.

Zur Bestimmung der Stärke der Aethylnitrolsäure wurde zunächst auf kryoskopischem Wege aus der Depression des Gefrierpunktes der wässrigen Lösung die Ionenzahl festgestellt:

Concentration der Lösung in pCt.	Depression	Molekulargewicht		Ionenzahl
		fest, ber.	in Lös., gef.	
4.083	0.075	104	98.8	0.95
4.297	0.079	104	98.5	0.95

Die »Säure« konnte also schon danach in wässriger Lösung nur sehr wenig dissociirt sein.

Ein noch deutlicheres Bild dieser sehr geringen Dissociation giebt die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Es ergab sich bei 0°:

bei v_{32} : molekulare Leitfähigkeit $\mu = 0.14$,

» v_{64} : » » » $\mu = 0.22$.

Aethylnitrolsäure ist also ungefähr eine so schwache Säure wie Acetophenonoxim ($\mu_{128} = 0.26$) oder wie Phenol ($\mu_{25} = 0.14$), deren Constante, wie unten gezeigt wird, geradezu minimal ist.

Erythronitrolsaures Kalium.

1 g reine Aethylnitrolsäure wird in der gerade nothwendigen Menge absoluten Alkohols gelöst, sodass eine kalt gesättigte Lösung erhalten wird und dann im Kältegemisch auf einmal mit einer Lösung von 0.3—0.4 g Kalium in absolutem Alkohol unter gutem Umrühren versetzt.

Scheidet sich aus der tief dunkelroth gefärbten Flüssigkeit das Kaliumsalz nicht sofort aus, so überschichte man mit Aether, worauf die Krystallisation regelmässig beginnt. Das Salz ist so, besonders bei langsamer Krystallisation, in oft mehrere Centimeter langen, glänzenden, dunkelrothen, spiessigen oder blättrigen Krystallen sofort rein zu erhalten. Es wird abgesaugt, auf Thon gepresst und über Kali kurze Zeit getrocknet.

$C_2H_3N_3O_3K$. Ber. K 27.46.

Gef. » 27.43, 27.26.

Es ist leicht löslich in gewöhnlichem Alkohol und Wasser, schwerer löslich in absolutem Alkohol; bisweilen explodirt es im

trocknen Zustände ohne jede Berührung von selbst, wenn auch nicht in gefährlicher Weise. Gegen Sonnenlicht ist es in hohem Grade empfindlich, sodass es sich nur im Dunkelexsiccator einige Zeit unverändert aufbewahren lässt. An der Luft zieht es begierig Feuchtigkeit an, zerfliesst und zersetzt sich.

Dass das Salz der einfachen Molekularformel entspricht, ergibt sich aus den folgenden kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen:

Concentration der Lösung in pCt.	Depression	Molekulargewicht		Ionenzahl
		fest, ber.	in Lös., gef.	
4.016	0.094	142	78.7	1.8
4.563	0.120	142	70.35	2.0

Da das Salz in zwei Ionen gespalten sein muss und das gefundene Molekulargewicht rund halb so gross ist wie das nach der einfachen Formel $C_2H_3N_2O_3K$ berechnete, so folgt daraus, dass das rothe Salz wirklich monomolekular ist.

In wässriger Lösung reagirt es schwach alkalisch, doch wird diese alkalische Reaction anscheinend nur durch Spuren von Kaliumcarbonat veranlasst, die ihm von seiner Bereitungsweise her anhaften, weniger dagegen durch Hydrolyse.

Dies wird wahrscheinlich gemacht durch die Resultate der elektrischen Leitfähigkeit, welche von zwei verschiedenen Proben bei 0° gemessen wurde:

γ	32	64	128	256	512	1024	$\frac{\gamma}{32-1024}$
μ_1	48.4	50.2	51.6	53.4	55.9	59.3	10.9
μ_2	48.9	—	—	—	—	59.8	10.9

Die Werthe zeigen, besonders in Anbetracht der leichten Zersetzlichkeit dieses Salzes, eine gute Uebereinstimmung. Wie man sieht, beträgt $\Delta_{32-1024}$ bei 0° ca. 11 Einheiten, ist also nicht viel grösser, als die von nicht hydrolysirten Neutralsalzen; so ist z. B. $\Delta_{1024-32}$ für KCl bei 0° = 5.7. Immerhin nehmen beim Chlorkalium bekanntlich die Intervalle der Leitfähigkeiten mit wachsender Verdünnung ab. Beim erythronitrolsauren Kalium hat man dagegen:

$$\begin{aligned} \Delta_{64-32} &= 1.8, & \Delta_{128-64} &= 1.4, & \Delta_{256-128} &= 1.3, \\ \Delta_{512-256} &= 2.5, & \Delta_{1024-512} &= 3.4. \end{aligned}$$

Das erythronitrolsaure Kali verhält sich also zwar bis zu recht starker Verdünnung ($v = 128$) normal; von da ab scheint aber, entsprechend der geringen Zunahme der Differenzen, eine sehr geringe Hydrolyse aufzutreten. Jedenfalls aber liegen die Verhältnisse ganz anders, als beim Kaliumcyanid, das schon bei sehr starker Concentration stets erheblich hydrolysiert ist. Die den rothen Salzen zu Grunde liegende Säure muss also viel stärker als Blausäure und wahrscheinlich nur wenig schwächer als Essigsäure sein, deren Salze bereits Spuren von Hydrolyse erkennen lassen.

Aus den Werthen bei geringer Verdünnung (von $v_{39} - v_{158}$, woselbst noch keine Hydrolyse wahrzunehmen ist) berechnet sich die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung $\mu_{\infty} = 56.0$ und hieraus durch Abzug von μ_{∞} für K bei $0^{\circ} = 39.0$ die Wanderungsgeschwindigkeit des rothen Anions, $C_2H_3N_7O_3$, a' bei $0^{\circ} = 17.0$.

Dieser Werth gestattet, aus unseren obigen Leitfähigkeitsbestimmungen der freien Nitrolsäure deren Affinitätsconstante wenigstens annähernd zu bestimmen. Sie ergibt sich, wenn man für H bei 0° $\mu = 206$ setzt, aus

$$\begin{aligned} \mu_{32} &= 0.14, & K &= 0.0000013, \\ \mu_{64} &= 0.22, & K &= 0.0000015, \end{aligned}$$

wonach die freie Nitrolsäure noch erheblich schwächer sauer ist, als Phenol oder Kresol ($K = 0.0000042$). Wie oben erwähnt, liegt hierin der Beweis, dass die unveränderte Aethylnitrolsäure nicht den rothen, kaum hydrolysierten Salzen zu Grunde liegen kann.

Erythronitrolsaures Natrium wird in derselben Weise wie das Kaliumsalz dargestellt und bildet ebenfalls dunkelrothe, glänzende, blättrige Krystalle, die indess noch weniger beständig sind.

Erythronitrolsaures Ammonium ist in festem Zustande nicht zu erhalten. Aber während nach V. Meyer ein Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Aethylnitrolsäure überhaupt nicht besteht, färbt sich doch die wässrige Lösung der Nitrolsäure beim Einleiten von Ammoniak intensiv roth, sodass das erythronitrolsaure Ammonium in Lösung vorhanden sein muss. Es entsteht auch in gewöhnlicher, alkoholischer Lösung, kann aber mit Aether daraus nicht gefällt werden. Zur Bildung dieses Erythrosalzes ist die Gegenwart von Wasser nothwendige Bedingung, denn in absolut alkoholischen oder anderen wasserfreien Lösungen ruft Ammoniak keine Rothfärbung hervor, sondern erzeugt das später zu besprechende gelbe, saure Salz.

Die rothe Lösung des Ammoniumsalzes ist noch weit empfindlicher, als die des Kalium- oder Natrium-Salzes; beim Einleiten von Ammoniak bei höherer Temperatur tritt sehr bald völlige Entfärbung ein.

Erythronitrolsaures Silber.

Auch die nach V. Meyer nicht isolirbaren Schwermetallsalze aus Nitrolsäure können, wenn auch nicht völlig rein, durch doppelte Umsetzung aus den erythronitrolsauren Alkalisalzen dargestellt werden.

Trägt man in eine durch Eis und Kochsalz gekühlte, nicht zu verdünnte, alkoholische Lösung von erythronitrolsaurem Kalium tropfenweise wässrige-alkoholische Silbernitratlösung unter Umrühren ein, so scheidet sich unfangs ein schwach orangegebehr, anscheinend amorpher Niederschlag aus, der sich nach etwa 1 bis 2 Minuten, besonders wenn man ihn mit dem Glasstabe an die Gefässwände presst, in ein krystallinisches, blutrothes Salz von ausserordentlichem Glanz verwandelt.

Dieser schnell abgesaugte, mit kaltem Alkohol, dann mit Aether gewaschene und möglichst rasch getrocknete Niederschlag ergab jedoch bei mehreren Analysen erhebliche Differenzen.

Die gefundenen Werthe für Silber schwankten zwischen 49.5 und 54.4 pCt., während der Formel $C_2H_3N_2O_3Ag$ ein Gehalt von 51.2 pCt. entspricht. Bei der Zersetzlichkeit des Salzes liess es sich nicht reinigen, ja schon die Analyse war dadurch erschwert, dass es meist während des Abwägens mit grosser Heftigkeit explodirte.

Es ist in Wasser wenig löslich, in Alkohol unlöslich. Leicht löslich ist es jedoch in Cyankalium, wobei die rothe Farbe lange Zeit erhalten bleibt.

Erythronitrolsaures Blei wird durch Fällen einer Lösung von erythronitrolsaurem Kalium mit Bleiacetat als orangegebehr bis rother Niederschlag erhalten. Es ist explosiv und ebenfalls sehr unbeständig.

Ebenso wird durch Quecksilberchlorid ein gelbrother Niederschlag von erythronitrolsaurem Quecksilber erzeugt. Die schwach grün gefärbten Fällungen mit Kobalt- und Nickel-Salzen sind wenig charakteristisch. Die anderen Metallsalze geben keine Fällungen.

Aus allen erythronitrolsauren Salzen wird durch Säuren selbst bei tiefer Temperatur sofort die farblose Nitrolsäure regenerirt.

Das

Verhalten der Aethylnitrolsäure gegen Pyridin

ist dem gegen Ammoniak ganz ähnlich. Trägt man nämlich in eine wässrige oder alkoholische Lösung reiner Nitrolsäure Pyridin ein, so entstehen roth gefärbte Lösungen, ohne dass es gelingt, Salze selbst zu isoliren.

Die Salzbildung zwischen der Nitrolsäure und der sehr schwachen Base Pyridin erfolgt indess in viel geringerem Betrage, als zwischen

Nitrolsäure und dem weit stärkeren Ammoniak, wie aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei 0° hervorgeht.

v	64	128	256	512	1024,
"	8.8	9.7	10.4	11.5	12.6,
"	8.7	9.5	10.1	11.0	11.8.

Diese gut stimmenden Zahlen zeigen im Vergleich mit der minimalen Leitfähigkeit der beiden Componenten, dass zwischen Aethylnitrolsäure und Pyridin doch in gewissem Betrage eine Salzbildung stattgefunden hat, der auch die eingetretene Rothfärbung entspricht. Aber da diese Zahlen doch rund 6-mal kleiner sind, als die des Kaliumsalzes, so kann, wie sich unter Berücksichtigung der geringen Wanderungsgeschwindigkeit des Pyridin-Ions schätzen lässt, die Salzbildung zwischen Pyridin und Nitrolsäure nur zu etwa 10 pCt. erfolgt sein.

Beim Ansäuern wird auch hier augenblicklich die farblose Nitrolsäure regenerirt.

Primäres, farbloses Kaliumsalz aus Aethylnitrolsäure.

Verfährt man bei der Darstellung des erythronitrolsauren Kaliumsalzes zuerst in der oben angegebenen Weise, indem man molekulare Mengen von Aethylnitrolsäure und Kaliumäthylat bei tiefer Temperatur vermischt und die dunkelrothe Lösung mit Aether fällt, so tritt zunächst eine farblose, anscheinend amorphe Fällung auf, die in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und sich in ihr erst allmählich in die langen, dunkelrothen, glänzenden Krystalle des erythronitrolsauren Kaliums verwandelt.

Es gelingt bisweilen, eine geringe Menge dieses weissen Salzes zu isoliren; es färbte sich jedoch sehr bald roth und verschmierte, sodass jede weitere Untersuchung unmöglich war. Dieses Salz von äusserst labiler Natur entsteht unter den gegebenen Bedingungen stets vor dem rothen Salz auch bei Anwendung von überschüssigem Kali, ebenso auch bei vorsichtigem Fällen einer alkoholischen Lösung des reinen erythronitrolsauren Kaliumsalzes durch Aether, doch stets nur im Kältgemisch. Die bei der Darstellung des erythronitrolsauren Silbers primär entstehende gelbe, nicht krystallinische Fällung scheint diesem Salze analog zu sein.

Gelbes, saures, nitrolsaures Kalium.

Zu der kalt gesättigten alkoholischen Lösung von 1 g reiner Nitrolsäure setze man tropfenweise unter Schütteln oder stetem Umrühren mit dem Glasstabe eine möglichst concentrirte, durch Eis und Kochsalz abgekühlte, absolut alkoholische Lösung von 0.2 g metallischem Kalium.

Sind die Lösungen genügend concentrirt, so scheiden sich bereits beim ersten Tropfen kleine, citronengelbe, glänzende Krystallblättchen

aus; bei weiterem Zufügen der berechneten Menge Alkali erstarrt allmählich die ganze Flüssigkeit zu einem gelben, krystallinischen Product. Dieses Salz wird schnell abgesaugt, einmal mit kaltem, absolutem Alkohol gewaschen, auf Thon gepresst und etwa 10 Minuten im Dunkelexsiccator über Kali getrocknet.

Die Verbrennung musste in einem doppelt langen Verbrennungsröhr durchgeführt werden, da in einem Röhr gewöhnlicher Länge selbst bei langsamem und vorsichtigem Anheizen eine stürmische Zersetzung nie zu vermeiden war.

$C_3H_2N_2O_2K \cdot C_2H_4O_3$. Ber. C 19.51, H 2.85, K 15.85, N 22.76.

Gef. » 19.45, » 2.90, » 15.78, » 23.01.

Für die Darstellung dieses Salzes ist es nothwendig, genau die für $\frac{1}{2}$ Molekül berechnete Menge Kaliumäthylat anzuwenden. Bei Anwendung von überschüssigem Kalium geht das Salz in die rothe Lösung des Erythrosalzes über, aus der aber durch Hinzufügen neuer Mengen von Nitrolsäure das gelbe Salz wieder ausgefällt werden kann.

Dieses saure Kaliumsalz ist sehr unbeständig, nur bei tiefen Temperaturen haltbar und gegen Licht empfindlich. Im Dunkelexsiccator und in der Kälte aufbewahrt, nahm es innerhalb 2 Stunden nur um 0.37 pCt. ab; dagegen zersetzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald zu einer nach Eisessig und Salpetrigsäure riechenden zähen Masse.

Die Gewichtsabnahme betrug nach vollständiger Zersetzung bei verschiedenen Präparaten 25—26.06 pCt. Versucht man, es aus absolutem Alkohol umzukrystalliren, so erhält man stets etwa gleiche Mengen des gelben und des rothen Salzes. Auch mit Aether ist es nicht zu reinigen, da beim Digeriren die Säure herausgewaschen wird und das Erythrosalz zurückbleibt.

Bei der kryoskopischen Untersuchung des sauren Salzes in wässriger Lösung ergaben sich folgende Resultate:

Concentration der Lösung in pCt.	Depression	Molekulargewicht		Ber. Mol.-Gew.
		gef.	ber.	Gef. Mol.-Gew.
7.903	0.190	76.9	246	3.2
6.956	0.161	79.6	246	3.1
3.652	0.082	82.0	246	3.0
3.345	0.082	74.9	246	3.2

Das Verhältniss zwischen dem berechneten und gefundenen Molekulargewicht beträgt rund 3, das Salz ist also in wässriger Lösung in ein Molekül nicht dissociirter freier Nitrolsäure und ein Molekül des in 2 Ionen dissociirten Erythrosalzes gespalten.

Das das gelbe Salz nicht in wässriger Lösung existirt, ist noch deutlicher ersichtlich aus der elektrischen Leitfähigkeit bei 0°:

v	32	64	128	256	512	1024,
"	49.72	51.49	52.95	54.51	55.83	57.16.

Vergleichsweise wurde ebenfalls bei 0° die Leitfähigkeit der Lösung des erythronitrolsauren Kaliums bestimmt, in welche die äquivalente Menge freier Säure eingetragen war:

v	32	64	128	256	512	1024,
"	—	51.51	53.12	53.75	57.04	57.13.

Beide Bestimmungen liefern also fast übereinstimmende Resultate. Die Werthe für μ sind besonders bei zunehmendem v nur um etwa 2—3 Einheiten geringer, als die von reinem erythrolsauren Kalium. Dies ist indess nur auf die Aenderung des Zustandes im Lösungsmittel durch die Anwesenheit eines dritten, an sich indifferenten Stoffes, der Nitrolsäure, zurückzuführen. Denn auch Acetonitril, für welches bei $v = 32 \mu = 0.18$ festgestellt wurde, das also ebenso minimal leitet wie die Nitrolsäure, drängt den Dissociationsgrad des Erythrosalzes in etwa demselben Maasse zurück, wie die freie Nitrolsäure; es wurde nämlich gefunden für erythronitrolsaures Kalium + Acetonitril:

v	64	1024,
"	51.0	57.6.

Saures nitrolsaures Ammonium.

Wird in die durch Eis und Kochsalz gut abgekühlte, ätherische Lösung reine Aethylnitrolsäure unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit völlig trocknes Ammoniakgas im Ueberschuss eingeleitet, so entsteht direct ein aus feinen, glänzenden Kryställchen bestehender gelber Niederschlag. Dieser wird nach schellem Absaugen und Abpressen höchstens 5 Minuten im Vacuum über Kali getrocknet, da er bereits in der Kälte schnell an Gewicht verliert. Nach 10 Minuten betrug die Gewichtsabnahme rund 0.5 pCt., nach 20 Minuten 1 pCt., nach 30 Minuten 1.2 pCt. und nach einigen Stunden hatte sich das Präparat zu einer stark nach Essigsäure riechenden, zähen, blasigen Masse zersetzt. Wiewohl nun die Analyse des frisch bereiteten Salzes im doppelt langen Verbrennungsrohr mit möglichster Sorgfalt durchgeführt wurde, so war doch selbst bei langsamem Anwärmen eine spontane Zersetzung der Substanz im Schiffchen trotz mehrfacher Wiederholung nie völlig zu vermeiden. Es konnten deshalb auch keine genauen Resultate erhalten werden.

$C_2H_3N_3O_3NH_4 \cdot C_2H_4N_3O_3$. Ber. C 21.33, H 4.88.

Gef. » 19.73, 20.51, 20.14, » 4.70, 4.93, 5.14.

Auf eine Stickstoffbestimmung nach Dumas musste wegen der grossen Zersetzlichkeit verzichtet werden. Auch durch Destillation

mit Natron war der Ammoniakgehalt nicht einmal annähernd zu bestimmen, da, wie später gezeigt werden soll, auch die freie Säure und das erythronitrosaure Kalium bei der Destillation in alkalischer Lösung schon Ammoniak liefern.

Dass dieses Salz aber trotz der mangelhaften Analysenresultate das saure Ammoniumsalz ist, zeigt sich dadurch, dass es sich dem gelben Kaliumsalz ganz analog verhält. Es löst sich auch in gewöhnlichem Alkohol und Wasser mit rother Farbe und kann aus der absolut alkoholischen Lösung beim Abdampfen im Vacuum in langen, nadelförmigen Krystallen zurückerhalten werden. Es schmilzt bei 78° unter völliger Zersetzung.

Die Umwandlung der farbigen Erythro-Salze in die farblosen Leuko-Salze,

die V. Meyer für eine Zersetzung der rothen Salze in Nitrite hielt, wurde zuerst am Silbersalz beobachtet, verläuft aber am glattesten beim Kaliumsalz.

Lässt man abgewogene Mengen des schön krystallisirten rothen Kaliumsalzes im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird es zuerst an den dem Lichte ausgesetzten Stellen langsam entfärbt und hat sich nach Verlauf von etwa 12 Stunden in ein rein weisses Pulver verwandelt. Die Gewichtsabnahme beträgt hierbei nur $\frac{1}{2}$ bis höchstens 1 pCt., sodass es schon danach nicht in Kaliumnitrit übergegangen sein kann.

Noch schneller erfolgt die Umsetzung, wenn man das erythronitrosaure Kalium, vor Feuchtigkeit geschützt, im Thermostaten auf 55—60° erwärmt; die Isomerisation ist dann in 1—1 $\frac{1}{4}$ Stunden ohne nennenswerthen Gewichtsverlust vollendet.

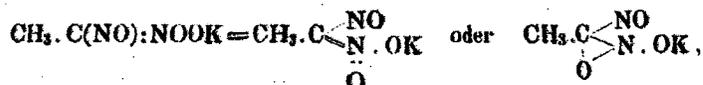
Erwärmt man auf höhere Temperatur, so explodirt das Salz oder es entsteht Aldehyd und Ammoniak in Folge langsamer Zersetzung. Die Umwandlung in wässriger Lösung verläuft weniger glatt, denn die Fällungen mit Silbernitrat zeigten dann meist in Folge von Nitritbildung einen zu hohen Silbergehalt.

Die Umlagerung des rothen Silbersalzes in das weisse vollzieht sich noch rascher, ist aber wegen der geringeren Beständigkeit und Reinheit des erythronitrosausen Silbers etwas schwieriger und nicht so exact zu verfolgen.

Das tief dunkelrothe Silbersalz beginnt schon bei mittlerer Temperatur im Exsiccator nach 5—10 Minuten sich zu entfärben und ist (je nach der etwas wechselnden Zimmerwärme) nach weiteren 10 bis 20 Minuten fast weiss geworden. Der Gewichtsverlust betrug hierbei meist etwa 0.2—0.4 pCt., war aber in einzelnen Fällen überhaupt

nicht nachzuweisen. Erst als das Salz weiss geworden war, trat derselbe, indess nur langsam auf; er bedeutet alsdann wohl zweifellos, dass das weisse Salz sich langsam zu Silbernitrit zersetzt.

Leukonitrolsaures Kalium = Nitroso-Isonitroäthan-Kalium,



wird in der oben angegebenen Weise aus dem erythronitrolsauren Salze gewonnen und von den geringen Mengen gleichzeitig entstandenen Kaliumnitrits am besten durch wiederholtes Fällen der methylalkoholischen Lösung mit Aether befreit. Man erhält es so als ein farbloses, amorphes, wenig explosives Pulver, das auffallender Weise in Methylalkohol leichter löslich ist, als in Wasser. Auch aus alkoholischer Lösung fällt es immer amorph aus.

$\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{K}$. Ber. K 27.42. Gef. K 27.49, 27.55.

Auf weitere Analysen konnte deshalb verzichtet werden, weil die Zusammensetzung des weissen Salzes daraus am deutlichsten hervor- geht, dass es ohne merkliche Gewichtsabnahme aus dem rothen Salze entsteht.

Die Bestimmung des Molekulargewichts wurde wieder auf kryoskopischem Wege durchgeführt und ergab folgende Resultate:

Leukonitrolsaures Kalium.

Concentration der Lösung in pCt.	Depression	Molekulargewicht		Ionenzahl
		Gef.	Ber.	
3.4433	0.102	62.5	142	2.2

Das Resultat ist also dasselbe wie für das Erythrosalz; mithin sind beide Salze nicht polymer, sondern isomer.

Leukonitrolsaures Silber

entsteht nicht nur durch directe Umwandlung aus dem erythronitrolsauren Silber, sondern auch durch doppelte Umsetzung aus leukonitrolsaurem Kalium und Silbernitrat. Es bildet, auf beide Weisen dargestellt, ein weisses Pulver, das in Wasser und verdünntem Alkohol völlig unlöslich und in festem Zustande weit weniger explosiv ist, als das erythronitrolsaure Silber. Die Analyse gab etwas schwankende, theils höhere, theils niedrigere Werthe, als der Formel entsprechen. Quecksilberchlorid und Bleiacetat erzeugen ebenfalls farblose, amorphe Niederschläge. Aus anderen Metallsalzen wurden keine Fällungen erhalten.

Der Uebergang der leukonitrosaurer Salze in Nitrite

lässt sich am besten in alkoholischer Lösung folgendermassen beobachten: das leukonitrosaurer Kalium wurde aus erythronitrosaurer Kalium durch Erwärmen der alkoholischen Lösung auf etwa 60° hergestellt; nach etwa 1/2 Stunde war die vorher blutrothe Lösung entfärbt, also die Umlagerung vollendet, ohne dass eine Trübung eingetreten war. Erhält man nun die alkoholische Lösung des leukonitrosaurer Kaliums noch länger bei derselben Temperatur, so scheiden sich allmählich farblose, durchsichtige Krystalle aus, während ein farbloses Gas entwickelt wird und die farblose, neutrale Lösung saure Reaction annimmt. Die mit wenig Alkohol gewaschenen Krystalle erwiesen sich als reines Kaliumnitrit.

KNO_2 . Ber. K 45.88. Gef. K 45.64.

In wässriger, neutraler Lösung erfolgt die Nitritbildung noch schneller als in alkoholischer, wovon wir uns dadurch überzeugen konnten, dass die durch Silbernitrat erhaltenen Fällungen ziemlich rasch an Explosivität abnahmen, an Silbergehalt aber zunahmen, und schliesslich reines Silbernitrit darstellten.

Ber. Ag 70.13. Gef. 70.00.

Auch durch längeres Stehen gehen die leukonitrosaurer Salze allmählich in Nitrite über.

Das freie Nitroso-Isonitroäthan, d. i. die der weissen Salzreihe zu Grunde liegende Säure, ist auch nicht vorübergehend in wässriger Lösung nachweisbar, geschweige denn isolirbar. Säuert man nämlich die wässrige Lösung des leukonitrosaurer Kaliums mit verdünnter Schwefelsäure an, so tritt auch bei 0° sofortige Zersetzung unter Bildung der unten angeführten Producte ein; durch Extrahiren mit Aether wird nach Abdampfen desselben kein Rückstand erhalten. Auch wenn man unter Vermeidung jedes Säureüberschusses eine abgewogene Menge leukonitrosaurer Silbers in wässriger oder ätherischer Suspension mit der berechneten Menge titrirter Salzsäure schüttelt, treten augenblicklich dieselben Zersetzungsproducte auf.

Spaltung der isomeren Salze aus Aethylnitrosäure.

a) In saurer Lösung.

Zur Spaltung der Erythrosalze oder, was hier auf dasselbe hinauskommt, der freien Aethylnitrosäure in saurer Lösung wurde etwa je 1/2 g der Substanzen in wässriger Lösung mit ungefähr 10 ccm verdünnter Salzsäure gekocht. Der grössere Theil der Flüssigkeit wurde überdestillirt, der Rest der salzsauren Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Im Destillat befanden sich Essigsäure und salpetrige Säure; der Abdampfrückstand enthielt, entgegen der Angabe V. Meyer's, nicht unbedeutliche Mengen von salzsaurem Hydroxylamin.

Genau ebenso verhielt sich auch das leukonitrosaurer Kaliumsalz in saurer Lösung; es ergab Essigsäure, salpetrige Säure und Hydroxylamin.

b) In alkalischer Lösung.

Während die Spaltungsproducte beider Salzreihen in saurer Lösung völlig identisch sind, verhalten sich die erythro- und leukonitrosaurer Salze in alkalischer Lösung, in der sie wenigstens einige Zeit als solche intact bleiben, in einem Punkte verschieden. Die Lösung des rothen Salzes ist bei Anwesenheit von überschüssigem Kali bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich lange haltbar, entfärbt sich aber beim Kochen und zwar stets unter Entwicklung einer freilich geringen Menge von Ammoniak. Diese betrug nach der Titration des aufgefangenen Destillats bei der freien Nitrosäure rund 4 pCt., bei dem Erythrosalz 2—2.5 pCt., bei dem sauren Kaliumsalz rund 4—5 pCt. und bei dem sauren Ammoniumsalz, abzüglich der für 1 Mol. berechneten Menge Ammoniak, sogar fast 8 pCt.

Diese kochend entfärbten Lösungen gaben beim Ansäuern und Ueberdestilliren salpetrige Säure und Essigsäure, aber nicht Aldehyd. Nur bei langsamem Erhitzen der rothen Salzlösung war in Folge von partieller vorheriger Isomerisation des rothen Salzes zu dem weissen secundär Aldehyd in geringer Menge nachweisbar.

Wird dagegen leukonitrosaurer Kalium in gleicher Weise mit Kali stehen gelassen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald der charakteristische Geruch von Aldehydammoniak auf; nach dem Ansäuern ist in dem Destillat, ausser salpetriger Säure, durch die reducirende Wirkung auf Fehling'sche Lösung Aldehyd nachzuweisen.

Aus den Erythrosalzen entsteht also hierbei primär nicht Aldehyd, aus den Leukosalzen nicht Essigsäure.

Reduction der rothen, gelben und weissen Salze aus Nitrosäure.

Nach der von V. Meyer und Constam¹⁾ gegebenen und von uns durchaus bestätigten Vorschrift erhält man durch Reduction von freier Aethylnitrosäure mit Natriumamalgam Azaurolsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. Auch wenn man direct die erythronitrosaurer oder die gelben, sauren Salze in derselben Weise reducirt, entsteht Azaurolsäure und zwar in derselben Ausbeute von 10—12 pCt. des Gewichts der Nitrosäure. Die Entwicklung von Ammoniak erfolgt bei diesem Versuche erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen

¹⁾ Ann. d. Chem. 214, 328—337.

des Reaktionsgemisches, sodass wohl primär Hydroxylamin entsteht das erst durch den naschenden Wasserstoff in alkalischer Lösung in Ammoniak übergeführt wird.

Die Reduction der Nitrosäure durch Aluminiumamalgam in wässriger Lösung verläuft sehr lebhaft, liefert aber, selbst wenn man das Amalgam in kleinen Mengen in die auf 0° abgekühlte Lösung einträgt, nur Spuren von Azaurolsäure. Im sauren Destillat befanden sich Essigsäure und salpetrige Säure, im Rückstande Hydroxylamin. In den späteren Stadien der Reduction trat ebenfalls Ammoniak in reichlicher Menge auf.

Die Reduction der Leukosalze, in gleicher Weise mit Natriumamalgam bei 0° durchgeführt, liefert ebenfalls erst nach einiger Zeit Ammoniak. Ferner entstehen salpetrige Säure und Aldehyd. Azaurolsäure fällt dagegen beim Ansäuern der alkalischen Lösung nicht aus.

Esterificirung der Erythrosalze.

Jod-Methyl oder -Aethyl wirken auf erythronitrosäures Kalium nicht ein, heftig dagegen auf erythronitrosäures Silber. Um die Reaction zu verlangsamen, wurde das Silbersalz in ätherischer Suspension unter guter Kühlung mit etwas weniger, als der berechneten Menge Jodmethyl oder Jodäthyl versetzt. Aus den ätherischen Auszügen hinterblieben flüchtige, schwach gelb gefärbte Oele, welche jedoch auch bei längerem Stehen und bei tiefen Temperaturen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Auch bei den Versuchen, den Benzylester sowohl durch Einwirkung von Benzyljodid auf erythronitrosäures Silber, wie auch durch Behandeln von Dibromnitroäthan mit α -Benzylhydroxylamin darzustellen, resultirten nicht krystallisirende Oele.

Erfolgreicher endlich waren die Versuche zur Darstellung des reinen *p*-Nitrobenzylesters.

Aethylnitrosäure-*p*-Nitrobenzyläther,



Erythronitrosäures Silber wurde in ätherischer Suspension mit etwa der Hälfte der berechneten Menge *p*-Nitrobenzyljodid geschüttelt. Beim Abdunsten des Filtrats im Vacuum hinterblieb der Aether in schwach gelb gefärbten Krystallblättchen, die leicht löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther sind und nach wiederholtem Ausfällen aus Benzollösung mit Petroläther fast farblos werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 72—73°.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6$. Ber. C 45.38, H 3.76.
Gef. » 45.88, » 3.83.

Derselbe Ester wurde unter gleichen Versuchsbedingungen in wärmerer Jahreszeit nur als schwach gelbes, nicht krystallisirendes Oel erhalten. Das überschüssige *p*-Nitrobenzyljodid konnte nur dadurch entfernt werden, dass die ätherische Lösung des Esters wiederholt mit Silbersalz geschüttelt wurde. Trotzdem ergab dieser ölige Ester fast dieselben Analyseergebnisse:

$C_9H_9N_3O_4$. Ber. C 45.38, H 3.76.
Gef. » 45.91, » 4.12.

Alle diese Aether, auch die obigen, nur in unreinem Zustande erhaltenen Oele, versiften sich mit wässrigem oder alkoholischem Kali zu den rothen Lösungen der erythronitrosäuren Salze, aus denen die Nitrosäure regenerirt werden kann.

Die Esterificirung der leukonitrosäuren Salze ist noch schwieriger durchzuführen und gelingt auch nur mit dem Silbersalz. Die Einwirkungsproducte, selbst der *p*-Nitrobenzyläther, waren in allen Fällen farblose Oele. Letzterer war trotz wiederholten Digestirens mit dem Leuko-Silbersalz niemals völlig rein zu erhalten, denn wiederholt durchgeführte Analysen ergaben bis zu 4 pCt. weniger Kohlenstoff, als der Formel entspricht.

Die Aether aus den leukonitrosäuren Salzen unterscheiden sich aber darin wesentlich von den aus erythronitrosäurem Silber erhaltenen Aethern, dass sie nicht wie jene zu den rothen Lösungen der Erythrosalze, sondern zu dem farblosen Leukosalz verseifbar sind, das durch die Fällung des Silbersalzes identificirt wurde. Die aus beiden Salzreihen erhaltenen Aether sind also nicht identisch. Nur der *p*-Nitrobenzyläther gab mit alkoholischem Kali eine tiefrothe Lösung, aus der nach dem Uebersättigen mit verdünnter Säure stets eine geringe Menge eines krystallinischen Productes zu isoliren war. Vermuthlich besteht letzteres, das wegen unzureichender Menge nicht näher zu untersuchen war, aus *p*-Nitro-Phenylnitromethan, welches als Zersetzungsproduct entstanden sein kann und ebenfalls mit Alkalien rothe Salzlösungen erzeugt.

Bromirungsproducte.

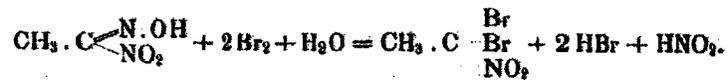
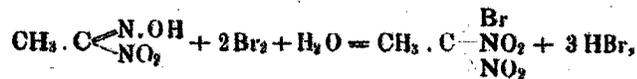
a) Aus erythronitrosäurem Kalium.

Eine Einwirkung von Brom auf freie Aethylnitrosäure findet nicht statt.

In alkalischer Lösung, also in Form der Erythrosalze, entsteht bei gewöhnlicher Temperatur nach Ter Meer¹⁾ ein Gemisch von Bromdinitroäthan und Dibromnitroäthan, welches beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Dinitroäthankalium liefert.

¹⁾ Ann. d. Chem. 181, 1.

Ter Meer formulirte die Bildung dieses Gemisches folgendermaassen:



Doch können diese Formulierungen schon deshalb nicht genau sein, weil eben nicht die freie Nitrolsäure, sondern nur die Erythro-salze reagiren, ähnlich wie ein Einwirkungsproduct von Brom nicht aus Nitroäthan, sondern nur aus dem Natriumsalz des Isonitroäthans entsteht. Jedenfalls sind die bromirten Nitrokörper secundär aus einem primär gebildeten blauen Körper entstanden, den man folgendermaassen erhält. Trägt man in die durch Eis und Kochsalz gekühlte, alkalische Lösung der Nitrolsäure tropfenweise Brom ein oder saugt man Bromdämpfe durch die Lösung hindurch, so scheidet sich unter Entfärbung der wässrigen Flüssigkeit ein tief dunkelblaues, schweres Oel aus, das die Schleimhäute der Nase und die Augen auf's Heftigste angreift. Versucht man dieses Oel zu isoliren, indem man es mit Aether oder Ligroin extrahirt, so zersetzt es sich beim Abdunsten des Lösungsmittels auch in der Kälte unter Entfärbung in Nitrolsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Bromdinitroäthan. Die Abscheidung von Nitrolsäure erfolgt auch, wenn man das Bromirungsproduct in der wässrigen Suspension einige Zeit in Eiswasser stehen lässt.

Bei dieser grossen Veränderlichkeit war das primäre Bromid nicht vollständig zu reinigen, auch zeigte es eine andauernde Gewichtsabnahme, sodass wiederholt durchgeführte Brombestimmungen sehr schwankende Analysenresultate lieferten. Jedoch ist die Annahme, dass in diesem Product ein Nitro-Nitrosobromäthan vorliegt, höchst wahrscheinlich in Folge der Arbeiten Piloty's¹⁾, wonach Oxime durch Brom in blau gefärbte, flüchtige Nitrosoverbindungen übergehen. In Uebereinstimmung hiermit steht auch, dass das blaue Oel beim Aufbewahren Nitrolsäure bildet.

Ebenfalls ein blaues, aber noch unbeständigeres Oel entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylnitrolsäure in alkalischer Lösung. Eine Einwirkung von Jod unter denselben Bedingungen war nicht zu bemerken.

b) Einwirkung von Brom auf leukonitrolsaures Kalium.

Wird zu der wässrigen Lösung des leukonitrolsauren Kaliums bei 0° tropfenweise Brom hinzugefügt, so bildet sich augenblicklich

¹⁾ Diese Berichte 29, 1559; 30, 1656.

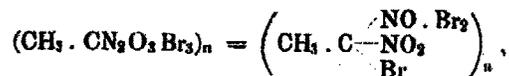
ein orangegelber, flockiger Niederschlag. Sobald sich derselbe durch weiteren Zusatz von Brom auch bei heftigem Schütteln nicht mehr vermehrt, wird das überschüssige Brom durch Hindurchsaugen eines Luftstromes entfernt und die Substanz abfiltrirt. Der so erhaltene Körper ist anscheinend völlig amorph und in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich. Anscheinend wird er auch beim Verweilen im Exsiccator nicht verändert. Jedoch verliert er hierbei und ebenso beim Auswaschen mit den genannten Flüssigkeiten langsam Brom, ohne sein Aussehen zu ändern. Sobald das Gewicht constant geworden, liegt das polymere Nitronitrosobromäthan vor.

$C_2H_3N_2O_2Br$. Ber. Br 43.73, N 15.30,
Gef. „ 43.31, „ 14.11.

Der Grund des schlechten Stimmens der Analyse liegt wenigstens theilweise darin, dass beim Fällen des Bromids aus der Lösung des Leukosalzes stets kleine Meugen von anorganischen Salzen mit niedergehoben werden, die durch Waschen nicht vollständig zu entfernen sind.

Dieses Monobromid schmilzt und explodirt bei $164 - 165^\circ$. Bei der Reduction durch Natriumamalgam zerfällt es wie die Muttersubstanz in Aldehyd, salpetrige Säure und Ammoniak; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure liefert es Essigsäure, salpetrige Säure und reichliche Mengen von Hydroxylamin. In Natronlauge löst es sich leicht unter Entfärbung; hierbei tritt gleichzeitig der für die Bromnitrokörper charakteristische stechende Geruch auf.

Das ursprüngliche Bromirungsproduct, welches sich äusserlich kaum von dem bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Monobromderivat unterscheidet, besteht im Wesentlichen aus einem Bromadditionsproducte desselben, also aus einem Tribromid.



das freilich die addirten Bromatome schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch verliert.

Das direct aus der Bromirungsflüssigkeit abfiltrirte, rasch getrocknete und dann analysirte Product enthielt z. B.

1. 67.23, 2. 62.65, 3. 67.27 pCt. Br,

während sich für obige Formel 69.97 pCt. Br berechnet. Der Mindergehalt an Brom erklärt sich dadurch, dass das Tribromid überhaupt

nicht als solches zu constantem Gewicht zu bringen ist, sondern ziemlich rasch Brom verliert und in das Monobromid übergeht.

Nach Kissel¹⁾ entsteht bei der Einwirkung von vierprocentigem Natriumamalgam auf Nitroäthan Isoäthylnitrolsäure, die im Gegensatz zur gewöhnlichen Nitrolsäure farblose Salze bilden soll. In der Absicht, dieses interessante Isomere auch hinsichtlich der Salzbildung mit der Aethylnitrolsäure zu vergleichen, wurden die Angaben Kissel's, soweit es bei ihrer kurzen und unbestimmten Fassung möglich war, möglichst genau befolgt. Wurde nach beendeter Reduction unter sorgfältiger Vermeidung einer Temperaturerhöhung vorsichtig mit Säuren versetzt, so färbte sich die alkalische Lösung in der That nicht roth, während bei der Darstellung der gewöhnlichen Aethylnitrolsäure aus Nitroäthan und salpetriger Säure in alkalischer Lösung jeder Tropfen Säure sofort eine intensiv rothe Färbung hervorruft, die erst bei bleibender saurer Reaction wieder verschwindet. Trotzdem wurde aber nach dem Ansäuern der nicht roth gewordenen, alkalischen Lösung und Ausäthern die gewöhnliche Nitrolsäure erhalten, die nunmehr mit Alkalien die bekannten rothen Lösungen gab.

Die Angabe Kissel's über die Entstehung einer farblose Salze bildenden Isoäthylnitrolsäure wurde also insofern bestätigt, als danach in der alkalischen Lösung wirklich eine Säure vorhanden zu sein scheint, die farblose Salze mit Alkalien erzeugt. Nur konnte diese Isoäthylnitrolsäure nicht isolirt werden, sondern statt ihrer nur gewöhnliche Aethylnitrolsäure. Vielleicht geht also die Isoäthylnitrolsäure sehr leicht in die gewöhnliche Nitrolsäure über.

Aus Methyl- und Propyl-Nitrolsäure erhält man zwar ebenfalls primär rothe Salze; dieselben sind jedoch so unbeständig und liefern auch so unbeständige Umwandlungsproducte, dass alle weiteren Versuche abgebrochen wurden.

¹⁾ Jahresbericht d. Chem. f. 1882, 453; f. 1884, 583.

480. W. Landsberger: Einige Abkömmlinge des *o*-Tolunitrils.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. November.)

Anlässlich einer Untersuchung über Pseudophtalimidin, Phtalimidin und *o*-Cyanbenzylamin, über welche Hr. Prof. Gabriel mit mir¹⁾ berichtet hat, habe ich einige ebenfalls aus *o*-Tolunitril erhaltliche Verbindungen dargestellt, die ich im Folgenden kurz beschreiben will.

I. Nitrirung des *o*-Tolunitrils.1. 4-Nitro-*o*-tolunitril, $C_6H_3(CH_3)(CN)(NO_2)$.

Zu 6 g *o*-Tolunitril wurden allmählich 30 ccm entrötheter, rauchender, durch eine Kältemischung gekühlter Salpetersäure hinzugefügt und die erhaltene gelbe Lösung auf zerstoßenes Eis gegossen. Es fielen weisse Flocken (7.5 g Rohproduct) aus, die durch Umkrystallisiren aus siedendem 95-procentigem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 105° anschossen. Sie sind leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol und heissem Alkohol, schwerer in Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heissem Wasser, sehr schwer in Petroläther und sublimiren schon bei 100° zu feinen, langen Nadeln.

I. 0.1764 g Sbst.: 0.3793 g CO₂, 0.0648 g H₂O.

II. 0.1640 g Sbst.: 23.6 ccm N (13°, 769.5 mm).

C₆H₃N₂O₄. Ber. C 59.26, H 3.70, N 17.28.

Gef. » 53.64, » 4.08, » 17.26.

2. 4-Nitro-*o*-toluylsäureamid, $C_6H_3(CH_3)(CO.NH_2)(NO_2)$.

Zur Ueberführung in das Amid wurden 2 g Nitronitril in 12 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, und die Lösung ungefähr 1½ Stunden auf einem Wasserbade erwärmt. Als man die erkaltete Flüssigkeit in Eiswasser goss, fiel Nitrotoluylsäureamid aus, das sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reinigen liess.

Die Substanz stellt weisse, feine, glänzende Nadeln dar, die in Aceton, heissem Essigester, Alkohol, Wasser und Eisessig leicht, in Aether und Ligroin dagegen nur sehr schwer löslich sind. Schmp. 173°.

I. 0.1854 g Sbst.: 0.3648 g CO₂, 0.0762 g H₂O.

II. 0.1767 g Sbst.: 23.24 ccm N (18°, 771 mm).

C₆H₃N₂O₃. Ber. C 53.33, H 4.44, N 15.56.

Gef. » 53.66, » 4.57, » 15.46.

Die angegebene Stellung der Nitrogruppe folgt aus der Beobachtung, dass das Amid durch rauchende Salzsäure bei 100° zu der bei 179° schmelzenden 4-Nitro-*o*-toluylsäure verseift wird.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2732.

3. 4-Amino-*o*-tolunitril, $C_8H_7(CH_3)(CN)(NH_2)$.

Man löst 6 g rohes 4-Nitro-*o*-tolunitril in siedendem, absolutem Alkohol, fügt zu der heissen Lösung etwa 10 g granuliertes Zinn und giesst rauchende Salzsäure in kleinen Portionen so lange hinzu, bis eine Probe der Lösung auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr giebt. Darauf wird heiss vom Zinn abfiltrirt und das Filtrat mit Kalilauge bis zur Wiederauflösung des Zinnoxiduls versetzt. Den ungelöst gebliebenen, schwach rötlich gefärbten Körper (4.1 g) gewinnt man durch Umkrystallisiren aus siedendem Petroläther in weissen, filzigen Nadeln vom Schmp. 88° , die sich an der Luft gelb färben. Sie sind in Petroläther sehr schwer, in heissem Wasser schwer, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1224 g Sbst.: 0.3256 g CO_2 , 0.0694 g H_2O .

$C_8H_7N_2$. Ber. C 72.73, H 6.06.
Gef. » 72.55, » 6.80.

Das Chlorhydrat, $C_8H_7N_2 \cdot HCl$, wurde durch Eindampfen der Base mit Salzsäure und nachheriges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol als glänzende, gelblich-weiße Nadeln erhalten, die nach vorangehender partieller Zersetzung bei ca. 220° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmolzen.

0.1577 g Sbst.: 0.1322 g AgCl.

$C_8H_7N_2Cl$. Ber. Cl 21.02. Gef. Cl 20.74.

Das Pikrat, $C_8H_7N_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, erhält man in citronengelben, concentrisch gruppirten Nadelchen, die zwischen 177° und 179° unter Braunfärbung schmelzen.

0.1644 g Sbst.: 28.42 ccm N (22° , 752 mm).

$C_{14}H_{11}N_5O_7$. Ber. N 19.39. Gef. N 19.46.

Das Platinsalz, $2(C_8H_7N_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$, bildet braungelbe Krystalle, die sich oberhalb 240° allmählich zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

0.1645 g Sbst.: 0.0465 g Pt.

$C_{16}H_{14}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 28.33. Gef. Pt 28.27.

II. *o*-Cyanbenzylchlorid und Anilin.

Während der *m*- und auch der *p*-Cyanbenzaldehyd¹⁾ schon seit einer Reihe von Jahren bekannt sind, ist der *o*-Cyanbenzaldehyd noch nicht isolirt worden, trotzdem seine Untersuchung gerade nach mehreren Seiten hin von Interesse zu werden verspricht. Es erschien möglich, den *o*-Cyanbenzaldehyd ausser nach der üblichen Methode durch Oxydation von *o*-Cyanbenzylchlorid mittels Kupfernitrat, über deren Erfolglosigkeit Theodor Posner²⁾ übrigens inzwischen ausführlich be-

¹⁾ Reinglass, diese Berichte 24, 2421. ²⁾ Diese Berichte 30, 1693.

richtet hat, aus dem *o*-Cyanbenzylamin zu erhalten. Ich versuchte also demnächst diese Base aus *o*-Cyanbenzylchlorid und Anilin darzustellen.

1. *o*-Cyanbenzylamin, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

6 g *o*-Cyanbenzylchlorid werden allmählich in etwa 14 ccm auf ca. 90° erhitztes Anilin eingetragen. Das Chlorid löst sich sofort auf. Die dunkelbraune Lösung wird noch ca. 1 Stunde auf dieser Temperatur erhalten und mit etwas mehr, als der berechneten Menge Natronlauge versetzt. Das überschüssige Anilin treibt man ab, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure und filtrirt von einigen, nicht gelösten Flocken. Aus dem Filtrat fällt Kalilauge eine schmutzige weiße Masse, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute ist annähernd die theoretische, das erhaltene Product fast weiss. Es ist im Wasser unlöslich, in Aether schwer, in heissem Benzol, Aceton, Alkohol leicht löslich. Schmp. zwischen 124° und 126°.

I. 0.1430 g Sbst.: 0.4242 g CO_2 , 0.0795 g H_2O .

II. 0.1382 g Sbst.: 16.7 ccm N (25°, 758.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3$. Ber. C 80.77, H 5.77, N 13.46.

Gef. » 80.90, » 6.17, » 13.52.

Das Chlorhydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$, wird aus seiner Lösung in siedendem Essigester, dem man einige Tropfen Alkohol zugesetzt hat, durch Aether als weisser, amorpher Niederschlag gefällt, der bald zu Prismen erstarrt, und zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es färbt sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen schon gegen 120° grau, dann braun und zersetzt sich vollständig bei 238°.

0.1490 g Sbst.: 0.0866 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. Cl 14.49. Gef. Cl 14.38.

Das Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$, fällt in schwer löslichen, gelben Nadelchen aus. Er schmilzt nach vorangehender Braunfärbung bei 186°.

0.1435 g Sbst.: 21 ccm N (25° und 760 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. N 16.02. Gef. N 16.33.

Das Platinat, $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_6$, bildet orangefarbene, wetzsteinförmige Krystalle, die sich bei ungefähr 223° zersetzen.

0.1639 g (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet): 0.0384 g Pt.

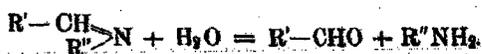
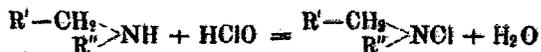
$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 23.53. Gef. 23.40 pCt.

2. Versuche zur Darstellung des *o*-Cyanbenzaldehyds.

Um aus dem *o*-Cyanbenzylamin den *o*-Cyanbenzaldehyd zu erhalten, versuchte ich auf demselben Wege vorzugehen, welchen A. Berg¹⁾ beschritten hat. Jener französische Forscher hat, um die Constitution

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. 6, 3, 289 und Bull. de la soc. Chim. 3, 17—18, 297.

von disubstituirten, secundären, fetten Aminen festzustellen, aus diesen durch Einwirkung von Unterchlorigsäure Chloramine dargestellt, welche beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Abscheidung von Chlorkalium in tertiäre Basen mit einer Aethylenbindung übergangen. Die so erhaltenen tertiären Basen addiren beim Kochen mit Mineralsäuren 1 Molekül Wasser, indem sie sich gleichzeitig in Aldehyd und primäre Base zerlegen:



Als ich nun zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem *o*-Cyanbenzylanilin die berechnete Menge einer neutralen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, welche ich durch Einleiten von Chlorgas in eine verdünnte, durch Eiswasser gekühlte Natronlauge erhalten hatte, hinzufügte, entstand keine Trübung. Setzte ich dagegen die Lösung des unterchlorigsauren Salzes im grossen Ueberschuss hinzu, so fiel ein milchiger, gelblich-weisser Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit fast vollständig wieder löste. Nach dem Hinzufügen von etwas Thierkohle wurde heiss filtrirt. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrat concentrisch angeordnete, viereckige, schräg abgestumpfte Tafeln ab, die abgesaugt und im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden. Sie schmolzen bei 171°, um sofort wieder zu einer festen Masse zu erstarren, die bald darauf verpuffte. Auch beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft die Substanz.

0.1383 g Sbst.: 0.2901 g CO₂, 0.0591 g H₂O.

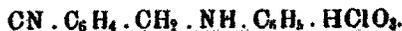
0.1738 g Sbst.: 15.2 ccm N (30°, 764 mm).

0.1524 g Sbst.: 0.0722 g AgCl.

C₁₄H₁₃N₃O₃Cl. Ber. C 57.45, H 4.44, N 9.57, Cl 12.11.

Gef. » 57.21, » 4.74, » 9.61, » 11.72.

Die Formel C₁₄H₁₃N₃O₃Cl entspricht dem chlorsauren *o*-Cyanbenzylanilin,

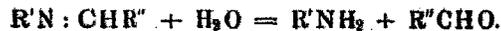


Thatsächlich lässt sich dieselbe Verbindung beim Vermischen der Lösungen von chlorsaurem Kalium und der salzsauren Base erhalten.

Ich versuchte nun, ob sich der *o*-Cyanbenzaldehyd nach dem den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. patentirten Verfahren ¹⁾ zur Darstellung aromatischer Aldehyde gewinnen lassen würde.

¹⁾ Patentanmeldung F. 9084 IV, 12.

Die Erfindung der Farbwerke beruht auf der Beobachtung, dass die Benzylverbindungen des Anilins und seiner Homologen von der allgemeinen Formel $R'NH \cdot CH_2R''$ durch zweckmässige Oxydation unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff in die entsprechenden Benzal- (Benzyliden-) Verbindungen der allgemeinen Formel $R'N:CHR''$ übergehen, welche letztere durch Mineralsäuren in Base und Aldehyd im Sinne folgender Gleichung gespalten werden:



Als gleichzeitiges Oxydations- und Spaltungs-Mittel hatte man zunächst Kaliumbichromat in salzsauer oder schwefelsaurer Lösung gewählt, hatte sich aber dann ¹⁾ für die Oxydation in neutraler oder schwach alkalischer Lösung mit den Alkali- oder Erdalkali-Manganaten oder Permanganaten entschieden, da es von Vortheil schien, die Oxydation und die Spaltung in zwei von einander getrennten Operationen vorzunehmen.

Ich wählte auch die letztere Methode, um, falls der Aldehyd selbst nicht beständig wäre, wenigstens die Benzylidenbase zu erhalten. Ich operirte dann folgendermaassen:

3 g *o*-Cyanbenzylanilin wurden in ca. 40 ccm Aceton gelöst und allmählich mit etwas mehr, als der berechneten Menge einer wässrigen, kalt gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat versetzt. Die Temperatur liess man nicht über + 10° steigen. Die Abscheidung von Braunstein ging nur sehr langsam vor sich, und selbst nach einigen Stunden war die violette Farbe des Kaliumpermanganats noch nicht vollständig verschwunden. Die Flüssigkeit wurde vom Braunstein getrennt, und das Aceton auf dem Wasserbade verdampft. Als Rückstand blieb ein Oel, welches zum überaus grössten Theile aus unveränderter Base bestand.

Bei jener niedrigen Temperatur war also die Oxydation noch nicht oder nur sehr unvollkommen vor sich gegangen. Das nächste Mal hielt ich daher die Temperatur zwischen 15—20°. Die Abscheidung von Braunstein und das Verschwinden der violetten Färbung fand diesmal in einer bedeutend kürzeren Zeit (ca. 1/2 Stunde) statt. Die Lösung wurde dann wie bei dem ersten Versuche verarbeitet.

Das entstandene gelbe Oel erstarrte erst zu einer krystallinischen Masse, nachdem es mit stark verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung der unveränderten Base erwärmt worden war. Das Product erwies sich, nachdem es aus siedendem, absolutem Alkohol in langen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkte 205° angeschossen war, als Phtalanil.

¹⁾ Patentanmeldung F. 9187 IV, 12.

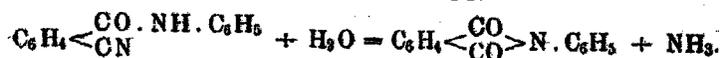
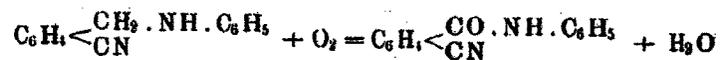
0.1356 g Sbst.: 0.3705 g CO₂, 0.0533 g H₂O.

0.1301 g Sbst.: 8 ccm N (33°, 761 mm).

C₁₄H₉NO₂. Ber. C 75.33, H 4.04, N 6.28.

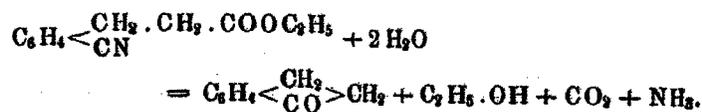
Gef. » 74.53, » 4.36, » 6.66.

Demnach hat die Oxydation nicht in gewünschter Weise je ein Wasserstoffatom von O und N abgespalten, sondern die CH₂-Gruppe in CO verwandelt; dabei ist gleichzeitig die CN-Gruppe verseift und Ammoniak abgespalten worden:



III. *o*-Cyanbenzylchlorid und Natriummethylacetessigester.

Gabriel und Hausmann¹⁾ haben durch Einwirkung von Natriumacetessigester oder von Natriummalonester auf *o*-Cyanbenzylchlorid den *o*-Cyanbenzylessigester, CN · C₆H₄ · CH₂ · CH₂ · CO₂C₂H₅, erhalten und ihn durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure in Hydrindon unter Abspaltung von Alkohol, Kohlendioxyd und Ammoniak verwandelt:



Als Nebenproduct sind bei der Bereitung des *o*-Cyanbenzylessigesters Di-cyanbenzylacetessigester, CH₂ · CO · C(CN · CH₂ · C₆H₄)₂ · CO₂C₂H₅, resp. Dicyanbenzylmalonester, C(CN · CH₂ · C₆H₄)₂ · (CO₂C₂H₅)₂, beobachtet worden.

Ich versuchte nun durch Anwendung von Natriumalkylacetessigestern resp. Natriumiso-bernsteinsäureestern auf diesem Wege zu β -Alkylhydrindonen zu gelangen. Ein β -Alkylhydrindon (das β -Methylhydrindon) ist bereits von v. Miller und Rhode²⁾ durch Eintragen von α -Methylbenzylessigsäure in heisse, concentrirte Schwefelsäure dargestellt worden. Es war zu hoffen, dass sich die Alkylhydrindone aus Natrium-alkylacetessigestern oder aus Natrium-isobernsteinsäureestern und *o*-Cyanbenzylchlorid bequemer darstellen lassen würden, als das Hydrindon selbst, da ein dem Di-cyanbenzylacetessigester entsprechendes Nebenproduct, welches die Ausbeute verringerte und die Aufarbeitung erschwerte, nicht entstehen konnte.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2017 u. f.

²⁾ Diese Berichte 23, 1883.

1. *o*-Cyan- α -methyl-hydrozimmtsäureester,
 $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Zu 17 ccm einer zweifach normalen, alkoholischen Natriumlösung werden 4.8 g Methylacetessigester und gleich darauf eine Lösung von 5 g *o*-Cyanbenzylchlorid in 20 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt. Die breiige Masse verflüssigt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die Reaction macht sich bald durch Abscheiden von Kochsalz bemerkbar.

Selbst nach 90-stündigem Kochen waren, wie eine Titration mit Normalsalzsäure ergab, nur ungefähr 75 pCt. des angewendeten Alkalis verbraucht. Die Lösung wurde dann mit Wasserdampf abgeblasen. Zuerst gingen Essigester und Alkohol, dann unverändertes Chlorid und schliesslich äusserst langsam ein chlorfreies Oel über, das mit Aether extrahirt wurde (ca. 3.5 g¹⁾). Es siedet bei ungefähr 270°. Zum Unterschiede vom Cyanbenzylessigester ist es in concentrirter Salzsäure nicht merklich löslich.

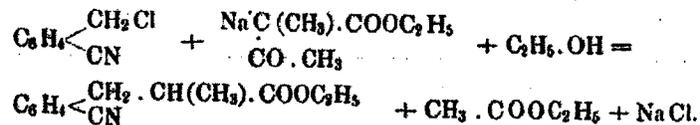
I. 0.1112 g Sbst.: 0.0706 g H₂O, 0.2933 g CO₂.

II. 0.2076 g Sbst.: 11.66 ccm N (14°, 756 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Ber. C 71.89, H 6.91, N 6.45.

Gef. » 71.77, » 7.05, » 6.58.

Die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ entspricht dem *o*-Cyan- α -methyl-hydrozimmtsäure-äthylester, der nach folgender Gleichung entstanden ist:



2. *o*-Cyan- α -methyl-hydrozimmtsäure, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$.

Während der *o*-Cyanbenzylessigester beim Stehenlassen der salzsauren Lösung oder schneller beim Erwärmen derselben in Hydrindon übergeht, wirkt concentrirte Salzsäure bei niedriger Temperatur auf den methylirten Ester nicht ein. Es wurden daher 4 g Ester mit ungefähr 20 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure zwei Stunden lang im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich Chloräthyl, aber kein Kohlendioxyd. Den mit Wasser verdünnten Rohrinhalt schüttelte ich mit Aether aus und fügte zu der abgehobenen ätherischen Lösung verdünntes Ammoniak hinzu. Aus der abgetrennten, ammoniakalischen Flüssigkeit durch Salzsäure fiel ein Oel

¹⁾ Der Versuch wurde mehrere Male wiederholt, jedoch erzielte ich selbst bei Variationen der Versuchsbedingungen keine erheblich grössere Ausbeute. Auch bei Anwendung von Isobornstainsäureester statt Methylacetessigester verlief die Reaction keineswegs glatter.

aus, welches, ausgeäthert, nach dem Verdampfen des Aethers bald zu einer festen Masse erstarrte, die sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren liess.

Die so gewonnenen weissen Nadeln be stehen aus *o*-Cyan- α -methylhydrozimmtsäure, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$.

Diese Säure ist in Holzgeist, Aethylalkohol, Chloroform, Essigester leicht löslich, in Ligroin und Wasser in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich; von warmem Schwefelkohlenstoff wird sie kaum aufgenommen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 99° .

0.1115 g Sbst.: 6.96 ccm N (19° , 775 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.34.

Ihr Silbersalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{AgNO}_2$, bildet weisse, zu Sternchen vereinigte Nadelchen, die sich gegen 190° zersetzen.

0.2711 g Sbst.: 0.20989 g Ag.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NAg}$. Ber. Ag 36.48. Gef. Ag 36.48.

3. *α -Methylhydrozimmt-*o*-carbonsäure,*

$\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$.

Da die Digestion mit rauchender Salzsäure bei 100° die Cyan-Gruppe intact liess, wurde die Temperatur gesteigert. Ich erhitzte 2 g rohe *o*-Cyan- α -methylhydrozimmtsäure mit 10 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure im Einschlussrohr 2 Stunden lang auf 160° . Beim Erkalten des Rohrinhalts und besonders beim Verdünnen mit Wasser schied sich eine feste Masse ab, aus der ich eine Säure ($1\frac{3}{4}$ g) isolirte. Die Säure wurde in wenig siedendem Wasser gelöst, aus welchem sie beim Erkalten in fast weissen Prismen vom Schmp. 142° anschoss. Sie wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzol und Petroläther, in welchen sie schwer löslich ist, leicht aufgenommen.

0.1391 g Sbst.: 0.3247 g CO_2 , 0.0732 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 63.46, H 5.77.

Gef. C 63.66, H 5.77.

Ihr Silbersalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Ag}_2\text{O}_4$, stellt mikroskopische Nadeln dar, die sich gegen 240° zersetzen.

0.2625 g Sbst.: 0.1328 g Ag.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ag}_2$. Ber. Ag 51.10. Gef. Ag 50.59.

Da durch die Einwirkung der Salzsäure selbst bei hoher Temperatur keine Abspaltung von Wasser und Kohlensäure stattfand, so wurde die Dicarbonsäure in auf 150° erwärmte, concentrirte Schwefelsäure eingetragen, bezw. mit concentrirter Schwefelsäure im Einschlussrohr erhitzt. In den Reactionsproducten konnte jedoch keine Spur einer hydrindonartigen Verbindung nachgewiesen werden.

IV. *o*-Cyanbenzylchlorid und Natriumäthylacetessigester.

Die unter III angeführten Versuche wurden auch in entsprechender Weise in der Aethylreihe ausgeführt.

1. *o*-Cyan- α -äthyl-hydrozimmtsäure, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$.

Zu 17 ccm einer zweifach normalen, alkoholischen Natriumlösung wurden 5.3 g Aethyl-acetessigester und gleich darauf eine Lösung von 5 g *o*-Cyanbenzylchlorid in 20 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt. Die Flüssigkeit trübte sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nach 48-stündigem Kochen waren 20–30 pCt. des angewendeten Alkalis noch unverbraucht. Die Flüssigkeit wurde ebenso wie in der Methylreihe (s. o.) verarbeitet. Das resultirende Oel wurde analysirt, gab jedoch Zahlen, die auf den erwarteten Ester, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, sehr wenig scharf stimmten.

0.1345 g Sbst.: 0.3494 g CO_2 , 0.0874 g H_2O .

0.1575 g Sbst.: 7.15 ccm N (19°, 746 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Ber. C 72.73, H 7.36, N 6.06.

Gef. » 70.85, » 7.27, » 5.14.

Doch zeigt die folgende Umsetzung, dass gewisse Mengen der erwarteten Substanz im Oel enthalten sind.

2 g dieses unreinen Productes wurden mit 10 ccm rauchender Salzsäure im Einschlussrohr bei 100° 2 Stunden lang erhitzt. Aus dem Rohrinhalt isolirte man eine Säure, welche aus siedendem Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmp. 67–68° anschoss.

0.1157 g Sbst.: 0.3005 g CO_2 , 0.0705 g H_2O .

0.1403 g Sbst.: 8.18 ccm N (14°, 768 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. C 70.93, H 6.41, N 6.90.

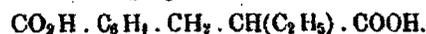
Gef. » 70.83, » 6.77, » 6.95.

Die Zahlen stimmen auf die erwartete *o*-Cyan- α -äthylhydrozimmtsäure.

Ihr Silbersalz, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Ag}$, bildet einen krystallinischen Niederschlag; es schmilzt bei 180°.

0.2946 g Sbst.: 0.1013 g Ag.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 34.84. Gef. Ag 34.55.

2. α -Aethyl-hydrozimmt-*o*-carbonsäure,

Aus der *o*-Cyan- α -äthyl-hydrozimmtsäure wurde die α -Aethyl-hydrozimmt-*o*-carbonsäure in derselben Weise erhalten, wie die α -Methylhydrozimmt-*o*-carbonsäure aus der *o*-Cyan- α -methyl-hydrozimmtsäure.

Die α -Aethylhydrazinut-o-carbonsäure ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus siedendem Wasser scheidet sie sich beim Erkalten in langen, weissen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 140—141.5° ab.

0.1409 g Sbst.: 0.3876 g CO₂, 0.0824 g H₂O.

C₇H₁₁O₄. Ber. C 64.86, H 6.31.

Gef. » 65.23, » 6.49.

481. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber Carvenon.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni von Hrn. Tiemann.)

Carvotanacetone ist ein nach der Formel C₁₀H₁₈O zusammengesetztes Keton, welches sich, wie der Eine von uns gezeigt hat¹⁾, bildet, wenn man Tanacetone im geschlossenen Rohre längere Zeit auf ca. 280° erwärmt. Carvotanacetone siedet um 230°, also höher, als das isomere Tanacetone (Sdp. 203°), aus welchem es entsteht. Carvotanacetone riecht intensiv nach Kümmel. Auch sein Geruch ist also durchaus verschieden von dem des isomeren Tanacetons. Dem Carvotanacetone ausserordentlich nahe steht in den physikalischen und chemischen Eigenschaften das Carvenon. Beide Ketone werden durch Reduction mit Alkohol und Natrium in ein und dasselbe, bei 220° siedende Carvomenthol (Tetrahydrocarveol), C₁₀H₁₈.OH, übergeführt, und die aus beiden Ketonen erhaltenen Carvomenthole liefern bei der Oxydation das nämliche Carvomenthon (Tetrahydrocarvon), C₁₀H₁₈O, vom Sdp. 220—221°²⁾.

Sowohl Carvotanacetone als auch Carvenon leiten sich mithin von einem tetrahydrirten *p*-Cymol ab. Beide sind Ketone, wie die Bildung normaler Oxime und Semicarbazone ersehen lässt. Carvenon bricht das Licht in eigenartiger Weise. Es ist bekannt, dass die aus dem Brechungsindex des Carvenons berechnete Molekularrefraction auf die Anwesenheit von zwei doppelten Bindungen im Molekül dieser Verbindung und damit darauf hinweist, dass Carvenon sich enolisirt, wenn man es aus seinem Oxim oder Semicarbazone in Freiheit setzt. Es ist daher bemerkenswerth, dass freies Carvenon sich physikalisch nicht immer wie ein ungesättigter Alkohol verhält. Der Eine von uns (F. W. Semmler) hat, ebenso wie Auwers und seine Schüler bei anderen Verbindungen, in letzterer Zeit die Beziehungen studirt, welche zwischen der chemischen Constitution von Alkoholen und Ketonen der Terpengruppe und den bei der kryoskopischen Untersuchung dieser Körper hervortretenden Ge-

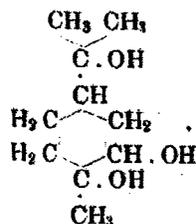
¹⁾ F. W. Semmler, diese Berichte 27, 895.

²⁾ Siehe auch O. Wallach, Ann. d. Chem. 277, 130 und 286, 107.

frierpunktsanomalien bestehen. Die dabei gemachten Beobachtungen, über welche später berichtet werden soll, lassen deutlich ersehen, dass Carvenon die Gefrierpunkte der geprüften Lösungsmittel genau ebenso wie andere Ketone der Terpengruppe und anders, als die gleichzeitig untersuchten Alkohole beeinflusst.

Um weiteren Einblick in die Constitution von Carvotanacetone und Carvenon zu gewinnen, haben wir beide Ketone vergleichsweise abgebaut. Wir berichten in dieser Mittheilung über die aus Carvenon erhaltenen Körper. Hr. O. Wallach hat sich die Untersuchung des Carvenons ausdrücklich vorbehalten¹⁾. Wir haben ihn daher in Kenntniss von unseren Resultaten gesetzt. Er theilt uns mit, dass unsere Versuche mit seinen Arbeiten, welche sich nach anderen Richtungen bewegen, nicht collidiren. Wir danken Hrn. O. Wallach verbindlich für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit welcher er der Bekanntgabe unserer Versuchsergebnisse zugestimmt hat.

Die Bildung von Carvenon, welches zuerst O. Wallach²⁾ durch Erhitzen des bei 122° schmelzenden Trioxyhexahydrocymols,



mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt hat, ist neuerdings mehrfach beobachtet worden. Nach unserem Dafürhalten ist diese Verbindung am leichtesten mittels der von A. v. Baeyer³⁾ angegebenen Methode, nämlich durch Eintragen von Dihydrocarvon in kalte, concentrirte Schwefelsäure und Ausgießen der schwefelsauren Lösung auf Eis, zu gewinnen. Wir haben uns dieser Methode zur Darstellung des Carvenons bedient. Hr. J. Bredt theilt uns mit, dass Carvenon leicht auch aus Campher zu erhalten sei und sich ohne Mühe aus den Producten der Einwirkung von Schwefelsäure auf diesen Körper aussieden lasse⁴⁾.

Abbau des Carvenons.

Carvenon wird in Portionen von je 10 g mit einer verdünnten, ca. zweiprocentigen, wässrigen Auflösung von Kaliumpermanganat oxydirt. Man wendet von dem Oxydationsmittel soviel an, dass auf

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 131. ²⁾ Ann. d. Chem. 277, 110.

³⁾ Diese Berichte 27, 1921.

⁴⁾ Siehe auch Chemiker-Zeitung von Dr. G. Krause, Jahrgang XXII (1898), Seite 443.

1 Mol. Carvenon drei für die Oxydation verfügbare Sauerstoffatome kommen. Man lässt die Reaction anfangs bei niedriger Temperatur und unter stetem Schütteln verlaufen und beendigt sie durch gelindes Erwärmen. Das Reactionsgemisch wird mit strömendem Wasserdampf behandelt, nachdem man Kohlensäure eingeleitet hat, um etwa vorhandenes freies Alkalihydrat zu binden. Mit den Wasserdämpfen gehen nur geringe Mengen unangegriffenen Carvenons über.

Die vom Manganschlamm abfiltrirte Flüssigkeit wird auf ein geringes Volum eingedampft und ausgeäthert, um ihr vorhandene, schwer flüchtige, neutrale Oxydationsproducte zu entziehen. Auch diese treten in nur kleinen Mengen bei der beschriebenen Operation auf und sind aus diesem Grunde nicht näher untersucht worden.

Nach dem Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure werden die aus dem Carvenon entstandenen Oxydationsproducte sauren Charakters ausgeäthert. 40 g Carvenon liefern ca. 36 g Rohsäure. In dieser giebt sich die Anwesenheit von Fettsäuren der niedrigen Kohlenstoffreihen durch den Geruch zu erkennen. Um die flüchtigen Fettsäuren abzutrennen, wird die Rohsäure der Destillation im strömenden Wasserdampf unterworfen. Dabei geht im Wesentlichen nur Ameisensäure in das Destillat über, welche durch ihre reducirende Einwirkung auf Quecksilber- und Silber-Salze nachgewiesen wurde. 40 g Carvenon lieferten bei der beschriebenen Oxydation etwa 4.5 g Ameisensäure.

Die von Ameisensäure befreite Rohsäure wird titirt, um die zu ihrer Sättigung erforderliche Menge von Alkalihydrat bezw. Alkalicarbonat zu erfahren.

Man löst die Rohsäure alsdann in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit einer zur Sättigung der vorhandenen Säuren ungenügenden Menge Sodalösung aus. Diese Operation wiederholt man ein bis zwei Male. Die Natriumcarbonatauszüge werden mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert.

Aus dem ersten Sodauszug gewinnt man die bei der Oxydation des Carvenons gebildeten stärksten Säuren.

Das Gemenge dieser Säuren erstarrt nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei. Dasselbe wird, ohne dass man die Abscheidung von Krystallen abwartet oder abgeschiedene Krystalle abfiltrirt, mit verdünnter Alkalilauge genau neutralisirt. Man versetzt die klare Lösung mit überschüssigem Kupferacetat und kocht, wobei sich ein schwer lösliches Kupfersalz abscheidet. Man filtrirt die Lösung von dem Niederschlag, zersetzt den Niederschlag wie die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure und extrahirt mit Aether. Die aus dem Kupferniederschlag gewonnene Säure soll im Folgenden zunächst als Säure a und die aus der Flüssigkeit erhaltene Säure als Säure c bezeichnet werden.

α -Methylglutarsäure (Methyl-2-pentandisäure),CH₃

Die bei dem Verdampfen der ätherischen Lösung zurückbleibende, aus dem schwerlöslichen Kupfersalz erhaltene Säure a wird als ein schnell krystallinisch erstarrendes Oel gewonnen. Beim Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin scheiden sich weisse, bei 77–78° schmelzende Krystalle aus, welche unter 22 mm Druck bei 214–215° sieden, in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol etwas schwerer löslich sind und alle Eigenschaften der bekannten α -Methylglutarsäure zeigen.

C₆H₁₀O₄. Ber. C 49.31, H 6.85.

Gef. » 49.63, » 6.92.

Die Dibasicität der erhaltenen α -Methylglutarsäure wurde durch Titiren festgestellt.

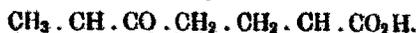
Das in Wasser unlösliche Silbersalz der Säure gab bei der Silberbestimmung die folgende Zahl:

C₆H₈O₄Ag₂. Ber. Ag 60.00. Gef. Ag 59.82.

α -Methylglutarsäure ist als ein Abbauproduct des Carvenons bereits von Fr. Rochussen bei einer auf Veranlassung von J. Brecht ausgeführten Untersuchung erhalten worden ¹⁾.

Wir kommen auf die Säure c, welche aus der von α -methylglutarsaurem Kupfer abfiltrirten Lösung durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern gewonnen wird, später zurück und erörtern zunächst die Säuren, welche in den zweiten und dritten Sodauszug bei der fractionirten Behandlung der aus dem Carvenon dargestellten Rohsäure mit Natriumcarbonat übergehen. Der zweite Sodauszug enthält in der Regel noch ein Säuregemisch. In den dritten Sodauszug geht dagegen bei richtigem Operiren nur derjenige Antheil der Rohsäure über, welcher den übrigen gebildeten Säuren gegenüber wesentlich schwächere saure Eigenschaften zeigt. Wir bezeichnen die aus dem dritten Sodauszug durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern isolirte Säure zunächst als Säure b.

Dimethyl-2.6-heptanon-5-säure-1,

CH₃CH₃

Die nur schwach saure Eigenschaften zeigende Säure b ist ein Oel, welches bislang, selbst beim Abkühlen bis zu –20°, nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Sie giebt sich als einheitliche Säure dadurch zu erkennen, dass sie unter 14 mm Druck con-

¹⁾ Siehe die oben citirte Mittheilung in der Chemiker-Zeitung.

stant bei 166—168° übergeht. Sie ist nach der Formel $C_9H_{16}O_3$ zusammengesetzt:

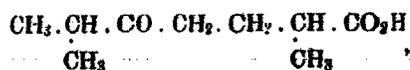
$C_9H_{16}O_3$. Ber. C 62.79, H 9.30.
Gef. » 62.63, » 9.28.

Volungewicht bei 20°	1.0214
Brechungsindex n_D	1.4488
Molekularrefraction ber. für eine Ketonsäure von der Formel $C_9H_{16}O_3$	45.50
Gefunden	45.17

Die Säure b liefert bei der Behandlung mit Hydroxylamin ein in Wasser schwer lösliches, bei 67—68° schmelzendes Oximidoderivat und wird dadurch als Ketonsäure gekennzeichnet.

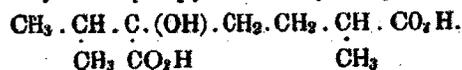
$C_9H_{16}O_2(N.OH)$. Ber. N 7.49. Gef. N 7.52.

Die nach der Formel $C_9H_{16}O_3$ zusammengesetzte, soeben als Ketonsäure charakterisirte Säure b zerfällt bei weiterer Oxydation glatt in Aceton und die oben bereits erörterte α -Methylglutarsäure. Da das Carvenon, aus welchem die Ketonsäure, $C_9H_{16}O_3$, sich bildet, durch Umwandlung in Carvomenthol, $C_{10}H_{18}(OH)$, und Carvomenthon, $C_{10}H_{18}O$, mit aller Schärfe als Derivat eines tetrahydrierten *p*-Cymols nachgewiesen worden ist, so kann der Säure b, die bei weiterer Oxydation in Aceton und Methylglutarsäure zerfällt, nur die Formel:



zukommen. Sie ist mithin durch die angeführten Versuche als Dimethyl-2.6-heptanon-5-säure-1 charakterisirt.

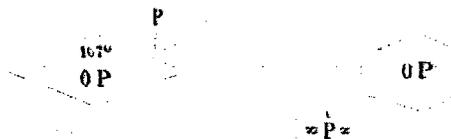
Dimethyl-2.6-heptanol-5-säure-1-methylsäure-5
(α -Oxy- α -isopropyl- α' -methyladipinsäure),



Die aus dem ersten Sodaauszug der Rohsäure erhaltene, durch Kupferacetat aus neutraler Lösung beim Erwärmen nicht fällbare, oben als Säure c bezeichnete Säure ist das Hauptproduct des beschriebenen Abbaus von Carvenon. Da sie durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern aus einer Lösung isolirt wird, welche überschüssiges Kupferacetat enthält, so haftet ihr Essigsäure an, welche durch Behandlung mit strömendem Wasserdampf oder durch wiederholtes Abdampfen ihrer wässrigen Lösung auf dem Wasserbade zu entfernen ist. Die Säure c erstarrt danach allmählich zu einem Krystallbrei und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser in weissen, bei 136—137° schmelzenden Krystallen gewonnen. Ueber

die kristallographische Untersuchung dieser Säure macht Hr. Prof. Deecke, welchem wir dafür verbindlichen Dank sagen, die nachstehenden Mittheilungen:

»Farblose Krystalle von rhombischem oder sechsseitigem Umriss, mit einem stumpfen Winkel von 107° .



Entwickelt sind ein Flächenpaar, das wir als Basis betrachten können, ein dazu senkrechtes und einige prismatische, schief liegende Flächen. Das Krystallsystem ist monoklin mit folgenden Flächen OP, $\infty P \infty$ und einer Hemipyramide P. Auf OP schiefer Axenaustritt mit kleinem Axenwinkel und horizontaler Dispersion. Die Doppelbrechung lebhaft. Die Auslöschung in der klinopinakoidalen Zone wurde zu 20° bestimmt. Aetzfiguren auf der Basis hatten gerundet dreiseitige Umrisse bei monokliner Symmetrie.



Die Säure c ist nach der Formel $C_{10}H_{18}O_5$ zusammengesetzt.

$C_{10}H_{18}O_5$. Ber. C 55.05, H 8.26.
Gef. » 55.12, 54.67, » 8.41, 8.41.

Durch Titiren mit Alkalilauge wurde die Verbindung als zweibasisch festgestellt.

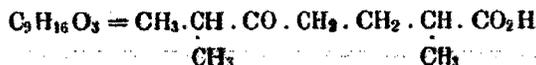
Die Silberbestimmung in ihrem schwer löslichen Silbersalz ergab:

$C_{10}H_{18}O_5 Ag_2$. Ber. Ag 50.00. Gef. Ag 50.51.

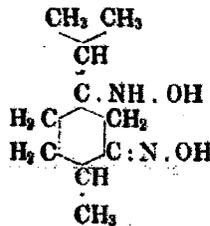
Bei dem Erwärmen über ihren Schmelzpunkt geht die Säure c unter Abspaltung von Wasser in eine einbasische Lactonsäure von der Formel $C_{10}H_{16}O_4$ über, wie durch Titiren ermittelt wurde. Der Schmelzpunkt der Lactonsäure liegt unscharf um 100° .

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 60.00, H 8.00.
Gef. » 59.61, » 8.02.

Bei gelinder Oxydation wird aus der Säure c, $C_{10}H_{18}O_5$, ein Kohlenstoffatom als Kohlensäure abgespalten, indem die oben beschriebene Dimethyl-2.6-heptanon-5-säure,



Die soeben abgeleitete Formel des Carvenons macht das von O. Wallach beobachtete Verhalten dieses Ketons gegen Hydroxylamin¹⁾, d. h. die Bildung eines normalen Ketoxims, $C_{10}H_{16}(N.OH)$, vom Schmp. 91° und eines nach der Formel $C_{10}H_{20}N_2O_2$ zusammengesetzten Hydroxylaminderivates vom Schmp. $162-163^{\circ}$ leicht verständlich. Das Letztere sollte nach der Formel:



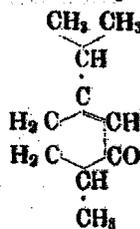
constituirt, also ein Oxaminoderivat des Carvomenthoxims sein. Hr. C. Harries, welcher im Verlauf der letzten Jahre die aus ungesättigten Ketonen erhaltenen Hydroxylaminderivate mehrfach zum Gegenstande eingehenden Studiums gemacht, hat die Güte gehabt, die vorstehende Auffassung des Carvenonhydroxylaminderivates von der Formel $C_{10}H_{20}N_2O_2$ durch einige Versuche zu kontrolliren. Er macht uns darüber die folgende Mittheilung:

2 g Carvenon wurden mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung, bereitet aus 1.83 g Hydroxylaminchlorhydrat, 0.6 g Natrium und 30 ccm Methylalkohol, vermischt. Bereits am anderen Tage schieden sich in reichlicher Menge glasglänzende Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen entsprechend der Angabe von O. Wallach bei 163° , bei schnellerem Erwärmen aber bei $167-168^{\circ}$ beobachtet wurde und welche somit das von O. Wallach erhaltene Dihydroxylaminderivat des Carvenons darstellen. Die Krystalle reduciren Fehling'sche Lösung beim Erwärmen sofort, ein Beweis dafür, dass die bezügliche Verbindung die Oxaminogruppe $NH.OH$ enthält. O. Piloty und O. Ruff²⁾ haben gezeigt, dass man aus Substanzen, in denen die Oxaminogruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, durch Oxydation Nitrosokörper erhalten kann, welche im geschmolzenen Zustande und in Lösungen eine tiefblaue Farbe zeigen. Die aus dem Carvenon dargestellte Verbindung von der Formel $C_{10}H_{20}N_2O_2$ giebt, nach dem von mir ermittelten Verfahren mit gelbem Quecksilberoxyd in verdünnt alkoholischer Lö-

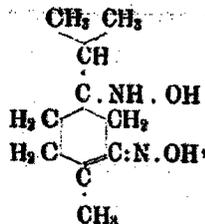
¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 124 und 126.

²⁾ Diese Berichte 31, 221. Siehe auch C. Harries und L. Jablonski, diese Berichte 31, 1379.

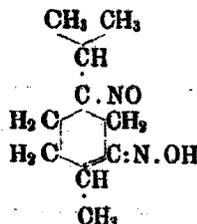
sung erwärmt, einen Nitrosokörper, welcher die Lösung prächtig blau färbt. Nach der für das Carvenon abgeleiteten Formel:



kann mithin dem bei 163 bzw. 167 und 168° schmelzenden Dihydroxylaminderivat dieses ungesättigten Ketons nur die Formel:

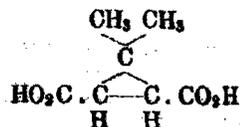


und dem daraus durch Oxydation entstehenden Nitrosokörper nur die Formel:



zukunft.

Nachdem A. v. Baeyer¹⁾ die Bildung von Caron aus dem Bromhydrat des Dihydrocarvons festgestellt, sowie den unter der Einwirkung von Schwefelsäure leicht erfolgenden Uebergang von Caron in Carvenon²⁾ nachgewiesen hat, und nachdem A. v. Baeyer und W. Ipatiew³⁾ durch Abbau des Carons zur Caronsäure⁴⁾,



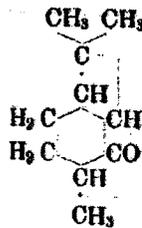
¹⁾ Diese Berichte 27, 1919.

²⁾ Ibidem 27, 1921.

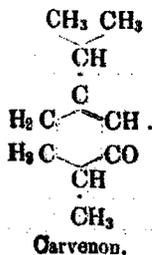
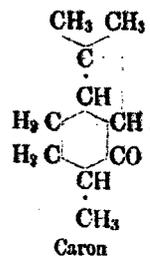
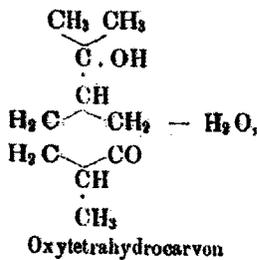
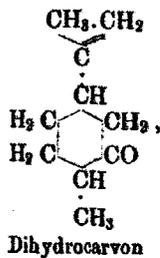
³⁾ Diese Berichte 29, 2796.

⁴⁾ Siehe auch W. H. Perkin und J. F. Thorpe, Synthese der *cis*- und *trans*-Caronsäure, Proceedings Chem. Soc. 1897/98, No. 198, 107, 108.

mit Sicherheit ermittelt haben, dass die Constitution des Carons der Formel:



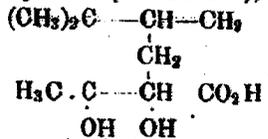
entspricht, sind die einzelnen Phasen klargestellt, in denen der Uebergang von Dihydrocarvon in Carvenon sich vollzieht. Diese Phasen werden durch die nachstehenden Formelbilder zur Anschauung gebracht:



Angesichts der bekannten Thatsachen, 1. dass Glykol, HO·CH₂·CH₂·OH, unter der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln in Aethylenoxyd,

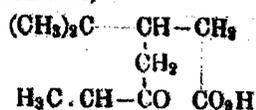


übergeht und dieses sich leicht in Acetaldehyd, CH₃·COH, umlagert und 2. dass α-Dioxydihydrocampholensäure¹⁾,

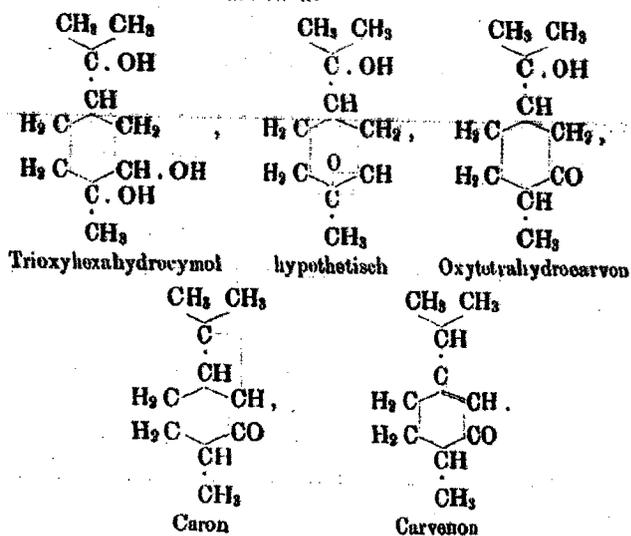


¹⁾ F. Tiemann, diese Berichte 29, 3015.

in analoger Weise Pinousäure,



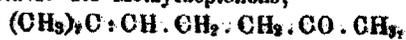
liefert, ist nunmehr auch der von O. Wallach¹⁾ beobachtete Uebergang des durch Oxydation von Terpeneol gewonnenen Trioxyhexahydrocymols in Carvenon leicht verständlich; er lässt sich durch die nachstehenden Formelbilder darstellen:



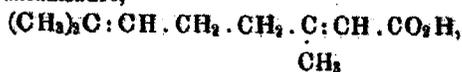
482. Ferd. Tiemann: Ueber die Umwandlung von Geraniumsäure in Citronellsäure.

Aus dem Berliner I. chem. Universitäts-Laborat.; vorgelegt in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit²⁾ habe ich die Methoden ausführlich erörtert, welche die Synthese des Methylheptenoins,



und der Geraniumsäure,



gestatten. Diese Methoden sind meines Erachtens in theoretischer Beziehung von hervorragendem Interesse. Man kann, wie ich gezeigt

¹⁾ loc. cit.

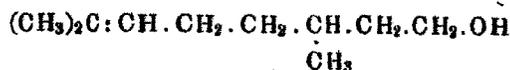
²⁾ Diese Berichte 31, 818 und 824.

habe¹⁾, von der Geraniumsäure rückwärts zu ihrem Aldehyd, dem Citral, gelangen, diesen zu dem entsprechenden primären Alkohol, Geraniol, reduciren, das Geraniol in den tertiären Alkohol, Linalool, umwandeln und endlich Geraniol und Linalool in Terpinhydrat überführen²⁾. Man kann aus Citral Pseudojonon und Jonon darstellen. Die zumal von Wallach studirten Uebergänge von Terpinhydrat zum Terpeneol und den Kohlenwasserstoffen, Dipenten, Terpinen und Terpinolen sind seit längerer Zeit bekannt, und die Umwandlungen von Dipenten in Carvon, von Carvon in Dihydrocarvon und in Carvomenthon (Tetrahydrocarvon), von Dihydrocarvon in Caron und Carvenon etc., sind nach den dafür besonders von O. Wallach und A. v. Baeyer ausgearbeiteten Verfahren leicht ausführbar.

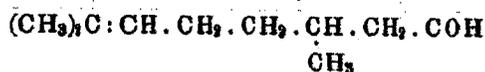
Alle die genannten Glieder der Terpengruppe gehören mithin zu den auf synthetischem Wege zugänglichen organischen Verbindungen.

Anders aber verhielt es sich bislang mit den Gliedern der Citronellreihe und den daraus darstellbaren, weiter unten erwähnten, cyclischen Terpenverbindungen.

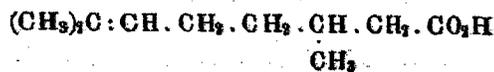
R. Schmidt und ich³⁾ haben auf analytischem Wege den Nachweis geführt, dass dem Citronellol, dem Citronellal und der Citronellsäure die folgenden Formeln:



Citronellol,



Citronellal,



Citronellsäure

zukunft kommen.

Diese Auffassung ist indessen noch nicht auf synthetischem Wege controllirt worden.

Wie die letzte Formel ersieht lässt, ist die Citronellsäure eine an den $\alpha\beta$ -Kohlenstoffatomen dihydrierte Geraniumsäure. Es ist bekannt, dass die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren sich durch Wasserstoff im Entstehungszustande im Allgemeinen leicht in die entsprechenden gesättigten Säuren überführen lassen. Die Reduction der Geraniumsäure gelingt indessen nicht, wenn man sich des zu diesem Zweck ge-

¹⁾ Diese Berichte 31, 827, 828.

²⁾ Siehe Tiemann und Schmidt, diese Berichte 28, 2137.

³⁾ Diese Berichte 29, 918.

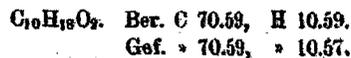
wöhnlich angewandten Mittels — Kochen mit Wasser und Natrium-amalgam — bedient; man gelangt dagegen zum Ziel, wenn man ein stärkeres Reduktionsmittel anwendet.

Citronellsäure aus Geraniumsäure.

Die zu dem nachstehenden Versuche verwandte Geraniumsäure wurde aus Citral über das Citraloxim und Geraniumsäurenitril, durch Verseifen des Letzteren, dargestellt. Die so erhaltene Geraniumsäure siedete unter 23 mm Druck constant bei 163° und hatte bei 20° ein Volumgewicht von 0.962.

20 g dieser Geraniumsäure und 200 g Amylalkohol wurden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. In die kochende Lösung trug man in kleinen Stücken durch den Kühler möglichst rasch hintereinander, ohne die Lösung des vorher eingeworfenen Stückchens abzuwarten, 20 g Natrium ein und erhitzte, bis alles Natrium in Lösung gegangen war. Aus dem in Wasser gegossenen Reactionsproduct wurde der Amylalkohol im Dampfstrom abgetrieben. Die aus der zurückbleibenden wässrigen Lösung ihres Natriumsalzes durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der beim Absieden des Aethers erhaltene ölige Rückstand der fractionirten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Die Hauptfraction siedete unter 23 mm Druck bei 157—157.5°. Sie bestand aus reiner Citronellsäure.

Die Ausbeute an reiner Citronellsäure betrug mehr als 60 pCt. vom Gewicht der angewandten Geraniumsäure.



Die physikalischen Eigenschaften der synthetischen Citronellsäure wurden, wie folgt, festgestellt:

Volumgewicht bei 21°	0.9292.
Brechungsindex n_D	1.4534.
Mol.-Refr. ber. f. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ =	49.44.
" " gef.	49.49.

Die synthetische Citronellsäure ist, wie kaum bemerkt zu werden braucht, optisch-inactiv.

Um die synthetische Citronellsäure mit aller Sicherheit zu identificiren, wurde aus Citronellal über das Citronellaloxim und Citronellsäurenitril, durch Verseifen des Letzteren, reine Citronellsäure bereitet.

Ich stelle hierunter die Eigenschaften der synthetischen Citronellsäure, mit denen der aus Citronellal neuerdings gewonnenen, sowie der von R. Schmidt und mir untersuchten Citronellsäure zusammen:

	Synthetische Citronellensäure	Neuerdings aus Citronellal bereitete Citronellensäure	Citronellensäure von R. Schmidt und F. Tiemann
Sdp.	157—157.5° unter 23 mm Druck	152° unter 18 mm Druck	148° unter 10 mm Druck
Volumgewicht	0.9292	0.9260	0.9308
Brechungsindex n_D	1.4534	1.4531	1.4545
Mol.-Ref.			
Ber. f. $C_{10}H_{18}O_2$ $[\alpha]_D^{20}$	49.44	49.44	49.44
Mol.-Ref. gef.	49.49	49.64	49.90

Citronellensäureamid, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$.
 CH_3

Citronellensäurenitril verseift sich schwer mit alkoholischer Kalilauge. Wendet man 15-procentige Lauge an und lässt die Einwirkung nur 5—6 Stunden andauern, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser das Citronellensäureamid als weisse Krystallmasse ab. Das Amid löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Essigester und schwer in Wasser. Von siedendem Ligroin wird es aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten in weissen, bei 81.5—82.5° schmelzenden Nadeln wieder aus.

$C_{10}H_{19}NO$. Ber. C 71.00, H 11.29, N 8.29.
 Gef. » 70.88, » 11.75, » 8.57.

Citronellal aus Citronellensäure.

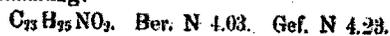
17 g Citronellensäure, mit etwas Alkohol gemischt, wurden mit der äquivalenten Menge Kalk (2.8 g) und Calciumformiat (6.5 g) zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde fein zerrieben, mit Sand gemengt und das Gemenge in kleinen Portionen der trocknen Destillation unterworfen. Dabei gingen 9 g eines braunen Oeles über, welches neben einem brenzlichen, einen deutlichen Geruch nach Citronellal zeigte. Das braune Oel wurde im Dampfstrom übergetrieben und sodann der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. Citronellal siedet unter 25 mm Druck bei 103—105°.

Aus dem obigen Oele wurden ca. 2 g, also 12 pCt. vom Gewicht der angewandten Citronellensäure, als eine unter 25 mm Druck zwischen 97—110° übergehende, stark nach Citronellal riechende Fraction gewonnen. Ein zweiter Versuch lieferte dieselbe Ausbeute an rohem Citronellal.

Da die Reinigung kleiner Mengen von Citronellal mittels der Natriumbisulfitdoppelverbindung nicht bequem ist, habe ich es vorgezogen, das Citronellal in dem erhaltenen Rohproduct mittels der Döbner'schen Methode (diese Berichte 27, 354 u. 2020) nachzuweisen. Die so dargestellte Citronellylnaphtocinchoninsäure wurde zum Zwecke der Reinigung durch Auflösen in alkoholischer Salzsäure

in ihr Chlorhydrat verwandelt. Durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure erhält man daraus einen käsigen Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol die Citronellyl-naphtocinchoninsäure von bekanntem Krystallhabitus mit dem von Dübner angegebenen constanten Schmelzpunkt von 225° lieferte.

Stickstoffbestimmung:



Citronellal ist unschwer zu Citronellol zu reduciren¹⁾.

Durch die beschriebenen Versuche ist der Nachweis erbracht, dass hinfort nicht nur Citrouellsäure, Citronellal und Citronellol, sondern auch die aus Citronellal leicht darstellbaren cyclischen Verbindungen der Terpengruppe, Isopulegol, Isopulegon, Pulegol, Pulegon, Menthol und Menthon, sowie ihre Derivate den synthetisch herstellbaren organischen Verbindungen zuzuzählen sind.

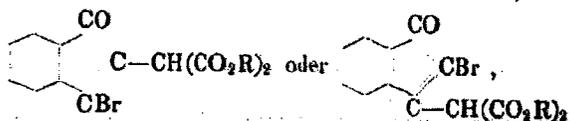
Ich bin Hrn. Dr. H. Tigges, welcher mich bei Ausführung dieser Untersuchung unterstützt hat, zu bestem Danke verpflichtet.

483. C. Liebermann: Ueber Farbreactionen von Indonen und Chinonen mit Malonsäurederivaten.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In meiner letzten Mittheilung über Carminsäure²⁾ hatte ich Gelegenheit, die vor längerer Zeit von Roser und Haseloff³⁾ entdeckte schöne Farbreaction zwischen Dichlorindon und Mononatriummalonsäureester zu besprechen, und sie am Dibromindon etwas weiter zu verfolgen. Es hatte sich dabei gezeigt, dass das im letzteren Falle entstehende Product ein Monobromindonmalonsäureester ist,



der sich durch Austausch eines Bromatoms des Dibromindons gegen den Malonsäureesterrest bildet.

Dieser, durch ihren momentanen Verlauf beim Zusammenbringen kalter Lösungen und durch ihren Farbreichthum auffallenden Reaction lässt sich nun, wie das Folgende zeigt, nach verschiedenen Richtungen eine weite Ausdehnung geben.

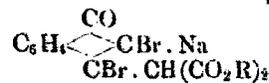
¹⁾ Siehe F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 29, 906.

²⁾ Diese Berichte 31, 2081.

³⁾ Ann. d. Chem. 247, 138.

Hiervon habe ich diejenigen mehr oder weniger brauchbaren Varianten bereits in der vorigen Abhandlung erwähnt, welche auf dem Ersatz des Malonsäureesters durch Acet- oder Benzoyl-Essigester und durch die Monoalkylverbindungen des Malonsäure (etc.)-Esters beruhen. Auch Malonitril ist mit ähnlicher Wirkung anwendbar. Bisweilen reagiert auch Phloroglucin, wohl in seiner tautomeren Form, obigen Verbindungen analog (z. B. gegen Dichlorindon).

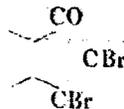
Bei der Ueberlegung, welchem Umstände die Dihalogenindone wohl die Leichtigkeit des Austausches eines, unter günstigen Umständen wahrscheinlich auch beider, Halogenatome durch die genannten Reste verdanken, musste sich die Aufmerksamkeit zunächst der in ihnen enthaltenen Atomgruppe $-\text{CBr}=\text{CBr}-\text{CO}-$ ¹⁾ zuwenden. Vielleicht durfte man annehmen, dass mit Halogenatomen besetzte, doppeltgebundene Kohlenstoffatome, welche direct mit Carbonyl in Bindung stehen, durch eben diese Combination zu einer leichteren Addition basyler Stücke, wie Natriummalonsäureester, an die doppelte Bindung geneigt sind. Dann würde aus einer Zwischenphase:



durch Abspaltung von Bromnatrium sich eine Verbindung von obigem Bau ergeben.

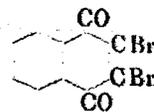
In dieser Form erwies sich aber die Annahme noch nicht richtig, da Dibrom- und Dichlor-Zimmtsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (Schmelzpunkt 121^o), bei gleicher Behandlung mit Malonsäureester, wie für Dibromindon angegeben, unverändert blieben.

Es muss also zu der genannten Atomgruppierung noch eine weitere Bedingung, nämlich ihr Vorkommen im geschlossenen Ringe,



hinzukommen.

Zur Prüfung dieser Frage schien es geeignet, halogenirte Chinone, welche eben diesen Complex enthalten, und zur Erzielung möglicher Analogie zunächst das

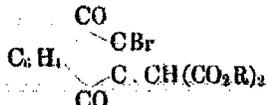


2,3-Dibrom- α -naphthochinon

den Versuchen mit Malonsäureestern und ähnlich wirkenden Verbindungen zu unterziehen.

¹⁾ Br für Halogen im Allgemeinen gesetzt.

Der Versuch bestätigte die Erwartung vollkommen. Ersetzt man in der früher (l. c.) gegebenen Vorschrift das Dibromindon durch die äquivalente Menge 2,3-Dibrom- α -naphthochinon, so tritt momentan eine ganz ähnliche, prachtvolle Farbreaction ein, nur dass dieselbe statt carminroth, prächtig kornblumenblau ist. Wegen der grösseren Veränderlichkeit der Substanz in alkalischen Mitteln muss man entsprechend schneller mit Essigsäure fällen: dieser Schnelligkeit der Darstellung schreibe ich es zu, dass meine Analysen noch nicht ganz scharf zu der Formel:



des Monobrom- α -naphthochinonmalonsäureesters stimmen, an der ich übrigens nicht zweifle. Die Verbindung wird in sehr reichlicher Ausbeute und beim Umkrystallisiren aus Alkohol leicht in hübschen, gelben Nadeln erhalten, die in alkoholischer Lösung mit einer Spur Alkali oder Ammoniak versetzt, wieder die schöne Blaureaction zeigen. Aeusserlich gleicht die Verbindung durchaus dem Bromindonmalonsäureester.

Um zu erfahren, ob auch eine einseitige Besetzung der Gruppe CBr: CBr durch CO der Reaction genügt, wurde Dibrom- β -naphthochinon derselben Reaction unterworfen; hier erhält man eine ganz ähnliche — diesmal blaugrüne — Farbreaction und durch Ansäuern mit Essigsäure den zu Grunde liegenden Körper zuerst harzig, aber beim Umkrystallisiren aus Alkohol in orangerothern Nadeln.

Ganz ähnlich verhalten sich Monobrom- und Monochlor- β -Naphthochinon.

Dabei erwiesen sich aber die Verbindungen bei ihrem Entstehen in alkalischer Lösung recht unbeständig. In wenigen Augenblicken schlägt oft die Reaction zu einer missfarbigen Lösung um. Noch viel mehr ist dies der Fall bei den im Folgenden besprochenen Fällen. Dies ist vielleicht auch der Grund, weshalb diese Reactionen bisher so wenig aufgefallen sind. Es musste daher die Darstellungsweise gegen die frühere verändert werden. Man gelangt hier meist zum gewünschten Ziele, wenn man statt getrennter Lösungen von Malonsäureestern und Natriumalkoholat die alkoholische Lösung von fertigem Mononatriummalonsäureester anwendet. Auch Anwendung von Malonsäureester unter Zusatz von wenig Ammoniak, wie ihn Knoevenagel empfiehlt, führt in manchen Fällen zum Ziel.

Uebrigens erweist sich die Einwirkung von Malonsäureester auf gechlorte Chinone doch als schon in einzelnen Beispielen bekannt.

Stieglitz¹⁾ hat bereits aus Chloranil (1 Mol.-Gew.) und Natriummalonsäureester (4 Mol.-Gew.) den *p*-Dichlorchinondimalonsäureester,
 $C_8Cl_2O_7 [CH(CO_2R)_2]_2$,

dargestellt und eingehend untersucht; auch hier löst sich die Verbindung in Alkali mit der Farbe des Kaliumpermanganats. Ferner haben C. Loring Jackson und Grindley²⁾ dieselbe Verbindung auf anderem Wege erhalten, und Jackson³⁾ hat im Verein mit Schülern in zahlreichen Abhandlungen gezeigt, dass in viele Polybromnitrobenzole der Malonsäure- und Acetessig-Esterrest für Brom eingeführt werden kann.

Die Reaction des Natriummalonsäureesters ist aber keineswegs nur auf die halogenirten Chinone beschränkt, vielmehr reagiren, wie ich gefunden habe, auch die nicht substituirten Chinone in demselben Sinne. Die Farbreactionen sind hier allerdings meist noch beträchtlich unbeständiger und deshalb die Verbindungen schwerer zu fassen, was daher rührt, dass die Chinone an sich in alkoholischer Lösung schon gegen Spuren von Alkali reagiren, wobei man meist bräunliche, missfarbige Reactionen erhält.

Dass Malonsäureester auch gegen diese Chinone reagirt, sieht man daraus, dass, wenn man den Chinonlösungen erst einige Tropfen Malonsäureester und dann erst etwas Alkali (NH_3) hinzufügt, im ersten Augenblick andere schönere Farben, als durch Alkali allein, auftreten, die sich aber alsbald verändern.

Unter Benutzung fertiger alkoholischer Mononatriummalonsäureesterlösungen lässt sich auch hier dem Uebelstand zum Theil abhelfen. Die Naphtochinone verhalten sich hier auch beständiger als Benzolchinon. Mit α -Naphtochinon erhält man eine grünblaue, mit β -Naphtochinon eine rothe Lösung ganz wie beim Dibromindon, und aus dieser lässt sich durch Ansäuern die zu Grunde liegende Substanz leicht in hübschen, gelbbraunen Nadeln erhalten.

Obwohl ich alle diese Verbindungen bisher noch nicht analysirt habe, so nehme ich doch vorläufig an, dass in dieser Reaction der Malonsäureester in ganz ähnlicher Weise gegen Chinone bezw. substituirte Chinone reagirt wie in längst bekannter Weise das Anilin, dessen Rest für Halogen oder Hydroxyl und selbst für Wasserstoff des Chinonkerns eintritt.

Nach Möhla⁴⁾ lässt sich durch Einwirkung von Benzhydrol auch der Diphenylmethanrest leicht an Stelle eines Kernwasserstoffs des Chinons setzen.

¹⁾ Diese Berichte 24, R. 115. ²⁾ Diese Berichte 26, 397.

³⁾ Diese Berichte 21, 1232, 2034; 22, 690, 1232; 29, 3060.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 2351.

Die Malonsäurereaction stellt demnach eine spezifische Reaction auf Chinone dar, als Folge der in ihnen erleichterten Beweglichkeit im Benzolkern befindlicher Wasserstoff- und Halogen-Atome.

Das Auftreten der gleichen Reaction in der Indongruppe ist nun deshalb interessant, weil dadurch von Neuem in schärfster Weise die nahen Beziehungen hervortreten, welche sich immer mehr zwischen Chinonen und Indonen herausstellen.

So riechen, wie bekannt, Dichlorindon und Dibromindon chinonähnlich, sie geben leicht Anilide und stehen in ihrer Farbfähigkeit den Chinonen nicht nach. Manche Reactionen der Chinone, so namentlich die Reductions-fähigkeit, sind allerdings bei den Indonen noch ausführlicher zu studiren.

Bei den Indonen ist Aussicht vorhanden, manche Reactionen bequemer untersuchen zu können, als dies bei den Chinonen möglich war, weil die erstere Verbindungsgruppe weit weniger empfindlich gegen Autoxydationen, Reductionen u. A. ist, als die so ungemein empfindlichen Chinone.

Ob in der grossen Zahl der hierher gehörigen Farbreactionen praktisch brauchbarere, als bei den Chinonen sich finden werden, lässt sich heute noch nicht entscheiden.

Die ausführliche Untersuchung der oben skizzirten Verbindungen ist in meinem Laboratorium in Angriff genommen.

Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

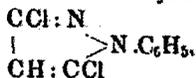
484. A. Michaelis und H. Röhmer:

Ueber eine einfache Ueberführung der Pyrazolone in Pyrazole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. November.)

Bei der Untersuchung der Constitution der früher von Michaelis und Burmeister¹⁾ durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlor-malonsäureester erhaltenen und als (1)-Phenyl-(3,5)-pyrazolidon bezeichneten Verbindung fanden wir, dass durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf diesen Körper je nach der Temperatur entweder ein Phenylchlorpyrazolon oder ein Phenyl-dichlorpyrazol,



entstand. Dieses Ergebniss legte es nahe, den gleichen Versuch mit dem Knorr'schen 1-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon auszuführen.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1502.

Das Verhalten des Phosphorpentachlorids gegen das genannte Pyrazolon ist schon von Knorr¹⁾ studirt worden: es bildet sich nur 1-Phenyl-3-methyl-4-dichlor-5-pyrazolon, sodass also das Pentachlorid nur chlorirend wirkt und das Sauerstoffatom nicht angreift. Zu unseren Versuchen erhitzen wir je 6 g Phenylmethylpyrazolon (1 Mol.-Gew.) mit 8 g Phosphoroxychlorid (1 1/2 Mol.-Gew.) 10 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150°. Das erhaltene flüssige Reactionsprodukt wurde zur Zerstörung des überschüssigen Oxychlorides in Wasser gegossen, das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen und die abgetrennte ätherische Lösung zweimal mit Natronlauge ausgeschüttelt, um unverändertes Pyrazolon zu entfernen. Alsdann wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether entfernt und der Rückstand im luftverdünnten Räume destillirt. Es ging dann ganz constant unter 9 mm Druck eine farblose Flüssigkeit bei 142° über.

Die Analyse ergab, dass ein Phenylmethylchlorpyrazol vorlag:

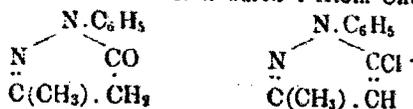
0.2177 g Sbst.: 0.1612 g AgCl.

0.1874 g Sbst.: 23.6 ccm N (13°, 770 mm).

$C_{10}H_9ClN_2$. Ber. Cl 18.44, N 14.54.

Gef. » 18.37, » 14.99.

Es wird also beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid aus dem Phenylmethylpyrazolon glatt 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Wasserstoff abgespalten und der Sauerstoff durch 1 Atom Chlor ersetzt.



22 g des Phenylmethylpyrazolons gaben 19 g analysenreines, wasserhelles Phenylmethylchlorpyrazol und noch einige Gramm fast reinen Vorlauf. Die Reaction verläuft also quantitativ. Das Pyrazol liefert bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung ein festes, in Nadeln krystallisirendes Phenylmethylpyrazolin, das in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumchromat eine intensiv rothe, beständige Färbung giebt. In concentrirter Salzsäure ist das Pyrazol löslich, wird aber aus dieser Lösung durch viel Wasser wieder abgeschieden.

Wahrscheinlich verhalten sich die meisten anderen, entsprechend constituirten Pyrazolone ganz ähnlich. Wir sind mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt und möchten uns dieselben für einige Zeit vorbehalten.

Rostock, November 1898.

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 178.

485. L. Hoffmann: Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. November.)

Th. Curtius und K. Thun¹⁾ fanden, dass beim Erhitzen von Phenol und Hydrazinhydrat auf 130° nur ein Additionsproduct, das Phenoldiammonium, $C_6H_5 \cdot OH, N_2H_4$, entsteht. Gelegentlich einiger Versuche zur Darstellung phosphorhaltiger Hydrazinderivate machte ich die Beobachtung, dass Naphtole sich mit Hydrazinhydrat weiter zu Naphtylhydrazinen umsetzen und dass auch Phenol bei höherer Temperatur kleine Mengen von Phenylhydrazin bildet.

Zur Ausführung der Reaction wurden sowohl α - wie β -Naphtol mit überschüssigem Hydrazinhydrat 6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhitzt. Beim Erkalten der beiden Rohre hatte sich dann in jedem derselben eine ziemlich reichliche Menge eines krystallinischen Körpers ausgeschieden, der mit kaltem Wasser abgewaschen und umkrystallisirt wurde, und zwar der aus α -Naphtol gebildete Körper aus Aether, der aus β -Naphtol gebildete aus Alkohol. Es wurde so reines α - und β -Naphtylhydrazin erhalten, da sowohl die Schmelzpunkte (α -Verbindung 116°, β -Verbindung 124°) als auch die übrigen Eigenschaften der gewonnenen Körper mit denen dieser Hydrazine übereinstimmten. Zur Identificirung der α -Verbindung stellte ich noch das Hydrochlorat dar, welches sich aus der Lösung des Hydrazins in heisser, verdünnter Salzsäure, übereinstimmend mit den Angaben von E. Fischer²⁾, sofort in feinen, flachen Nadeln ausschied.

$C_{10}H_{11}N_2Cl$. Ber. Cl 18.23. Gef. Cl 18.41.

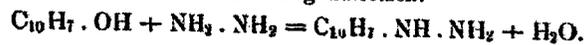
Die β -Verbindung führte ich durch Erwärmen mit Aceton nach den Angaben von A. Schlieper in Aceton- β -naphtylhydrazon über, das sich, aus Ligroin umkrystallisirt, als rein erwies (Schmp. 65.5°).

$C_{13}H_{14}N_2$. Ber. N 14.14. Gef. N 13.48.

Ebenso konnte ich leicht die auch von Schlieper dargestellte Brenztraubensäureverbindung, $C_{11}H_7NH.N:C \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ COOH \end{matrix}$, welche gelbe Nadeln (Schmp. 166°) bildet, erhalten.

$C_{13}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 12.28. Gef. N 11.92.

Dadurch ist sicher nachgewiesen, dass sich α - und β -Naphtol mit Hydrazinhydrat nach der Gleichung umsetzen:



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 14, 190.

²⁾ Ann. d. Chem. 232, 239.

Schwieriger erfolgt, wie schon angegeben, die Umsetzung des Phenols mit dem Hydrazin. Beim Erhitzen dieser Verbindungen im zugeschmolzenen Rohr auf 160° wurde nur das oben angeführte Phenoldiammonium gebildet; es wurde daher weiter auf 220° erhitzt. Der gelbliche, flüssig gebliebene Rohrinhalt wurde dann mit Wasser versetzt, auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers von der getrockneten, ätherischen Flüssigkeit hinterblieb eine geringe Menge eines gelben Oels, das sich durch sein Verhalten gegen Salzsäure (festes Hydrochlorat) und gegen Bittermandelöl (Schmelzpunkt des Hydrazons 152°) als Phenylhydrazin ergab. Das zuerst gebildete Phenoldiammonium geht also bei höherer Temperatur unter Wasseraustritt in Phenylhydrazin über.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Rostock, October 1898.

486. J. Hasenbäumer: Ueber die primären Chlorstibine der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. November.)

Während die Anzahl der organischen Phosphor- und Arsen-Verbindungen so gross ist, dass man ebenso wie von einer Chemie der Stickstoffverbindungen, von einer solchen der Phosphor- und Arsen-Verbindungen sprechen kann, ist die Anzahl der organischen bzw. der aromatischen Antimonverbindungen eine bei weitem geringere. Es liegt dies wesentlich daran, dass in der Antimonreihe nur die tertiären Stibine, neben wenigen secundären Verbindungen, bekannt sind, während die primären Chlorstibine, wie z. B. $C_6H_5.SbCl_2$, welche weit reactionsfähiger sein müssen, bis jetzt nicht erhalten waren.

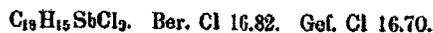
Ich habe auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michaelis die früheren Versuche¹⁾, solche Verbindungen darzustellen, wieder aufgenommen und bin auch zu dem gewünschten Ziele gelangt.

Nach Analogie der Darstellung aromatischer Chlorarsine war zu erwarten, dass die Chlorstibine entweder durch Einwirkung von Antimontrichlorid auf Quecksilberalphyde oder durch Erhitzen von Antimontrichlorid mit tertiären Stibinen im zugeschmolzenen Rohr auf hohe Temperatur erhalten würden.

¹⁾ A. Michaelis und A. Reese, Ann. d. Chem. 233, 368.

1. Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Antimontrichlorid.

Frühere Versuche hatten ergeben, dass bei Einwirkung der genannten Substanzen auf einander wohl Quecksilbermonophenylchlorid entsteht, eine aromatische Antimonverbindung war aber nicht erhalten worden. Bei meinen Versuchen erhitzte ich die berechneten Mengen Quecksilberdiphenyl (5g) und Antimontrichlorid (3.1g), in 20 g trockenem Xylol gelöst, längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 130°. Nach dem Erkalten wurde von dem in reichlicher Menge krystallinisch ausgeschiedenen Quecksilbermonophenylchlorid abfiltrirt und das Filtrat, das noch unverändertes Antimontrichlorid enthielt, so lange mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, bis von dieser kein Antimon mehr aufgenommen wurde. Die Xylollösung wurde dann mit Chlorcalcium getrocknet und das Xylol im Vacuum bis auf einen kleinen Rest abdestillirt. Aus dem dickflüssigen Rückstand schieden sich im Vacuum-Exsiccator allmählich kleine Nadeln aus, die auf einer Thonplatte von dem anhaftenden Oel befreit und dann aus Aether umkrystallisirt wurden. Dieselben enthielten Antimon und Chlor und erwiesen sich als in jeder Beziehung identisch mit dem von Michaelis und Reese¹⁾ erhaltenen Triphenylstibinchlorid, $(C_6H_5)_3SbCl_2$. Sie hatten dieselbe Krystallform, denselben Schmelzpunkt (143°) und enthielten die verlangte Menge Chlor:



Daneben hatte sich noch ein anderer Körper in viel geringerer Menge gebildet, der aus heisser, verdünnter Salzsäure in dünnen Nadeln krystallisirte, bei 180° schmolz und sich als Diphenylstibinchlorid, $(C_6H_5)_2SbCl_2 + H_2O$, ergab. Eine Monophenylantimonverbindung konnte in keiner Weise erhalten werden. Auch bei einem späteren Versuch, der, nachdem ich in anderer Weise das Phenylchlorstibin erhalten hatte und somit die Eigenschaften desselben kannte, angestellt war, konnte ich diese Verbindung nicht nachweisen.

Bei der Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Antimontrichlorid werden also immer nur tertiäre und secundäre Antimonverbindungen gebildet.

2. Einwirkung von Antimontrichlorid auf Triphenylstibin.

Auch diese Einwirkung war schon früher²⁾ ohne das gewünschte Resultat ausgeführt. Da damals immer beide Substanzen ohne Verdünnungsmittel erhitzt waren, wodurch eine zu weit gehende Reaction veranlasst sein konnte, so setzte ich dem Gemisch Xylol zu. 10 g Triphenylstibin, 13 g Antimontrichlorid und etwas trocknes Xylol

¹⁾ Ann. d. Chem. 233, 49.

²⁾ Michaelis und Reese, Ann. d. Chem. 233, 57.

wurden 48 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr (ununterbrochen) auf 240° erhitzt. Der sehr dunkel gewordene Rohrinhalt wurde von einem schwarzen, in geringer Menge ausgeschiedenen Körper abfiltrirt, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung von wenig noch vorhandenem Antimontrichlorid geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und dann im Kohlensäurestrom fractionirt. Nach wenig Vorlauf ging dann bei 270–300° eine dicke Flüssigkeit über, die beim Erkalten nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Zur völligen Reinigung wurden die auf Thon abgepressten Krystalle nochmals destillirt. Die so erhaltene Verbindung erwies sich als reines

Monophenylchlorstibin, $C_6H_5 \cdot SbCl_2$.

Dasselbe bildet farblose Krystalle, die bei 58° schmelzen und bei 290° sieden.

$C_6H_5SbCl_2$. Ber. C 26.33, H 1.80, Cl 26.40.
Gef. » 26.50, » 1.66, » 26.12.

Eine Antimonbestimmung wurde mit dem unten beschriebenen Stibinoxyd ausgeführt.

Die Verbindung bildet sich also entsprechend der Gleichung:



Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol, Aether, Petroläther. Von Wasser wird sie nicht verändert; beim Erwärmen bildet sie ein unter dem Wasser befindliches schweres Oel, das beim Abkühlen langsam wieder erstarrt. Das Phenylchlorstibin besitzt in der Kälte einen schwachen Geruch, der jedoch beim Erhitzen sehr scharf, ja fast unerträglich wird und die Schleimhäute des Mundes und der Nase auf das Heftigste angreift. Auf die Haut gebracht, bewirkt es, ebenso wie Phenylchlorarsin, einen sehr schmerzhaften Ausschlag.

Das Chlorstibin wird durch Alkali oder kohlensaures Alkali in das Oxyd, durch Schwefelammonium in das Sulfid übergeführt und nimmt unter Erwärmung leicht Chlor auf, indem das Tetrachlorid, $C_6H_5 \cdot SbCl_4$, entsteht, das durch Wasser in die unlösliche Phenylstibinsäure übergeht.

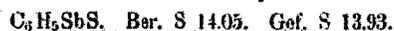
Monophenylstibinoxyd, $C_6H_5 \cdot SbO$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Phenylchlorstibin mit Wasser übergossen und unter Erwärmen festes Natriumcarbonat eingetragen, bis keine Entwicklung von Kohlensäure mehr erfolgte. Es bedurfte hierzu einiger Zeit, da das feste Oxyd das Chlorid einhüllt und so die Einwirkung nur langsam erfolgt. Der feste Kuchen wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen in heissem Alkohol ge-

löst. Beim Verdunsten der Lösung schied sich das Oxyd krystallinisch aus. Eine Antimonbestimmung ergab:



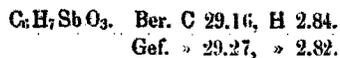
Das Phenylstibinoxyd schmilzt bei 150° und besitzt einen unangenehmen Geruch. Durch Salzsäure geht es leicht wieder in das Chlorid über.

Monophenylstibinsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SbS}$. Das Sulfid wird erhalten, indem man das Oxyd oder Chlorid in alkoholischem Ammoniak löst, die Lösung unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff sättigt und alsdann mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt. Das ausgeschiedene Sulfid wird aus Alkohol umkrystallisirt; es schmilzt bei 65° .



Monophenyltetrachlorstibin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SbCl}_4$. Die Verbindung wird durch Sättigen einer abgekühlten, ätherischen Lösung des Dichlorides mit Chlor und Verdunsten des Aethers als sehr hygroskopische Krystallmasse erhalten. Durch Wasser geht sie leicht über in die

Monophenylstibinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SbO(OH)}_2$. Zur Darstellung der Säure löst man am besten das Tetrachlorid in verdünnter Natronlauge und versetzt das Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Die Stibinsäure scheidet sich alsdann als weisse, sehr voluminöse Masse ab, welche beim Trocknen in ein feines, weisses, wie es scheint amorphes Pulver übergeht.



Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak, ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie in Eisessig. Aus letzterer Lösung wird sie durch Wasser gefällt. Im Röhrchen erhitzt, bleibt sie bis 200° unverändert, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Verbreitung eines unangenehm riechenden Dampfes.

Die Phenylstibinsäure ist danach von der Phenylphosphinsäure und Phenylarsinsäure, die beide aus Wasser leicht und schön krystallisiren, in ihren Eigenschaften, wie auch zu erwarten, ganz verschieden. Sie unterscheidet sich von diesen Säuren fast ebenso, wie die Antimon-säure von der Phosphor- und Arsensäure.

Von der Diphenylstibinsäure¹⁾, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbO.OH}$, ist sie dadurch unterschieden, dass sich diese nur in ätzenden Alkalien, nicht in Ammoniak und kohlensaurem Alkali löst.

Das phenylstibinsäure Kalium und Natrium sind krystallinische, in Wasser leicht lösliche Salze. Das Ammoniumsalz ist im festen Zustand nicht zu erhalten, da beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung der Säure nur die freie Säure hinterbleibt.

¹⁾ Michaelis und Reese, Ann. d. Chem. 233. 60.

Das Baryumsalz, $(C_6H_5.SbO<\overset{OH}{O-})_2 Ba$, fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure als weisser Niederschlag aus.

$C_{12}H_{12}Sb_2O_4Ba$. Ber. Ba 21.78. Gef. Ba 21.60.

Das Kupfersalz bildet ein schwach grünes Pulver.

p-Monotolylchlorstibin, $C_7H_7.SbCl_2$. Die Verbindung wurde, wie das Phenylchlorstibin, durch 48-stündiges Erhitzen von 10 g *p*-Tritolylstibin, 12 g Antimontrichlorid und wenig trockenem Xylol im zugeschmolzenen Rohr auf 245° erhalten. Sie geht bei der Destillation im Kohlensäurestrom oberhalb 360° als rasch erstarrende Flüssigkeit über.

$C_7H_7SbCl_2$. Ber. Cl 25.20, Sb 42.55.
Gef. » 25.38, 25.45, » 42.91.

Das Tolychlorstibin schmilzt bei 93.5° und siedet oberhalb 360°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroläther, doch krystallisirt es aus diesen Lösungsmitteln nur schwierig. Am schönsten krystallisirt erhält man es immer durch Destillation. Der Geruch der Verbindung ist beim Erwärmen ebenso überwältigend, wie der des Phenylchlorstibins. Die Ausbeute ist befriedigend.

Das Verhalten des Tolychlorstibins entspricht ganz der Phenylverbindung. Es bildet leicht mit Chlor ein Tetrachlorid, wird durch kohlenaares Alkali in ein Oxyd, durch Schwefelammonium in ein Sulfid übergeführt. Das Oxyd bildet sternförmig angeordnete Krystalle, die bei 200° schmelzen, das Sulfid lange Nadeln.

Die Monotolylstibinsäure, $C_7H_7.SbO(OH)_2$, ist ein weisses, amorphes Pulver.

$C_7H_7SbO_3$. Ber. C 32.14, H 3.42.
Gef. » 32.28, » 3.45.

Auch Salze dieser Säure wurden erhalten.

Die Untersuchung soll nach Beschaffung grösserer Mengen Materials fortgesetzt werden.

Rostock, October 1898.

487. P. Melchiker: Ueber das Chlorphosphin des *o*-Chlortoluols.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 16. November.)

Michaelis¹⁾ und dessen Schüler haben nachgewiesen, dass nicht nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe, sondern auch deren Halogenverbindungen, mit Phosphortrichlorid und Chloraluminium erhitzt, Chlorphosphine bilden, indem z. B. von Maecker²⁾ aus Chlorbenzol die Verbindung $C_6H_5 < \begin{smallmatrix} Cl \\ PCl_2 \end{smallmatrix}$, von Gundermann³⁾ aus Brombenzol

das Chlorphosphin, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} Br \\ PCl_2 \end{smallmatrix}$, erhalten wurde, wobei der Rest PCl_2 stets in *p*-Stellung trifft. Frühere Versuche mit Bromtoluolen führten nicht zu dem gewünschten Resultat.

Ich habe nun das leicht zugängliche *o*-Chlortoluol der genannten Reaction unterzogen und vermittelst desselben ohne Schwierigkeit, wenn auch nur in geringer Ausbeute, ein Chlorphosphin erhalten.



Das Chlorphosphin wird unter Anwendung von reinem, aus *o*-Toluidin dargestelltem *o*-Chlortoluol nach der von Michaelis⁴⁾ angegebenen allgemeinen Methode 3 erhalten. Die Ausbeute beträgt 10—15 pCt. des angewandten Chlortoluols.

Es bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 265—266° siedet und das spec. Gewicht 1.373 bei 22° besitzt.

Eine Bestimmung des am Phosphor gebundenen Chlors und eine solche des Gesamtchlors ergaben:

$C_7H_5PCl_3$	Ber. für Cl_2 : Cl	31.21,	für Cl_3 : Cl	46.81.
Gef. »	»	30.89,	»	47.11.

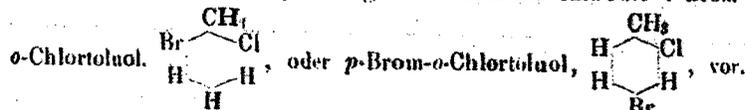
Um die Stellung des Chlorphosphinrestes zu bestimmen, ersetzte ich in der unten beschriebenen Phosphinsäure, $C_6H_3Cl < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ PO(OH)_2 \end{smallmatrix}$, den Phosphinsäurerest durch Brom, wodurch eines der isomeren, von Willgerodt und Salzmann⁵⁾ untersuchten Chlorbromtoluole, $C_6H_3Cl < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ Br \end{smallmatrix}$, als farbloses, bei 210—220° siedendes Oel erhalten wurde. Alle bekannten Chlorbromtoluole sind einander sehr ähnlich, sodass erst eine Oxydation zu der entsprechenden Benzoesäure eine Unterscheidung herbeiführen konnte. Da die Stellung des Methyls

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 193; 294, 1. ²⁾ Ann. d. Chem. 293, 223.

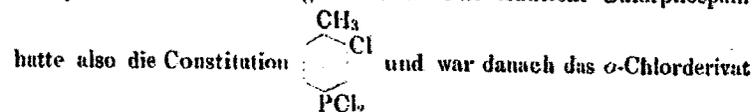
³⁾ Ann. d. Chem. 293, 237. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 293, 197.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 39, 466.

zu dem Chlor 1:2 war, so lag wahrscheinlich entweder *o*-Brom-



Die hieraus durch Oxydation mit Salpetersäure zu erhaltenden Chlorbrombenzoesäuren unterscheiden sich wesentlich durch ihre Schmelzpunkte, indem die *o*-Brom-*o*-Chlorbenzoesäure bei 132°, die *p*-Brom-*o*-Chlorbenzoesäure bei 156° schmilzt. Die Oxydation wurde nach der Vorschrift von Willgerodt und Salzmann durch achtstündiges Erhitzen mit der 4—5-fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 im zugeschmolzenen Rohr auf 150—200° ausgeführt. Die beim Erkalten abgeschiedenen weissen Nadeln wurden zur Entfernung gebildeter Nitrosäuren mit Zinn und Salzsäure reducirt und die Säure dann durch Ueberführung in das Baryumsalz weiter gereinigt. Aus diesem abgeschieden, bildete sie feine, völlig weisse Nadeln, die bei 155—156° schmolzen. Es lag danach unzweifelhaft *p*-Brom-*o*-Chlorbenzoesäure vor, und somit musste auch der Chlorphosphinrest zum Methyl sich in Parastellung befinden. Das erhaltene Chlorphosphin



des von Michaelis und Paneck¹⁾ dargestellten *p*-Tolylchlorophosphins, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{PCl}_2 \end{matrix}$, welches bei 25° schmilzt und bei 245° siedet.

Die Verbindung verhält sich Reagentien gegenüber ganz wie die übrigen Chlorphosphine. Das Tetrachlorphosphin, $C_6H_5Cl \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{PCl}_4 \end{matrix}$, bildet eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse oder, aus heissem Benzol umkrystallisirt, kleine, weissgelbe Nadelchen. Das aus demselben mittelst Schwefeldioxyd erhaltene Oxychlorid, $C_6H_5Cl \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{POCl}_2 \end{matrix}$, siedet bei 290—291° und schmilzt bei 36°.

$C_7H_5POCl_3$. Ber. für $Cl_3: Cl$ 29.15, für $Cl_3: Cl$ 43.74.
Gef. » » 28.68, » » 43.48.

Die phosphinige Säure, $C_7H_5Cl \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{PO}_2H_2 \end{matrix}$, durch Zersetzung des Chlorphosphins mit Wasser erhalten, ist anfangs ölig und wird erst allmählich fest. Aus Benzol umkrystallisirt, bildet sie farblose, bei 70° schmelzende Nadelchen.

$C_7H_5PO_2Cl$. Ber. C 44.09, H 4.20, P 16.27.
Gef. » 44.03, » 4.76, » 15.92.

¹⁾ Anu. d. Chem. 212, 203.

Das Ammoniumsalz, $C_6H_3Cl \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ PO_2H.NH_4 \end{array} \right.$, krystallisirt in kleinen Blättchen (ber. N 6.95, gef. 6.94), das entsprechende Baryumsalz in feinen, verfilzten Nadeln (ber. Ba 26.55, gef. 26.24). Das Phenylhydrazinsalz scheidet sich bei Zusatz von Phenylhydrazin zu der wässrigen Lösung der Säure sofort in glänzenden, hellgelben Blättchen aus, die bei 156.5° schmelzen (ber. N 9.38, gef. 9.59).

Die *o*-Chlor-*p*-tolyphosphinsäure, $C_6H_3Cl \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ PO(OH)_2 \end{array} \right.$, wird am besten erhalten, indem man das Oxychlorphosphin mit Wasser zersetzt, die breiförmige Masse auf dem Wasserbade verdampft, den Rückstand in verdünnter Ammoniakflüssigkeit löst und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Die Säure scheidet sich dann in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

$C_7H_3PO_3Cl$. Ber. C 40.67, H 3.87, Cl 17.19.
Gef. » 40.44, » 4.19, » 16.90.

Die Säure schmilzt bei 190° und ist in heissem Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslich. Durch Brom und Wasser wird sie in der Kälte nicht angegriffen, beim Erhitzen jedoch, wie schon oben angegeben, in Chlorbromtoluol und Phosphorsäure übergeführt.

Durch Zusatz von Silbernitrat zu der wässrigen Lösung der Säure fällt das saure Silbersalz in grossen, silberglänzenden Blättchen aus.

$C_7H_3PO_3ClAg$. Ber. Ag 34.45. Gef. Ag 34.70.

Neutralisirt man die Lösung der Säure mit Ammoniak, so fällt Silbernitrat das neutrale Salz als weissen, amorphen Niederschlag.

$C_7H_3PO_3ClAg_3$. Ber. Ag 51.37. Gef. Ag 51.12.

Das saure Baryumsalz fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zu der ammoniakalischen Lösung der Säure in glänzenden Blättchen nieder, die in Wasser wenig löslich sind.

$C_{14}H_{14}P_2O_6Cl_2Ba$. Ber. Ba 25.00. Gef. Ba 25.22.

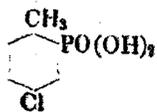
Das saure Anilinsalz ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 216° .

$C_{13}H_{15}PNO_3Cl$. Ber. N 4.67. Gef. N 4.83.

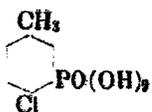
Mit der beschriebenen *o*-Chlor-*p*-tolyphosphinsäure sind zwei andere Chlortolyphosphinsäuren isomer, von denen die eine von Rocha Schmidt¹⁾ durch Chloriren von *o*-Tolyphosphinsäure, die

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 295.

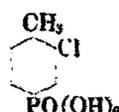
andere von Berhegger¹⁾ in derselben Weise aus *m*-Tolylphosphinsäure erhalten wurde. Diese drei Säuren haben die Constitution:



Schmp. 205°



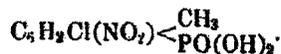
Schmp. 176°



Schmp. 190°

Es ist also danach von jeder der drei isomeren Tolylphosphinsäuren ein Monochlorderivat bekannt. Die *o*-Chlor-*p*-tolylphosphinsäure liess sich nicht durch Chloriren der *p*-Tolylphosphinsäure erhalten, da, wie Michaelis²⁾ und Paneck gezeigt haben, diese bei der Einwirkung von Chlor in Chlorbenzol und Phosphorsäure gespalten wird.

Mononitro-*o*-chlor-*p*-tolylphosphinsäure,



Während die Nitroverbindung der *p*-Tolylphosphinsäure erst nach längerem Erhitzen der Letzteren mit rauchender Salpetersäure erhalten wird, liess sich die Chlortolylphosphinsäure sehr leicht nitriren. Zu diesem Zweck löst man 1 Theil der Säure in 7 Theilen rauchender Salpetersäure, versetzt mit viel Wasser und schüttelt die schwach gelb gefärbte Lösung mit Aether aus. Der Rückstand wird zur Entfernung anhaftender Salpetersäure einige Male mit Wasser eingedampft und dann aus wenig Wasser umkrystallisirt.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{PNO}_5\text{Cl}$. Ber. N 5.57. Gef N 5.91.

Die Säure bildet schwach gelb gefärbte Blättchen, schmilzt bei 200° und verpufft bei höherer Temperatur. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Von Salzen derselben wurden das saure Baryumsalz (gelbe Blättchen), das neutrale Blei- und das neutrale Silber-Salz (weisse, pulverige Niederschläge) dargestellt und analysirt.

o-Chlor-*p*-benzophosphinsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ | \\ \text{PO}(\text{OH})_2 \end{array}$. Die Säure wurde durch Oxydation der Chlortolylphosphinsäure mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung bei einer Temperatur von 50–60° erhalten. Sie krystallisirt in kleinen, rhombischen Blättchen, die bei 254° schmelzen, und ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{PO}_5\text{Cl}$. Ber. C 35.52, H 2.54.
Gef. » 35.24, » 2.11.

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 307.

²⁾ Ann. d. Chem. 212, 226.

Die Verbindung ist die erste, bekannte, halogensubstituierte Benzophosphinsäure, ein *o*-Chlorderivat der von Michaelis und Paueck dargestellten *p*-Benzophosphinsäure.

Versetzt man die wässrige Lösung der Säure mit Chlorbaryum, so fällt das einfach saure Salz $(C_6H_3Cl \left\langle \begin{array}{l} COOH \\ PO_3H \end{array} \right\rangle)_2 Ba$ als weisser, krystallinischer Niederschlag aus.

$C_{14}H_{10}P_2O_{10}Cl_2Ba$. Ber. Ba 22.53. Gef. Ba 22.90.

In derselben Weise lässt sich noch ein entsprechendes Calciumsalz erhalten.

Rostock, October 1898.

488. Fr. Conen: Ueber α - und β -Trimethylphosphortolubetaïne und deren Carbonsäuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 16. November.)

Aromatische, phosphorhaltige Betaïne lassen sich bis jetzt nach zwei Methoden erhalten: entweder durch Addition von Monochloressigsäure (direct oder vermittelt des Esters) an tertiäre Phosphine¹⁾, oder durch Oxydation von Tolyltrialkylphosphoniumchlorid. In letzterer Weise erhielten A. Michaelis und B. Czimatis²⁾ das Trimethylphosphorbenzbetaïn, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ P(CH_3)_3 \end{array} \right\rangle O$, in farblosen Rhomboëdern. Es schien mir nicht uninteressant, in ähnlicher Weise von den Xyliltrimethylphosphoniumchloriden ausgehend, die entsprechenden Betaïne darzustellen, die hier, da noch eine unveränderte CH_3 -Gruppe darin enthalten ist, durch weitere Oxydation zu noch nicht bekannten Betaïncarbonsäuren führen mussten.

Als Ausgangsmaterial für meine Versuche diente das von Weller³⁾ erhaltene *m*-Xylilchlorphosphin, $(CH_3)_2C_6H_3.PCl_2$ (Sdp. 256°), das aus einem Gemisch zweier isomerer Verbindungen besteht, von denen die eine sicher die Stellung 1.3.4 ($CH_3:CH_3:PCl_2$), die andere wahrscheinlich die Stellung 1.3.5 besitzt. Dieses Chlorphosphin wurde in bekannter Weise durch Einwirkung von reinem Zinkmethyl⁴⁾ in das Dimethyl-*m*-xylilphosphin, $(CH_3)_2C_6H_3.P(CH_3)_2$, übergeführt,

¹⁾ Diese Berichte 27, 272; Ann. d. Chem. 293, 289.

²⁾ Diese Berichte 15, 2018.

³⁾ Das käufliche Zinkmethyl enthält häufig Jodmethyl und ist dann ganz unbrauchbar.

welches eine farblose, unangenehm riechende, bei 233° siedende Flüssigkeit bildet¹⁾.

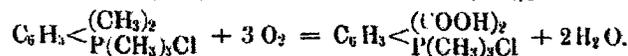
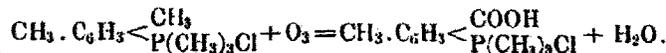
$C_{10}H_{13}P$. Ber. C 72.29, H 9.03.

Gef. > 72.07, > 9.30.

Als Nebenproduct erhält man stets etwas durch Oxydation entstandenes, bei der Destillation im Kohlensäurestrom zurückbleibendes Dimethylxylylphosphinoxid, $(CH_3)_2C_6H_3.P(CH_3)_2O$, als dicke, in Wasser lösliche Flüssigkeit, die durch ihre, in kaltem Wasser fast unlösliche Quecksilberdoppelverbindung, $(CH_3)_2C_6H_3.P(CH_3)_2(OH)_2 + HgCl_2$, charakterisirt ist. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in seidenglänzenden Nadelchen.

$C_{10}H_{17}PO_2HgCl_2$. Ber. Hg 42.46. Gef. Hg 42.37.

Mit Schwefelkohlenstoff erhält man leicht die aus Alkohol in rothen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung. Durch Zusatz von Jodmethyl zu der ätherischen Lösung des Phosphins scheidet sich unter Erwärmung das Phosphoniumjodid, $(CH_3)_3C_6H_3.P(CH_3)_3J$, als weisse Krystallmasse aus, von der grössere Mengen dargestellt wurden, da aus dieser Verbindung bezw. aus dem daraus gewonnenen Chlorid die Betaïne erhalten werden:



Es gelang leicht, dieses Jodid durch Umkrystallisiren aus Wasser in die zwei isomeren Verbindungen zu zerlegen, die es enthalten musste, da, wie oben angegeben, das Ausgangsmaterial aus zwei Isomeren bestand. Auf diese Weise wurde einerseits ein schwer lösliches Jodid, das bei 265° schmolz, und andererseits ein leicht lösliches vom Schmp. 205° erhalten. Das Letztere schied sich hauptsächlich in der Mitte der Krystallisationschale in concentrischen Büscheln aus, während das schwer lösliche sich an den Wandungen schuppenförmig absetzte. Es soll im Nachfolgenden das höher schmelzende Jodid als die α -, das niedriger schmelzende als die β -Verbindung bezeichnet werden.

Um die Stellung der Seitenketten in diesen Verbindungen zu bestimmen, wurde das reine einheitliche *m*-Xylylchlorphosphin²⁾ von der Stellung 1.3.4 vermittelt des 1.3.4-Quecksilberdixylyls dargestellt, dieses durch Zinkmethyl in das Dimethylphosphin übergeführt und letzteres mit Jodmethyl verbunden. Das so erhaltene Trimethyl-

¹⁾ Das früher von Czimatis (diese Berichte 15, 2016) dargestellte Phosphin war unter Anwendung eines Chlorphosphins erhalten, das aus Phosphortrichlorid und gewöhnlichem Steinkohlentheerxylof gewonnen war und enthielt daher auch *o*- und *p*-Verbindung.

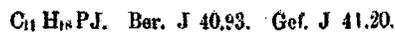
²⁾ Weiler, diese Berichte 20, 1718.

xylylphosphoniumjodid erwies sich beim Umkrystallisiren als vollkommen einheitlich und schmolz glatt bei 265°. Danach hat also die α -Verbindung sicher die Stellung:

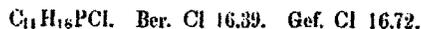


mithin die bei 205° schmelzende β -Verbindung die Stellung 1.3.5.

Das reine α -Trimethylxylylphosphoniumjodid krystallisirt, nach wiederholtem Umkrystallisiren, in fächerförmig angeordneten Nadeln und ist in Wasser sowie in Alkohol ziemlich schwer, in Aether unlöslich.

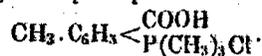


Durch Erhitzen der wässrigen Lösung mit feuchtem Silberoxyd wird leicht das Hydroxyd erhalten, das beim Eindampfen als stark alkalische, feucht krystallinische Masse hinterbleibt, welche im Exsiccator allmählich trocken wird. Versetzt man die Lösung desselben mit Salzsäure, so erhält man das Chlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, das sich beim Eindampfen in weissen Krystallen ausscheidet, die bei 110° schmelzen.

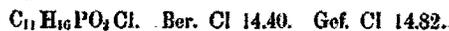


Das Chlorid ist in Wasser sehr leicht löslich und wird beim Liegen an der Luft feucht. Mit Platinchlorid entsteht ein gelber Niederschlag des Doppelsalzes, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{PtCl}_6$, das aus heissem Wasser in nadelförmigen Büscheln krystallisirt. Das Gold-doppelsalz, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{AuCl}_4$, bildet, aus heissem Wasser unkrystallisirt, lange, goldgelbe Nadeln.

α -Trimethyltoluphosphorbetainchlorhydrat.



Die Oxydation des Trimethylxylylphosphoniumchlorides wurde in wässriger Lösung durch Kaliumpermanganat bewirkt. 7 g des Chlorides wurden zu diesem Zwecke in einem Liter Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Kalilauge versetzt und dann allmählich die berechnete Menge Kaliumpermanganat, in Wasser gelöst, hinzugefügt. Nach etwa achttägigem Stehen bei einer Temperatur von 55° war fast alles Kaliumpermanganat verbraucht. Ein geringer Ueberschuss desselben wurde durch einige Tropfen Alkohol entfernt, alsdann von dem reichlich ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mit absolutem, heissem Alkohol ausgezogen. Aus diesem schied sich beim Verdunsten das Betainchlorid in kleinen, wolligen Nadeln aus, die durch mehrmaliges Behandeln mit absolutem Alkohol frei von Chlorkalium erhalten wurden.

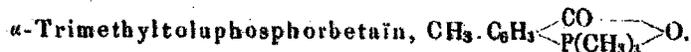


Das Betainchlorid war sehr leicht löslich in Wasser und zerfloss so rasch an der Luft, dass sich der Schmelzpunkt nicht genau bestimmen liess. In kaltem Alkohol war es dagegen schwer, in heissem etwas leichter löslich, in Aether unlöslich.

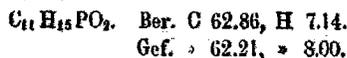
Das Platindoppelsalz scheidet sich als voluminöser Niederschlag aus und krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, orange gelben, büschelförmigen Nadeln.



Das Golddoppelsalz bildet goldgelbe Nadeln.

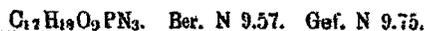


Das freie Betain wird leicht erhalten, wenn man das salzsaure Salz mit kohlen saurem Natrium versetzt, eindampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht. Es hinterbleibt beim Verdunsten des Alkohols als sehr hygroskopische Masse, die beim Stehen im Exsiccator krystallinisch wird.



Die Salze des Betains krystallisiren zum Theil gut.

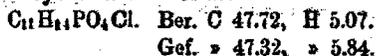
Das Pikrat fällt durch Vermischen der wässrigen Lösungen der Componenten als käsig-gelber Niederschlag aus und krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, goldgelben, büschelig-strahligen Nadeln vom Schmp. 220°.



Das Nitrat wird durch Neutralisiren des Betains mit Salpetersäure und Zusatz von Alkohol krystallinisch abgeschieden und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 226°. Auch das Sulfat und Acetat krystallisiren, ersteres aus wässriger, letzteres aus alkoholischer Lösung.

α -Trimethylphosphortolubetaincarbonsäure-chlorid,

$C_8H_5 \left\langle \begin{array}{l} (COOH)_2 \\ P(CH_3)_2 \end{array} \right\rangle Cl$ Die Oxydation der zweiten Methylgruppe des Xylylrestes gelang ebenfalls, wenn sie auch viel langsamer verlief. Es wurde dazu eine alkalische Lösung von 6 g des α -Phosphoniumchlorides in 2 L Wasser mit der zur Oxydation beider Methylgruppen nöthigen Menge von Kaliumpermanganat allmählich und erst nach jedesmal eingetretener Entfärbung versetzt, wobei die Temperatur auf 60–70° gehalten wurde. Die Oxydation war dann nach Ablauf von etwa 14 Tagen beendet. Das Betaincarbonsäure-chlorid wurde ganz, wie oben bei dem salzsauren Betain angegeben, isolirt. Es hinterbleibt beim Eindampfen der alkoholischen Lösung als dickliche Masse, die im Exsiccator krystallinisch erstarrt.



Die Verbindung ist sowohl in Wasser wie in Alkohol leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung fällt Platinchlorid einen sandig-krySTALLINEN Niederschlag des Platindoppelsalzes, $\left[\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CO} \\ \text{P}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right]_2 \text{PtCl}_6$. Dasselbe löst sich, zum Unterschiede von dem Platindoppelsalz des Betaïnchlorides, in heissem Wasser nicht so leicht, kaum in kaltem, sehr schwer in siedendem Alkohol. Aus der heissen, wässrigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in kleinen Täfelchen. Schmelzpunkt 258° .

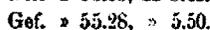
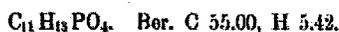


Auch ein entsprechendes, schwer lösliches Golddoppelsalz lässt sich erhalten.

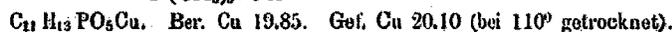
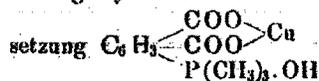
α -Trimethylphosphorolubetaïn-carbonsäure,



Zur Darstellung der freien Säure wurde in einer Lösung des Chlorides der Chlorgehalt genau festgestellt und dann die berechnete Menge feuchten Silberoxydes (aus der gewogenen Menge Nitrat gefällt) hinzugegeben. Nach dem Eindampfen des Filtrats hinterblieb die Betaïnsäure in weissen, sammtglänzenden Krystallen.

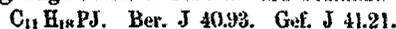


Die Verbindung schmilzt bei 160° und ist an der Luft beständig. In Wasser löst sie sich leicht. Sie hat vollkommen den Charakter einer Säure und bildet leicht Salze. Am besten charakterisirt ist das Kupfersalz, das durch Eintragen von Kupfercarbonat in die wässrige Lösung der Säure erhalten wird. Beim Verdampfen der blauen Lösung krystallisirt es in schönen, blauen Nadeln von der Zusammen-



Auch das Silber- und Baryum-Salz lassen sich in ähnlicher Weise erhalten und krystallisiren aus wässriger Lösung.

In ganz ähnlicher Weise wie die α -Betaïnverbindungen lassen sich auch die der β - oder 1.3.5-Reihe aus dem β -Trimethylxylylphosphoniumjodid erhalten. Dieses Jodid ist, wie schon oben angeführt, weit leichter in Wasser löslich, als das α -Jodid; es krystallisirt in büschelförmig angeordneten Nadeln und schmilzt bei 205° .



Das entsprechende Chlorid ist sehr hygroskopisch, ebenso das hieraus durch Oxydation erhaltene Betaïn. Am beständigsten ist die Betaïncarbonensäure. Dieselbe wurde hier aus dem Chlorid in der Weise erhalten, dass die wässrige Lösung desselben mit überschüssigem

Silberoxyd versetzt, vom ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt und aus dem Filtrat das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt

wurde. Beim Eindampfen schied sich die Säure C_6H_5 $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CO} \\ \text{P(CH}_3\text{)}_3 \end{matrix} \text{O}$

aus der concentrirten Lösung in feinen, verfilzten Nadeln aus.

$C_{11}H_{13}PO_4$. Ber. C 55.00, H 5.42.

Gef. » 54.94, 55.43, » 6.29, 5.31.

Die Säure schmilzt bei 115° und bildet, wie die entsprechende α -Verbindung, ein in blauen Nadeln krystallisirendes Kupfersalz.

Rostock, October 1898.

489. E. Vongerichten: Ueber die stickstofffreien Spaltungsproducte des Morphins.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. November.)

Acetylmethylmorphol ¹⁾ (Acetylmethyldioxyphenanthren) lässt sich, wie vor Kurzem gezeigt wurde, leicht in das entsprechende Acetylmethoxychinon überführen. Keines der beiden Hydroxyle des Morphols steht daher an den Brückenkohlenstoffatomen des Phenanthrens. Sie sind entweder auf beide Phenylreste vertheilt oder sie haften an einem und demselben Phenylrest.

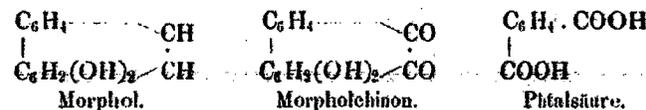
Zu Gunsten der letzteren Anschauung haben weitere Oxydationsversuche mit dem Acetylmethylmorpholchinon entschieden. Dieselben ergaben bei mehrfach ausgeführter, möglichst sorgfältiger Wiederholung stets Phtalsäure. Die Versuche wurden in derselben Weise geleitet, wie z. B. R. Henriques ²⁾ bei der Oxydation der Naphtole und M. Freund ³⁾ bei der Oxydation des Thebaolchinons verfahren. 1 g Acetylmethylmorpholchinon werden mit wenig Methylalkohol und überschüssigem Natriummethylat übergossen und in der Kälte einige Zeit digerirt. Die blaugrün gewordene Masse wird dann mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert. Das tief roth ausfallende Methylmorpholchinon wird ausgewaschen, in ungefähr 150 ccm Wasser vertheilt und langsam unter starkem Rühren mit 4-procentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt bis zur bleibenden Röthung. Es sind dazu ungefähr 70 ccm erforderlich. Proben des alkalischen Filtrats geben nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Phenylhydrazin beim Kochen unter Gelbfärbung eine ölige Trübung, die beim Erkalten zu gelben Nadeln

¹⁾ Diese Berichte 31, 52.

²⁾ Diese Berichte 21, 1607.

³⁾ Diese Berichte 30, 1392.

erstarrt (Phenylhydrazon der Phthalonsäure). Nach dem Ansäuern des Filtrats wird, so lange noch Entfärbung erfolgt, mit Permanganat versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterlässt weisse, gegen 190° schmelzende Nadeln einer Säure. Beim Erhitzen derselben geht ein farbloses Oel unter Wasserabspaltung über, das zu langen Nadeln erstarrt. Dieselben schmelzen scharf bei 128°. Die alkalische Lösung der Schmelze des Anhydrids mit Resorcin zeigt intensiv grüne Fluorescenz. Es liegt also unzweifelhaft Phthalsäure vor. Für die gefundenen Thatsachen ergeben sich daher folgende Formelbilder:



Der Versuch, durch Beckmann'sche Umlagerung¹⁾ von dem leicht erhältlichen Monoxim des Morpholchinons aus zu einer der Diphenensäure entsprechenden Säure zu gelangen, hat zwar in erwarteter Weise zu einer Säure geführt, die aber leider wegen Materialmangels nicht weiter untersucht werden konnte.

Für die relative Stellung der beiden Hydroxyle im Morphol hat man übrigens einen Anhaltspunkt in einer Beobachtung von Barth und Weidel²⁾, die als Product der Einwirkung schmelzenden Kalis auf Morphin Protocatechusäure nachweisen konnten. So wenig diese Methode zur Structurbestimmung im Allgemeinen ganz einwurfsfrei erscheinen dürfte, zumal bei einem so complicirten Körper wie Morphin, das zudem nur ein einziges Phenolhydroxyl enthält, so hat doch meines Wissens der auf solche Weise erbrachte Nachweis insbesondere von Protocatechusäure niemals irre geführt. Jedenfalls steht diese Beobachtung in Uebereinstimmung mit den bisher bekannt gewordenen, für die Auffassung des Morphols maassgebenden Thatsachen. Es gewinnt damit die Annahme, dass im Morphol die beiden Hydroxylgruppen benachbart stehen, an Wahrscheinlichkeit.

Ueber naheliegende Versuche zur Synthese des Morphols resp. dessen Chinons werde ich in nächster Zeit Mittheilung machen.

Strassburg i/E., Privatlaboratorium.

¹⁾ cf. Wegerhoff, Umlagerung des Phenanthrenchinonmonoxims. Ann. d. Chem. 252, 14.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 4, 700; cf. auch Pietet, die Pflanzenalkaloide, S. 168.

490. Joh. Pinnow und Paul R. Oesterreich: Einwirkung des Schwefelammoniums auf nitrirte aromatische Nitramine und Nitrosamine.

(Eingegangen am 14. November.)

In diesen Berichten wurde seiner Zeit ¹⁾ eine Mittheilung über die Reaction zwischen alkoholischem Schwefelammonium und nitrirten aromatischen Nitraminen und Nitrosaminen zum Zwecke der Unterscheidung dieser in Aussicht gestellt. Es sei hier auf eine Arbeit von A. Hempel ²⁾ verwiesen, der *o*-Nitrophenyl-Methyl- und Aethyl-Nitrosamin durch Schwefelammonium zu Amidophenyl-Methyl- bzw. Aethyl-Hydrazin reducirte.

Aus *p*- und *o*-Nitrophenylmethylnitramin erhielten wir mit Schwefelammonium unter Abspaltung der in der Seitenkette befindlichen Nitrogruppe die entsprechenden Nitromethylaniline, aus *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitramin ($\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{N} : 1. 2. 4$) das Amidotolylmethylnitramin. Aus *p*-Nitrophenylmethylnitrosamin wurde die Nitrosogruppe abgespalten. Im *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitrosamin und im Nitroxylylmethylnitrosamin ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{NO}_2 : 1. 3. 4. 5$) wurde die Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt. Die Stellung der Nitrogruppe ist demnach für den Verlauf der Reaction von grosser Bedeutung. Zur Unterscheidung nitrirter Nitramine und Nitrosamine eignet sich Schwefelammonium nicht.

p-Nitrophenylmethylnitramin und Schwefelammonium.

2 g *p*-Nitrophenylmethylnitramin wurden in 50 cem Alkohol gelöst; nach Zugabe von 15 cem Ammoniak von 0.91 spec. Gewicht wurde die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und eine halbe Stunde in einer Selterflasche im siedenden Wasser erhitzt. Nach dem Fällen mit Wasser, Absaugen, Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol resultirten braungelbe Nadeln bzw. Prismen vom Schmp. 152° (uncor. wie auch die folgenden Schmelzpunkte), bestehend aus *p*-Nitromethylanilin ³⁾.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Ber. N 18.42. Gef. N 18.53.

o-Nitrophenylmethylnitramin und Schwefelammonium.

Das *o*-Nitrophenylmethylnitramin ist inzwischen von E. Bamberger ⁴⁾ als büschelartig gruppirt, glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 67° beschrieben worden. Wir erhielten dasselbe durch fünfständiges Erhitzen von *o*-Nitrophenylnitramin mit Natriummethylat

¹⁾ Diese Berichte 30, 834.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 41, 161.

³⁾ Meldola, Salmon, Journ. Chem. Soc. 53, 775.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 1256.

und Jodmethyl in einer Selterflasche; der Rückstand der methylalkoholischen Lösung wurde mit Wasser angerieben und mit so viel Aether und verdünnter Natronlauge geschüttelt, dass Alles in Lösung ging; das beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel erstarrte auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff, aus dem der Körper wiederholt umkrystallisirt wurde. Rechteckige, hellgelbe, diamantglänzende Prismen vom Schmp. 70° , schwer löslich in heissem Ligroin und kaltem Schwefelkohlenstoff, mässig in kalten Alkoholen, leicht in den übrigen organischen Solventien. Ausbeute 62 pCt. der Theorie

$C_7H_7N_3O_4$. Ber. C 42.64, H 3.55, N 21.32.

Gef. » 42.51, » 3.71, » 21.67.

Das Gemisch von 9.1 g *o*-Nitrophenylmethylnitramin, 90 ccm Alkohol und 18 ccm starkem Ammoniak wurde nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff $1\frac{1}{2}$ Stunden in einer Selterflasche im siedenden Wasser erhitzt; darauf wird zur Trockne verdampft, die Masse mit Aether ausgezogen und der Rückstand der ätherischen Lösung in wenig lauwarmem Methylalkohol aufgenommen, der den Schwefel fast ganz zurücklässt; durch Abkühlen mit einer Kältemischung und Agitiren wird das Reactionsproduct zur Krystallisation gebracht. Die Wiederholung dieser Operation lieferte orangerothe Prismen vom Schmp. 36° : *o*-Nitromethylauilin; A. Hempel¹⁾ giebt für dasselbe als Schmp. $26-28^{\circ}$; Kehrman und Messinger²⁾ 34° , E. Bamberger³⁾ $35-36^{\circ}$ an.

$C_7H_8N_2O_2$. Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.

Gef. » 55.67, » 5.07, » 18.37.

o-Nitro-*p*-tolylmethylnitramin ($CH_3:NO_2:N = 1.2.4$) und Schwefelammonium.

Zur Anwendung kamen 3 g *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitramin, 30 ccm Alkohol, 6 ccm starkes Ammoniak; Dauer des Erhitzens eine Stunde. Der Rückstand der Lösung wurde mit 20 ccm Wasser und 3-4 ccm officineller Salzsäure angerieben; das Filtrat wurde sogleich mit Ammoniak übersättigt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterliess ein bald erstarrendes Oel. Nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff wurde aus Methylalkohol unter Eiskühlung umkrystallisirt: Dünne, mattrothe Prismen vom Schmp. 83.5° , die sich bei längerem Liegen unter Dunkelfärbung zersetzen und sich nicht in Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin, mässig in eiskaltem Methylalkohol, sehr leicht in den übrigen organischen Solventien lösen. Nach der Analyse war eine Nitrogruppe zur Amidgruppe reducirt worden.

$C_8H_{11}N_3O_2$. Ber. C 53.04, H 6.08, N 23.20.

Gef. » 53.66, » 6.26, » 23.10.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 164.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 46, 565.

³⁾ Diese Berichte 27, 369.

Die Liebermann'sche Nitroso-reaction giebt der Körper, sofern über freier Flamme erhitzt wurde, mit Olivfärbung, beim Erwärmen im siedenden Wasser dagegen mit kräftiger Grünfärbung, die einen Stich in's Olivfarbene zeigt.

Dieses Verhalten stellt den Körper gemäss früheren Beobachtungen¹⁾ den Nitraminen an die Seite, womit auch die durch starke Mineralsäuren bewirkte Veränderung²⁾ übereinstimmt. Denn versetzt man die Eisessiglösung mit dem gleichen Volumen Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht, so tritt sofort Umschlag der Färbung von Roth in Rothbraun and bald darauf Dunkelfärbung ein; die nach halbstündigem Stehen abgeschiedene Base ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und giebt nicht mehr die Nitroso-reaction. Es ist also die im Kern befindliche Nitrogruppe reducirt worden; der Körper stellt Amidotolylmethylnitramin ($\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N} : 1.2.4$, *p*-Methylnitramido-*o*-toluidin) vor.

p-Nitrophenylmethylnitrosamin und Schwefelammonium werden in der beim Nitramin beschriebenen Weise in Reaction gebracht und geben *p*-Nitromethylamin.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 14.82. Gef. N 14.82.

o-Nitro-*p*-tolylmethylnitrosamin und Schwefelammonium.

Angewandt wurden 5 g *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitrosamin ($\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{N} : 1.2.4$), 50 cem Alkohol, 15 cem starkes Ammoniak. Dauer des Erhitzens eine Stunde. Nach dem Abkühlen mit Eis und Kochsalz wird das Reductionsproduct durch allmähliches Zuspritzen des doppelten Volumens Wasser gefällt; es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt: Feine, schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 83° ; beim langsamen Verdunsten ätherischer Lösungen lange, flache, zugespitzte Prismen, spielend löslich in den meisten organischen Solventien, mässig löslich in kaltem Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin, auch kaltes Wasser nimmt nur wenig auf. Es giebt die Hofmann'sche Isonitril- und die Liebermann'sche Nitroso-reaction und stellt Amidotolylmethylnitrosamin (Methylnitrosamidotoluidin) vor.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 58.18, H 6.67, N 25.45.

Gef. » 58.13, » 7.18, » 26.07.

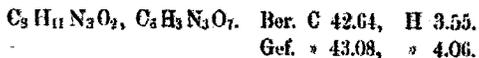
Ausbeute 2.5 g Rohproduct.

Der Körper löst sich farblos in Salzsäure auf, doch zersetzt sich die Lösung bald unter Dunkelfärbung; beständiger ist das Methylnitrosamidotoluidin-pikrat. Dieses wird in alkoholischer Lösung dargestellt, zur Reinigung in Aceton gelöst, mit Aether gefällt

¹⁾ Diese Berichte 30, 834.

²⁾ E. Bamberger und Landsteiner, diese Berichte 26, 490.

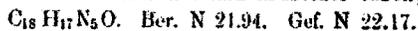
und mit solchem gewaschen; es bildet hellgelbe, feine, zu Warzen vereinigte Nadeln, die, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, unter Zersetzung bei 103—105° schmelzen. Auch nach mehrtägigem Lagern bei gewöhnlicher Temperatur ist beginnende Zersetzung an Dunkel-färbung des Körpers kenntlich, weshalb für die Analyse derselbe frisch dargestellt wurde.



Das Vorhandensein einer Amidogruppe wird ferner bestätigt durch die Diazotirbarkeit derselben und Bildung eines Farbstoffes.

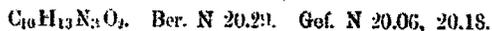
Methylnitrosamido-*o*-toluolazo- β -naphthylamin.

1 g Methylnitrosamidotoluidin wird in 25 ccm Wasser und 2 ccm officineller Salzsäure gelöst, mit 0.4 g Natriumnitrit versetzt und die Diazolösung zu 0.8 g β -Naphthylamin in 20 ccm Alkohol gegeben. Der Farbstoff wird mit 6 g Natriumacetat vollständig niedergeschlagen, mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Feine, glänzende, feuerrothe Nadeln, die sich mässig in heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und in Aether lösen; Schmp. 179°.



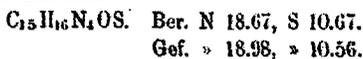
p-Methylnitrosamido-*o*-acettoluid

entsteht beim halbstündigen Sieden von Amidotolylmethylnitrosamin mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Aether gedeckt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Schwachgelbe Prismen oder Octaëder, letztere oft mit zwei gegenüber liegenden, abgestumpften Ecken; Schmp. 142°. Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und heissen Alkoholen, mässig in kalten Alkoholen und heissem Benzol, schwer in Aether, Ligroin und kaltem Benzol. Ausbeute 48 pCt. der Theorie.



Methylnitrosamidotolylphenylthioharnstoff

scheidet sich beim mehrtägigen Stehen der gemischten alkoholischen Lösungen von Amidotolylmethylnitrosamin und Phenylsenföl aus und wird zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt. In den meisten organischen Solventien ist der Körper heiss mässig, kalt schwer löslich, unlöslich in Aether und Ligroin. Schmp. 158°. Ausbeute 64 pCt. der Theorie.



Zur Darstellung eines *o*-Nitronitrosamins musste sich, gemäss der Bildung des Di-*m*-dinitrotolylmethylnitrosamins¹⁾, das α -*m*-Methylxylidin

¹⁾ Diese Berichte 28, 10, 44.

eignen. Im Folgenden ist die Gewinnung des Nitroxylmethylnitrosamins und der Beweis für seine Formel ($\text{CH}_3, \text{CH}_3, \text{N} \cdot \text{NO}_2 : 1, 3, 4, 5$) gegeben.

Methylxylydin.

42 g α -m-Xylidinchlorhydrat werden mit 13.5 ccm Methylalkohol 7 Stunden im Einschlussrohr auf $170-180^\circ$ erhitzt, der Röhreninhalt wird in 56 ccm officineller Salzsäure und 140 ccm Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit 18.4 g Natriumnitrit versetzt. Das Nitrosamin (60 pCt. vom angewandten Chlorhydrat) bildet ein nicht erstarrendes Oel. Dasselbe (15 g) wird mit Zinn (15 g) und roher Salzsäure (34 ccm) behandelt, das Methylxylydin abgeschieden, mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert, mit Kali getrocknet und fractionirt. Farbloses, bei $220.5-221.5^\circ$ unter 760 mm Druck siedendes Oel, das, wenn nicht sehr scharf getrocknet, sich alsbald unter Dunkelfärbung oxydirt. Ueberhaupt scheint scharfes Trocknen einer Oxydation aromatischer Amine, zumal Polyamine, vorzubeugen oder doch dieselbe beträchtlich hintenanzuhalten.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 80.00, H 9.63, N 10.37.
Gef. » 80.25, » 10.07, » 10.90.

Ausbeute: 5 g völlig reines Product.

Methylacetylyd.

3 g Methylxylydin werden mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde im Sieden erhalten; unter Kühlung wird mit Ammoniak übersättigt, das Methylacetylyd in Aether aufgenommen und der Aetherrückstand durch längeres Agitiren unter Abkühlen mit Eis und Kochsalz zum Erstarren gebracht; nunmehr wird die Masse — noch in der Kältemischung — mit etwas Ligroin angerieben, darauf scharf abgepresst und unter Zuhilfenahme einer Kältemischung wiederholt aus Ligroin umkrystallisirt. Feine, weisse Nadeln neben derben Prismen vom Schmp. 65° , die sich spielend in den gebräuchlichen organischen Solventien, mässig in eiskaltem Ligroin lösen.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$. Ber. C 74.58, H 8.47, N 7.91.
Gef. » 74.17, » 8.58, » 8.05.

Ausbeute 2.5 g (nach zweimaligem Umkrystallisiren). Aus solchem Material wurde auch das reine Xylylmethylnitrosamin dargestellt. Methylacetylyd wird mit officineller Salzsäure 4 Stunden auf $160-165^\circ$ im Einschlussrohr erhitzt; beim Kochen wirkt Salzsäure nicht oder doch nicht merklich ein, was bei dem Methylacetylyd ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N} : 1, 2, 3$) auch Menton¹⁾ beobachtet hat. Der Röhreninhalt wird unter guter Kühlung mit Natriumnitrit versetzt und

¹⁾ Ann. d. Chem. 263, 317.

das ausgeätherte Nitrosamin nach dem Trocknen mit Chlorcalcium von Aether befreit. Auch jetzt war es nicht zum Erstarren zu bringen.
 $C_9H_{13}N_2O$. Ber. N 17.07. Gef. 17.62.

Nitroxylmethylnitrosamin.

16 g rohes Xylmethylnitrosamin werden in 64 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung (die Temperatur soll nicht über 15° steigen) 72 ccm Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht zugegeben. Nunmehr wird in Wasser gegossen, der Aether nach dem Waschen mit Soda verjagt, der Rückstand durch Abkühlen mit Eis und Kochsalz und Impfen mit krystallisirtem Nitroxylmethylnitrosamin, erhalten aus fractionirtem Methylxylidin, zum Erstarren gebracht und aus Methylalkohol wiederholt umkrystallisirt, nachdem das die Masse durchsetzende Oel durch scharfes Pressen zum grössten Theile entfernt ist. Der Körper löst sich spielend in den meisten organischen Solventien, mässig in kalten Alkoholen und heissem Ligroin. Das blaugelbe, fast weisse, schwere, krystallinische Pulver besteht — unter dem Mikroskop betrachtet — aus rechteckigen, schuppenförmig über einander gelagerten Platten. Schmp. 63° . Ausbeute 6,5 g bezw. aus 86 g 35 g gleich 32 pCt. der Theorie.

$C_9H_{11}N_3O_3$. Ber. C 51.67, H 5.26, N 20.10.
 Gef. » 51.23, » 5.62, » 20.23.

Nitromethylxylidin.

41 g Nitroxylmethylnitrosamin (Rohproduct), 100 ccm Alkohol, 20 g Anilin und 30 ccm officin. Salzsäure werden 14 Stunden im Sieden erhalten¹⁾. Nach dem Verjagen des Alkohols wird mit 200 ccm ca. 7-procentiger Salzsäure und Aether geschüttelt, die salzsäure Lösung mehrmals mit Aether gewaschen, und diese ätherischen Auszüge werden wieder mit 7-procentiger Salzsäure extrahirt. Das Nitromethylxylidin wird mit Soda abgeschieden, in Aether aufgenommen und der Aetherrückstand aus wenig Methylalkohol unter Anwendung einer Kältemischung umkrystallisirt. Auch durch Uebertreiben mit überhitztem Wasserdampf lässt sich der Körper vortheilhaft reinigen. Das Nitromethylxylidin bildet prächtig carminrothe, längliche Platten mit grünem Oberflächenschimmer vom Schmp. 58° . In den meisten organischen Solventien ist es spielend löslich, mässig in kalten Alkoholen und Ligroin. Ausbeute 17.7 g reines Product.

$C_9H_{13}N_2O_2$. Ber. C 60.0, H 6.67, N 15.56.
 Gef. » 60.3, » 7.01, » 15.81.

¹⁾ Die Bildung von — störenden oder die Ausbeute beeinträchtigenden — Nebenproducten, wie solche R. Stoermer (diese Berichte 31, 2527) befürchtet, wurde weder in diesem Falle, noch bei früherer Gelegenheit (diese Berichte 30, 839) beobachtet.

Methylxylylendiamin.

Nitromethylxylylidin (17 g) wird mit Zinn (35 g) und roher Salzsäure (76 ccm) reducirt und das Methylxylylendiamin unter den bekannten Cauteleu isolirt. Die Base muss mit Kaliumcarbonat getrocknet werden, da beim Trocknen mit Kali Methylamingeruch auftritt. Das Rohproduct (7.1 g) destillirte von 262—285°; oberhalb 285° trat Zersetzung ein. Die höheren Fractionen erstarrten zu feinen Nadeln, die beim Erwärmen den süsslichen Geruch der Benzimidazole zeigten. Die Rohbase wurde durch Ueberführung in das Chlorhydrat und Krystallisation desselben aus salzsäurehaltigem Alkohol gereinigt. Das Chlorhydrat (8.1 g) schmilzt, nachdem es sich bei 210° grünblau zu färben begonnen, bei 225°. Die aus demselben isolirte Base siedete bei 260—262°.

$C_9H_{14}N_2$. Ber. N 18.67. Gef. N 18.60.

Zweckmässiger reducirt man Nitroxylmethylnitrosamin (6.5 g durch viermalige Umkrystallisation aus Alkohol gereinigtes Product vom Schmp. 63°) mit Zinn (14.5 g) und roher Salzsäure (30 ccm). Die wässrige Lösung ist vor dem (wiederholten) Ausäthern des Diamins mit Kochsalz zu sättigen. Ausbeute 2.6 g Rohbase, 1.6 g reines Chlorhydrat.

Methylazimidoxylol.

1.6 g Methylxylylendiaminchlorhydrat werden in 8 ccm Wasser und 1 g officin. Salzsäure gelöst und unter Kühlung mit 0.55 g käufli. Natriumnitrits versetzt. Das Methylazimidoxylol wog nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen 0.9 g = 80.7 pCt. der Theorie. Da aber beim Zusammentreffen der Waschwässer mit der zuerst abgesaugten Lösung ein Niederschlag von Methylazimidoxylol auftrat — auf Aussalzen des beim Waschen in Lösung gegangenen Körpers zurückzuführen —, so kommt die Ausbeute der Theorie erheblich näher. Hieraus ergibt sich nicht nur die *o*-Stellung¹⁾ der beiden Amidgruppen zu einander, sondern auch die Einheitlichkeit des Methylxylylendiamins bzw. des Nitroxylmethylnitrosamins. Das Reactionsproduct wird aus Aether in feinen, zu Warzen vereinigten, hellbraunen, fast weissen Nadeln bzw. Prismen ausgeschieden, die sich leicht in Alkohol und warmem Aether, mässig in kaltem Aether, warmem Wasser und Ligroin, schwer in den letzten kalten Solventen lösen; auch in wenig concentrirter Salzsäure lösen sie sich und fallen beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Schmp. 118.5—119°.

$C_9H_{11}N_3$. Ber. N 26.09. Gef. N 25.89.

¹⁾ Mit Eisenchlorid giebt der Körper Grünfärbung; die Bildung eines Phenazinderivates erscheint ausgeschlossen, sofern man nicht die Verdrängung einer Methylgruppe aus dem Kern annehmen will.

Diacetylmethylxylylendiamin

bildet sich bei vierstündigem Erhitzen von Methylxylylendiamin (0.8 g) mit Essigsäureanhydrid (5 ccm) im Einschlussrohr auf 145—150°. Für die Condensation zu N, α , 2, 5-Tetramethylbenzimidazol genügte die Temperatur also nicht. Der Körper wird mit Ammoniak gefällt und aus Aceton-Aether umkrystallisirt: Breite Nadeln vom Schmp. 195—196°, die sich leicht in heissem, mässig in kaltem Aceton, schwer in Aether lösen. Beim Kochen mit 66-procentiger Schwefelsäure wird Essigsäure abgespalten.

$C_{13}H_{13}N_2O_2$. Ber. N 11.96. Gef. N 12.14.

Nitroxylmethylnitrosamin und Schwefelammonium

löst man, wie beim Tolylkörper beschrieben, auf einander wirken; angewandt wurden 5 g Nitrosamin, 60 ccm Alkohol, 15 ccm Ammoniak. Das Amidoxylmethylnitrosamin wird aus Ligroin unter Verwerfung der am schwersten löslichen Antheile umkrystallisirt: Weisse, atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 81°, die sich in den meisten organischen Solventien spielend lösen, nicht ganz so leicht in kaltem Alkohol, mässig in heissem, schwer in kaltem Ligroin, die Isomitrid- und die Nitroso-reaction geben. Ausbeute 2.7 g eines Products.

$C_9H_{13}N_2O$. Ber. C 60.33, H 7.26, N 23.47.
Gef. » 60.44, » 7.38, » 23.62.

Die Base löst sich leicht und farblos in Salzsäure, doch tritt bald Zersetzung unter Dunkelfärbung ein; jedenfalls wird die Nitroso-gruppe abgespalten, und die salpetrige Säure reagirt mit der Amido-gruppe. Das oben beschriebene Methylazimidoxylol bildete sich aber nicht in isolirbarer Menge.

Ziemlich beständig ist das in alkoholischer Lösung dargestellte Pikrat. Dasselbe scheidet sich zunächst in feinen Nadeln aus, die breiartig die Flüssigkeit erfüllen, bald aber durch lange, flache, zugespitzte, zu Büscheln vereinigte, schwefelgelbe Prismen ersetzt werden. Schmp. 128°, nachdem bei 120° bereits Bräunung eingetreten.

$C_9H_{13}N_3O$, $C_6H_5N_3O_7$. Ber. C 44.12, H 3.92.
Gef. » 43.98, » 4.08.

Methylnitrosamido- α -xylo-lazo- β -naphthylamin

entsteht beim Zusammengeben der Diazolösung aus 1 g Amidoxylmethylnitrosamin, 2 ccm officineller Salzsäure, 25 ccm Wasser und 0.4 g Natriumnitrit mit 0.8 g β -Naphthylamin, gelöst in 20 ccm Alkohol; der Farbstoff wird mit 6 g Natriumacetat gefällt, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus solchem umkrystallisirt: Lange, dünne,

glänzende, feuerrothe Blättchen mit grünem Oberflächenschimmer, die sich leicht in Chloroform, heissem Aceton, Benzol, Eisessig, Essigester, mässig in den letzten kalten Solventien, heissem Alkohol und Aether, schwer in Ligroin, kaltem Alkohol und Aether lösen. Schmp. 184°.

$C_{19}H_{19}N_5O$. Ber. N 21.02. Gef. N 20.78.

Aethylamidoxylylmethylnitrosamin

wird wie das Tolylderivat dargestellt und ist aus Aether umzukrySTALLISIREN, mit welchem man es anreiben muss, da es sich anderenfalls zu langsam löst: Dünne, weisse, sehr leichte Blättchen, die bei 135° schmelzen, in organischen Solventien, ausgenommen Aether und Ligroin, sich leicht, in diesen letzteren heiss mässig, kalt schwer lösen.

$C_{11}H_{15}N_3O_2$. Ber. C 59.75, H 6.79, N 19.0.
Gef. » 59.66, » 6.97, » 19.24.

Methylnitrosamidoxylylphenylthioharnstoff

scheidet sich beim längeren Stehen einer concentrirten, alkoholischen Lösung von Amidoxylylmethylnitrosamin aus, die mit der gleichen Menge Phenylsenföl versetzt wurde. Zur Reinigung wird derselbe mit Aether angerieben und mit solchem bis zum Verschwinden des Phenylsenföleruches gewaschen; dann in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt, schmilzt er unter Aufschäumen bei 132–132.5°, nachdem er bereits bei 126° sich zu bräunen begonnen. Beim Kochen der Eisessig- oder alkoholischen Lösung, nicht der Lösung in Aceton, Benzol, Chloroform, tritt Gelbfärbung ein. Der Körper ist in Aceton, Chloroform, Eisessig leicht, in Benzol mässig, in kaltem Alkohol schwer löslich. Aus Alkohol krystallisirt er in dicken Prismen. Ausbente 2.1 g aus 2 g Nitrosamin.

$C_{16}H_{18}N_4OS$. Ber. N 17.83, S 10.19.
Gef. » 17.64, » 9.97.

Technologisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

491. Wilhelm Wislicenus: Zur Geschichte des Anhydrobisdiketohydrindens (Bindons).

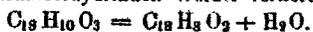
(Eingegangen am 17. November.)

Vor Kurzem hat F. Ephraim¹⁾ über die Diketohydrindencarbonsäure berichtet, die er analog meiner Synthese des Diketohydrindens unter Ersatz des Phälsäureesters durch den Hemimellithsäureester erhalten hat. Einige Bemerkungen, die er dabei über das Anhydrobisdiketohydrinden und seine Weitercondensation macht²⁾, veranlassen mich zu einer Entgegnung, da bei dieser Gelegenheit Reitzenstein und mir ganz ungerechtfertigter Weise »irrhümliche Angaben« und »Verwechslung« von Substanzen vorgeworfen werden. Es handelt sich um die Fähigkeit des Anhydrobisdiketohydrindens, welches selbst ein Condensationsproduct des Diketohydrindens ist, sich unter Wasser- austritt weiter zu condensiren³⁾. Hierbei haben Reitzenstein und ich ein rothgefärbtes Product von der Zusammensetzung $(C_{12}H_8O_2)_x$ erhalten⁴⁾. Wendet man Essigsäureanhydrid oder alkoholische Salzsäure als Condensationsmittel an, so ist der rothe Körper von einer grösseren oder geringeren Menge eines gelben begleitet, den wir nicht näher untersucht haben. Bei der Anwendung concentrirter Schwefelsäure als Condensationsmittel haben wir diesen gelben Körper nicht beobachtet, wie auch aus der Beschreibung des Versuches (Ann. d. Chem. 277, 372) hervorgeht. In diesem Falle war der rothe Körper lediglich von unverändertem Anhydrobisdiketohydrinden begleitet, weshalb wir die durch Wasser gefällte Masse ein zweites Mal mit concentrirter Schwefelsäure behandelten. Schon v. Kostanecki und Laczkowski⁵⁾ haben diesen Versuch wiederholt und unsere Angaben bestätigt gefunden. Auch die Angaben von Ephraim stimmen, soweit sie Thatsachen enthalten, mit unseren überein.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2084. ²⁾ Diese Berichte 31, 2089.

³⁾ Ann. d. Chem. 277, 372.

⁴⁾ Diese Formel ist lediglich aus der Analyse und der Thatsache abgeleitet, dass Anhydrobisdiketohydrinden Wasser verliert.



Ob sie in Wirklichkeit $C_{26}H_{16}O_4$ heissen muss, wie zunächst zu vermuthen ist, kann nur durch die Molekulargewichtsbestimmung entschieden werden. Auch die Formel $C_{27}H_{12}O_3$ würde der Analyse entsprechen. Dann muss man aber eine intermediäre Spaltung des Anhydrobisdiketohydrindens vor der Condensation annehmen. Unmöglich erscheint auch dieses bei den Eigenschaften des Anhydrobisdiketohydrindens nicht.

⁵⁾ Diese Berichte 30, 2143. Diese Arbeit scheint Ephraim entgangen zu sein, wenigstens citirt er diese Stelle nicht.

Seine Darstellung enthält über die Sätze: »Allerdings konnte ich die Angabe, dass Anhydrobisdiketohydrinden mit concentrirter Schwefelsäure intermediär den gelben Körper bilde, nicht bestätigen; der gelbe Körper — »war wohl in diesem Falle mit dem unveränderten Anhydrobisdiketohydrinden verwechselt worden, und daher rührt wohl auch die irrthümliche Angabe, dass er bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure in den rothen übergehe.« Solche »Angaben« haben wir aber gar nicht gemacht, wie der Leser unserer Arbeit finden wird¹⁾. Der Irrthum liegt also auf Ephraim's Seite.

Damit übrigens nicht wirkliche Verwechslungen eintreten, muss ich darauf hinweisen, dass in der Literatur mehrere gelbe Condensationsproducte verschiedener Darstellungsart ohne hinreichenden Grund für identisch gehalten werden.

Diese gelben Körper sind:

1. Der von Reitzenstein und mir bei der Condensation des Anhydrobisdiketohydrindens mit Essigsäureanhydrid oder alkoholischer Salzsäure neben dem rothen Körper erhaltene gelbe Körper. Wir haben ihn nur in geringer Menge erhalten und nicht näher untersucht. Seine Zusammensetzung ist noch unbekannt. Zwischen 290 und 295^o zersetzt er sich²⁾, indem er sich dunkel färbt und theilweise verflüssigt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rother Farbe.

2. Ein Condensationsproduct, welches beim Erhitzen des Diketohydrindens neben dem Anhydrobisdiketohydrinden entsteht. v. Kostanecki und Laczkowski³⁾ haben es näher untersucht und halten es für Tribenzoylenbenzol, $C_{27}H_{12}O_4$. Lange dünne, glänzende, gelbe Nadeln aus Benzol. Schmp. über 360^o.

3. Durch einmaliges Umkrystallisiren des oben erwähnten rothen Condensationsproductes des Anhydrobisdiketohydrindens aus Pyridin geht dieses in einen gelben Körper über, welchen v. Kostanecki und Laczkowski für identisch mit dem unter 2. erwähnten Tribenzoylenbenzol halten, was nach den angegebenen Eigenschaften auch wohl möglich ist. Die genannten Forscher halten ihn aber ausserdem auch für identisch mit dem rothen Product, welchem diese Farbe nicht eigenthümlich sei, sodass auch dieses als Tribenzoylenbenzol aufzufassen wäre. Bei der Intensität der rothen Farbe scheint mir eine solche Annahme nicht wahrscheinlich zu sein. Viel näher liegt wohl eine chemische Veränderung beim »Umkrystallisiren

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Diese Angabe ist bisher nur in der Reitzenstein'schen Dissertation enthalten.

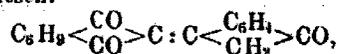
³⁾ Diese Berichte 30, 2143.

aus Pyridin*, wobei der Farbenwechsel von roth in gelb erfolgt. Die Beobachtungen von Ephraim (vergl. unter 4.) sprechen für eine Isomerie der beiden Verbindungen.

4. Offenbar denselben gelben Körper hat Ephraim¹⁾ beim »Kochen des rothen Körpers in alkoholischer Suspension« erhalten. Haarfeine Nadelchen aus Xylol. Schmilzt noch nicht bei 320°. Nach der Analyse ertheilt ihm Ephraim die Formel $C_{36}H_{16}O_4$ und weist dadurch die Isomerie mit dem rothen Körper nach, von dem er sich durch das Verhalten gegen Anilin unterscheidet. Nicht begründet ist aber Ephraim's stillschweigende Annahme von der Identität seines gelben Körpers mit dem von Reitzenstein und mir erhaltenen, unter 1. erwähnten.

Ist somit die Identität der unter 2., 3. und 4. angeführten Körper unter sich und mit dem Tribenzoylenbenzol wohl möglich, so muss man sie doch von dem unter 1. erwähnten unterscheiden. Ich werde versuchen, diesen letzteren in etwas grösserer Menge als bisher zu gewinnen, um ihn besser charakterisiren zu können.

Als die wahrscheinlichste Formel des Anhydrobisdiketohydrindens habe ich in Gemeinschaft mit Kötzle und Reitzenstein²⁾ die folgende nachgewiesen:



und zwar nicht nur deshalb, »weil es sich aus zwei Molekülen Diketohydrinden durch Austritt von einem Molekül Wasser ableitet«, wie Liebermann³⁾ meint, sondern aus zahlreichen andern Gründen, unter denen die Spaltbarkeit durch Phenylhydrazin obenan steht. Da es mir später gelang, am Benzalmalonsäureester⁴⁾ ganz dieselbe Spaltung durch Phenylhydrazin nachzuweisen, so dürfte diese Formel wohl als festgestellt gelten.

Die Bezeichnung »Anhydrobisdiketohydrinden«, welche Reitzenstein und ich⁵⁾ gewählt haben, um die Herkunft des Körpers auszu-

¹⁾ A. a. O. Die Aehnlichkeit seines Körpers mit dem von Laczkowski und v. Kostanecki dargestellten scheint Ephraim entgangen zu sein, da er nicht Bezug darauf nimmt.

²⁾ Ann. d. Chem. 246, 347; 252, 72; 277, 267.

³⁾ Diese Berichte 30, 3138. Die Zweifel, die Liebermann früher betreffs dieser Formel hegte (a. a. O. Anmerkung) und die wohl Folge eines Uebersehens der Arbeit von Reitzenstein und mir waren, hat er inzwischen nach brieflicher Mittheilung fallen gelassen.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 279, 23.

⁵⁾ Nicht v. Kostanecki, wie Liebermann (Ber. 30, 3138) angiebt. Die Benennung »Anhydrodiindandion«, die v. Kostanecki (Ber. 30, 2143) in Anlehnung an die neuere Nomenclatur gebraucht, klingt besser, ist aber auch etwas lang.

drücken, erscheint für den häufigen Gebrauch sehr unbequem und schleppend, wie ich seinerzeit bei einem Vortrage auf der Nürnberger Naturforscherversammlung anerkannt habe. Nachdem das Anhydrobisdiketohydrinden in Folge der neueren interessanten Arbeiten von Miller, v. Kostanecki u. A., namentlich aber von Liebermann, Beziehung zu natürlichen Farbstoffen erlangt hat und vielleicht die Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen ist, dürfte sich die Einführung eines einfacheren wenn auch willkürlicheren Namens rechtfertigen, als welchen ich »Bindon« vorschlage.

492. Wilhelm Traube: Ueber die Einwirkung des Dicyans auf Acetessigester und Acetylaceton.

(Aus der chem. Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin)
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wie ich vor einiger Zeit mitgetheilt habe ¹⁾, wird Dicyan von einer alkoholischen Lösung des Natrium-Malonsäureesters absorbiert unter Bildung eines rothen, in Alkohol unlöslichen Natriumsalzes, dem damals die Formel



zuertheilt wurde.

Die alkoholischen Lösungen des Natrium-Acetessigesters und Natrium-Acetylacetons absorbiren das Cyan ebenfalls. Der Geruch des Gases verschwindet beim Einleiten sofort; die Bildung in Alkohol unlöslicher Natriumsalze bleibt aber hier aus, und auch aus den schliesslich resultirenden Lösungen sind krystallisirte Reactionsproducte kaum zu isoliren.

Man erhält solche indessen sofort und in guter Ausbeute, wenn man die Einwirkung des Dicyans auf den Ketonsäureester resp. das Diketon bei Anwesenheit einer nur geringen Menge Natriumäthylat vor sich gehen lässt. Eine solche (etwa 0.3 g) genügt, um selbst erheblichere Mengen des Acetessigesters und Acetylacetons (50—100 g) mit dem Dicyan schnell zu vereinigen.

Leitet man das Gas in nicht zu verdünnte, kalt gehaltene, alkoholische Lösungen der genannten Körper, so beginnt schon nach kurzer Zeit die Ausscheidung krystallinischer Niederschläge, der Additionsproducte je eines Cyanmoleküls zu einem Molekül Acetessigester oder Acetylaceton, von der Zusammensetzung:



¹⁾ Diese Berichte 31, 191.

Diese Körper besitzen saure Eigenschaften. Sie lösen sich leicht schon in der Kälte in wässrigen Alkalien und können nach kürzerem Verweilen unverändert aus einer solchen Lösung durch Mineralsäuren wieder abgeschieden werden. Lässt man sie längere Zeit in der alkalisch reagirenden Flüssigkeit, so spalten sie Blausäure ab, und es bilden sich nach den Gleichungen:



der bereits bekannte Cyanacetessigester und das bisher noch nicht dargestellte Cyanacetylaceton.

Letzteres ist ein niedrig schmelzender, flüchtiger Körper von stark sauren Eigenschaften, der Carbonate und auch Acetate zersetzt.

Aus diesem leicht und glatt erfolgenden Uebergange der Einwirkungsproducte des Dicyans auf Acetessigester und Acetylaceton in die genannten Cyanverbindungen folgt unzweifelhaft, dass das Dicyan sich an jene Körper unter Kohlenstoffsynthese anlagert. Den

neuen Körpern kommen demnach die Formeln $HN:C \begin{matrix} \cdot C \\ \cdot C \end{matrix} \begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

und $HN:C \begin{matrix} \cdot C \\ \cdot C \\ \cdot CN \end{matrix} \text{CH}(\text{COCH}_3)_2$ zu; die Verbindungen sind als Cyan-imido-acetyl-Propionsäureester und Cyan-imido-Methylacetylaceton zu bezeichnen.

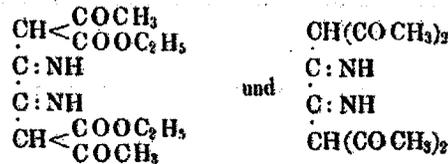
Diese Körper sind nicht die einzigen Producte der Reaction zwischen Dicyan einerseits und Acetylaceton oder Acetessigester andererseits. Es entetehen zugleich Verbindungen, die auf ein Molekül Cyan zwei Moleküle der anderen Körper enthalten.

Dieselben bleiben, da sie in Alkohol leichter löslich sind, als die ersten Reactionsproducte, in den von diesen abfiltrirten Mutterlaugen zurück und können daraus ohne Schwierigkeit isolirt werden.

Bequemer verfährt man zu ihrer Gewinnung in der Weise, dass man die Einwirkung des Cyans auf die genannten Verbindungen vor sich gehen lässt, ohne die durch die Reaction bedingte Erwärmung zu mässigen. Die sich beim Einleiten des Cyans schliesslich stark erhitzen Flüssigkeiten scheiden dann auch beim Erkalten keine Krystalle der in Alkohol schwer löslichen Cyanimidverbindungen aus. Beim Eindampfen im Vacuum oder durch Eingiessen in Wasser erhält man die neuen Producte.

Da man voraussetzen darf, dass die zweite Cyangruppe des Cyans nicht anders reagirt als die erste, dass sie sich also ebenfalls unter Kohlenstoffsynthese an das Acetylaceton und den Acetessigester an-

lagert, so ergeben sich für diese zweiten Reactionsproducte die symmetrischen Formeln:



nach denen die Verbindungen als Diimido-diacetyl-Adipinsäure-ester und Diimido-tetraacetyl-Butan zu bezeichnen sind.

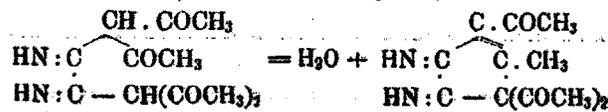
Das Acetessigesterderivat kann auch als Di-Imin des Diacetyl-Ketopinsäureesters oder Oxaldiacetessigesters angesehen werden.

In etwas einfacherer Weise bezeichnet man die Körper als Dicyan-di-Acetessigester und Dicyan-di-Acetylaceton und dementsprechend die oben genannten Cyanimidverbindungen als Dicyan-Acetessigester und Dicyan-Acetylaceton.

Die Diimidverbindungen, welche zwei Ketongruppen in der Stellung 1.6 enthalten, spalten unter Ringschliessung sehr leicht die Elemente eines Moleküls Wasser ab, das Derivat des Acetylacetons schon beim Erwärmen mit Wasser, dasjenige des Acetessigesters beim Behandeln mit Natronlauge, indem gleichzeitig eine Carboxäthylgruppe verseift wird.

Die Ringschliessung kann erfolgen entweder unter Bildung eines Cyclopenten- oder eines Pyrrol-Derivates, je nachdem mit einer Ketongruppe eine CH- oder NH-Gruppe in Reaction tritt. Letzteres erscheint weniger annehmbar. Die Bildung von Cyclopentenderivaten würde dagegen übereinstimmen mit den bei anderen 1.6-Diketonen beobachteten Ringschliessungen. Sie wäre in Parallele zu stellen der Perkin'schen Synthese des Acetyl-Methylecyclopentens aus dem, den hier in Rede stehenden Körpern analog constituirten, Aethylendiacetessigester¹⁾ sowie der von C. Harries²⁾ ausgeführten Umwandlung verschiedener 1.6-Diketone in Cyclopentenderivate.

Die Ringschliessung des Dicyan-di-Acetylacetons würde unter dieser Voraussetzung folgender Gleichung entsprechen:



Das Product ist dann als Diimidotriacetylmethylecyclopenten, das aus dem Dicyan-di-Acetessigester gebildete als Diimidoacetylmethylcyclopentendicarbonsäuremonoäthylester zu bezeichnen.

¹⁾ Perkin jun., Journ. chem. Soc. 57, 211, 241; 61, 62.

²⁾ C. Harries u. E. Eschenbach, diese Berichte 29, 380 u. 2121; C. Harries u. F. Hübner, Ann. d. Chem. 296, 295.

Die Bildung der Diimidverbindungen aus Dicyan und Acetessigester bzw. Acetylaceton erfolgt offenbar in zwei Phasen, indem die Cyanimidverbindungen als Zwischenproduct entstehen.

In der That kann man die Ersteren auch leicht aus diesen erhalten.

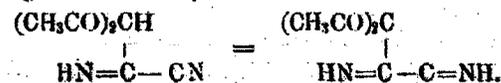
Man braucht z. B. nur den Cyanimidoacetylpropionester mit einer alkoholischen Lösung von Acetessigester, die etwas Natrium aufgelöst enthält, zu übergiessen, so erfolgt glatt die Bildung des Adipinsäurederivates.

Ganz analog kann man das Dicyan-Acetylaceton in das Dicyan-di-Acetylaceton überführen.

Man kann so auch unsymmetrische Diimidverbindungen darstellen. Es wurde z. B. durch Combination des Dicyan-Acetessigesters mit Malonester das Diimin des Carboxyl-acetyl-Ketipinsäureesters erhalten und durch Combination des Dicyan-Acetylacetons mit Acetessigester eine ähnliche Verbindung, die indessen unter Wasserabspaltung gleich in ein cyclisches Gebilde überging.

Lässt man die Cyanimidverbindungen, z. B. das Dicyan-Acetylaceton, für sich allein mit Alkohol und etwas Natriumäthylat in Berührung, so wird es ebenfalls verändert, indem ein Körper gleicher Zusammensetzung, jedoch von ganz verschiedenen Eigenschaften entsteht.

Es liegt hierbei die Annahme am nächsten, dass unter dem Einflusse des Natriumäthylats die Cyangruppe des Körpers mit dem einen, von der ursprünglichen Methylengruppe des Acetessigesters noch vorhandenen Wasserstoffatom unter Ringschliessung reagirt und zwar unter Bildung eines Trimethylderivates nach der Gleichung:



Für diese Formel, nach der der Körper kein durch negative Gruppen beeinflusstes Wasserstoffatom mehr enthält, spricht auch der Umstand, dass er gegen wässriges Alkali indifferent ist.

Die Bildung dieses, als Diimido-diacetyl-trimethylen zu bezeichnenden Körpers erinnert an die Perkin'sche Synthese des Acetyltrimethylen-carbonsäureesters aus Aethylenbromid und Acetessigester.

Die Fähigkeit, in der hier kurz beschriebenen Weise mit dem Dicyan in Reaction zu treten, zeigen, soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, fast alle Körper, die dem Natriumacetessigester analoge Natriumverbindungen bilden.

Einige derartige Verbindungen, wie Oxalacessigester, sind jedoch indifferent gegen Cyan. Es sind dies vielleicht dieselben Körper, in die sich auch andere Radicale, z. B. Alkyle, nur schwieriger einführen lassen.

Ob die Cyangruppe auch anderer Verbindungen als diejenige des Dicyans mit Körpern vom Acetessigester-Typus im Stande ist zu reagiren, konnte noch nicht definitiv festgestellt werden.

Experimenteller Theil.

α -Acetyl- β -cyan- β -imido-Propionsäureester.

Zur Darstellung des Dicyan-Acetessigesters leitet man Cyangas in eine auf etwa 0° gehaltene, 20—30-procentige, absolut-alkoholische Lösung von Acetessigester, die mit wenig Natriumäthylat versetzt ist.

Es wurden gewöhnlich 50 g Acetessigester und 0.3 g Natriumäthylat genommen, und so lange Cyangas eingeleitet, bis etwa ein Molekül auf ein Molekül angewendeten Ketonsäureesters von der Lösung aufgenommen war. Das Additionsproduct fängt bald an sich auszuscheiden, und schliesslich geseht die alkoholische Lösung zu einem Krystallbrei. Ein Theil des Reactionsproductes bleibt jedoch noch im Alkohol gelöst und kann aus diesem durch Eingiessen in Wasser gewonnen werden, derselbe ist aber stets durch Di-cyan-di-Acetessigester verunreinigt.

Die Gesamtmenge des so erhaltenen Productes beträgt etwa $\frac{3}{4}$ vom Gewicht des angewendeten Acetessigesters.

Der Körper ist in Wasser, auch in der Hitze, schwer löslich. Heisses Benzol löst ihn reichlich, ebenso Alkohol, aus dem er sich gut umkrystallisiren lässt. In reinem Zustande ist er farblos und besitzt den Schmp. 122°.

$C_8H_{10}N_4O_3$. Ber. C 52.74, H 5.50, N 15.38.

Gef. » 52.75, » 5.91, » 15.46.

Der Dicyan-Acetessigester besitzt saure Eigenschaften und wird von wässrigen Alkalien leicht schon in der Kälte aufgenommen. Eine solche Lösung hält sich jedoch nicht lange unverändert. Es beginnt bald die Abspaltung von Blausäure; versetzt man nach einiger Zeit mit Mineralsäuren, so wird ein öliger, bei starker Abkühlung erstarrender und dann bei 36° schmelzender Körper abgeschieden, der mit dem Cyanacetessigester identificirt wurde.

Symmetrischer α, α -Diacetyl- β, β -diimido-Adipinsäureester.

Uebergiesst man den Dicyan-Acetessigester mit absolutem Alkohol, in welchem etwas Natrium aufgelöst wurde, und fügt ein Mol.-Gew. Acetessigester hinzu, so erfolgt allmählich unter gelinder Erwärmung Auflösung. Nach Verlauf einiger Stunden erhält man aus dieser Flüssigkeit beim Vermischen mit Wasser reinen Dicyan-di-Acetessigester.

Derselbe entsteht auch, wie schon oben angeführt, in geringer Menge bei der Einwirkung des Cyans auf eine kalt gehaltene, alkoholische Lösung von Acetessigester, neben viel Dicyan-Acetessigester.

Dagegen bildet er sich ausschliesslich, sobald man das Dicyan auf jene Lösung, ohne sie abzukühlen, einwirken lässt. Es resultirt eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die durch Abdampfen im Vacuum zu Krystallen des Dicyan-di-Acetessigesters erstarrt. Dieser scheidet sich auch aus, wenn man jene dunkle, alkoholische Lösung mit Wasser versetzt.

Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man die zuerst gelblich gefärbte Verbindung in farblosen Nadelchen vom Schmp. 132°.

Die Krystalle sind sehr schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Aether, Chloroform und Alkohol.

$C_{11}H_{20}N_2O_6$. Ber. C 53.84, H 6.41, N 8.97.

Gef. » 54.10, » 6.51, » 9.34.

Verreibt man die Verbindung mit einer nicht zu verdünnten Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumhydrat, so wird sie mit gelbrother Farbe aufgenommen.

Durch Säuren wird aus dieser Lösung dann eine gelbe Verbindung gefällt. Man giebt so lange tropfenweise verdünnte Säure zu, als noch die Ausscheidung des anfangs unfesten, gelben, käsigen Niederschlages andauert, stellt in Eis, bis das Product erhärtet ist, filtrirt und krystallisirt aus absolutem Alkohol um. Man erhält dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 136°, die in der Einleitung als Diimido-acetyl-Methylcyclopentendicarbonsäuremono-äthylester ausgesprochene Verbindung.

$C_{12}H_{14}N_2O_5$. Ber. C 54.13, H 5.26, N 10.52.

Gef. » 54.22, » 5.63, » 10.85.

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Wasser. Von Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonaten wird er glatt aufgenommen, aus der ammoniakalischen Lösung wird durch Baryumchlorid ein gelbes Baryumsalz gefällt.

α-Carboxyl-*α'*-acetyl-*ββ*-diimido-Adipinsäureester.

3 g Dicyan-Acetessigesters werden mit 10 ccm absolutem Alkohol übergossen, der 0.2 g Natriumäthylat enthält, und dazu 2.5 g Malonsäureester gefügt. Die Krystalle der ersten Verbindung verschwinden allmählich, und es entsteht eine gelatinöse Masse. Man fügt noch etwas Alkohol hinzu und vermischt darauf mit Wasser, wodurch ein rasch erstarrendes Oel abgeschieden wird. Die Substanz wird zur Reindarstellung auf Thon getrocknet, mit nicht zu viel Wasser erwärmt und so viel Alkohol hinzugefügt, bis Lösung eintritt. Beim Erkalten scheidet sich das Additionsproduct in derben Krystallen aus, die bei 93° schmelzen.

$C_{15}H_{23}N_2O_7$. Ber. C 52.63, H 6.49, N 8.19.

Gef. » 52.88, » 6.67, » 8.42.

Cyan-imido-Methylacetylaceton.

Zur Darstellung des Dicyan-Acetylacetons, durch Einwirkung des Cyans auf Acetylaceton, verfährt man in analoger Weise, wie oben für die Darstellung des entsprechenden Acetessigesterderivates angegeben.

Da das Derivat des Acetylacetons in Alkohol noch schwerer löslich ist als jenes, so scheidet es sich fast vollständig schon während des Einleitens des Cyans aus. Man erhält ungefähr $\frac{3}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ vom Gewichte des zur Verwendung gelangten Diketons. Die Verbindung ist gleich fast völlig rein; um sie gänzlich farblos zu erhalten, genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Man erhält sie in Blättchen, die bei 129—131° unter Braunfärbung schmelzen.

$C_7H_8N_2O_2$. Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.
Gef. » 55.41, » 5.52, » 18.10.

Der Körper ist sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in heissem Benzol, daraus beim Erkalten in langen Nadeln sich ausscheidend.

Wässrige Natronlauge löst ihn zunächst unverändert, nach einiger Zeit erfolgt Spaltung in Blausäure und Cyanacetylaceton. Letzteres wird aus der Lösung durch Mineralsäuren als rasch fest werdendes Oel gefällt. Um den Körper zu reinigen, wird er durch warmes Wasser, dem tropfenweise Alkohol zugesetzt wird, in Lösung gebracht; beim langsamen Erkalten scheidet er sich in schneeweissen, grossen Blättern vom Schmp. 50° aus.

$C_6H_7NO_2$. Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 57.44, » 5.76, » 11.10.

Das Cyanacetylaceton ist eine starke Säure, die aus Carbonaten Kohlensäure austreibt und sich in Lösungen von Acetaten auflöst. In reinem Wasser ist es unlöslich; äusserst leicht wird es dagegen von den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform aufgenommen.

Symmetrisches α, α -Tetramethyl- β, β -diimido-Butan.

Trägt man das Dicyan-Acetylaceton (1 Mol.-Gew.) in eine concentrirte, alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetylaceton ein, in der etwas Natrium aufgelöst ist, so geht es nach Verlauf einiger Zeit in Dicyan-di-Acetylaceton über, das sich in gelben Krystallkrusten ausscheidet.

Man kann zu dessen Gewinnung auch so verfahren, dass man Dicyan ohne Abkühlung in eine etwas Natriumäthylat enthaltende Lösung von Acetylaceton einleitet und die Verhältnisse so wählt, dass auf 1 Mol. absorbirtes Cyan 2 Mol. Diketon kommen.

Aus der schliesslich resultirenden Lösung gewinnt man das Reactionsproduct beim Eindampfen im Vacuum in gelben Krystallen.

Zur Reinigung werden diese auf Thon getrocknet und in wenig heissem, absolutem Alkohol gelöst. Aus der erkaltenden Lösung krystallisiren hellgelbe Tafeln aus, die den Schmp. 147° zeigen.

$C_{11}H_{16}N_2O_4$. Ber. C 57.14, H 6.36, N 11.11.
Gef. » 56.91, » 6.65, » 11.20.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroin. Von heissem Wasser wird er reichlich aufgenommen, jedoch nicht ohne Veränderung zu erleiden; beim Abkühlen scheiden sich farblose, compacte Krystalle einer neuen Substanz aus, die die Elemente eines Moleküls Wasser weniger enthält, als der Ausgangskörper, und die als Diimido-triacetyl-Methylcyclopenten aufzufassen ist.

$C_{12}H_{14}N_2O_4$. Ber. C 61.53, H 5.98, N 11.94.
Gef. » 61.50, » 6.25, » 12.08.

Die Verbindung ist ziemlich löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 194—198°.

Ein anderes Derivat des Cyclopentens, den Diimido-diacetyl-Methylcyclopenten-Carbonsäureester, erhält man, wenn man Acetessigester mit Hilfe von etwas Natriumäthylat an das Dicyanacetylaceton anlagert.

Man fügt zu äquimolekularen Mengen der beiden Körper eine alkoholische Lösung von wenig Natrium und überlässt das Gemisch einige Stunden sich selbst.

Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein beim Anreiben mit Wasser erhärtender Syrup. Die Masse wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und man erhält dann das Pentenderivat in Krystallen vom Schmp. 153—158°.

$C_{13}H_{16}N_2O_4$. Ber. C 59.09, H 6.06, N 10.61.
Gef. » 59.37, » 6.26, » 10.71.

Uebergiesst man das Dicyan-Acetylaceton für sich allein mit einer Auflösung von wenig Natrium in absolutem Alkohol, so erfährt es ebenfalls eine Umwandlung. Es verschwindet allmählich, indem sich ein schwerer, körniger Niederschlag auf dem Boden des Gefässes absetzt. Der gebildete Körper besitzt die gleiche atomistische Zusammensetzung wie das Dicyan-Acetylaceton, unterscheidet sich jedoch von diesem von vorn herein durch seine viel geringere Löslichkeit in Alkohol, sowie durch seine Unlöslichkeit in wässrigem Alkali. Aus einer Lösung in sehr viel heissem Alkohol scheidet sich die Verbindung, die als Diimidodiacetyltrimethylen angesehen werden kann, in wohl ausgebildeten, gelbgrünen Krystallen aus, die bei 162° schmelzen.

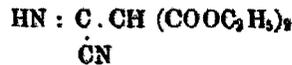
$C_7H_8N_2O_2$. Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.
Gef. » 55.39, » 5.34, » 18.07.

Der Körper ist, wie in Alkohol, so auch in Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln schwer löslich; von Wasser wird er ebenfalls wenig aufgenommen. Beim Kochen damit zersetzt er sich, indem Ammoniak weggeht, und eine zuerst violette, dann grüne Lösung entsteht.

Cyan-imido-Isobornsteinsäureester.

Leitet man ein Mol.-Gew. Cyan in eine alkoholische, etwas Natriumäthylat enthaltende Lösung von Malonsäureester, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich dunkel, und zum Schluss scheiden sich geringe Mengen eines rothen Natriumsalzes aus, desselben, welches, wie früher mitgetheilt wurde ¹⁾, bei der Einwirkung des Dicyans auf Natrium-Malonsäureester entsteht.

Durch Vermischen der von diesem Natriumsalz abfiltrirten Lösung mit Wasser werden farblose Krystalle des Dicyan-Malonsäureesters oder Cyan-imido-Isobornsteinsäureesters von der Zusammensetzung



abgeschieden.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 50.94, H 5.66, N 13.20.
Gef. » 51.18, » 5.73, » 13.09.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Er wird durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt, aus welchem er sich beim Erkalten in feinen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 93° abscheidet.

¹⁾ Diese Berichte 31, 191.

Sitzung vom 28. November 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die der Sitzung beiwohnenden auswärtigen Mitglieder der Gesellschaft; Hrn. Verlagsbuchhändler B. Tepelmann aus Braunschweig und Hrn. Prof. Doebner aus Halle a/S.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung am 23. November d. J.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Megerle, W., Zürich;
Lauenstein, Dr. O., Peine;
Gutmann, Dr. A., Fürth;
Tigges, Dr. H., Charlottenburg;
Kreuder, Dr. W., Berlin;
Alapont, Prof. J., Valencia;
Seuffert, Otto, }
Liebig, H. Freiherr v., } München;
Ebers, A., Greifswald.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Zöhl, Arthur, Bük (Soproner)
Comitat, Ungarn) (durch R. Reik und J.
Ozarovitz, Naftali, Obere) Neudörfer);
Donaustr. 85, Wien II
Kursanoff, Nic., Arbat Nicolsky Querstrasse, Haus Kus-
nezoff, Moskau (durch W. Markownikoff und M. Ko-
nowaloff);
Lyman, James A., Portland)
(Or.; U. S. A.)) (durch P. Jacobson und
Flint, Eduard R., Amherst) R. Stelzner);
(Mass.; U. S. A.)
Stelling, Dr. Erwin, } Hôtel
Wedel, Jean, } Terminus } Freiburg (Schweiz)
Geipert, Rudolf, Rue de Ro- } (durch A. Bistrzycki
mont 237, } und F. Gebrian);

Stolle, Ingenieur F., Tölö sockerbruk, Helsingfors (durch O. Aschan und P. Jacobson);

Mc. Kenzie, Alexander, }
NW., Karlstr. 8, IV, } Berlin (durch H. Landolt
Sedlaczek, Dr. Erwin, } und W. Marckwald);
NW., Bunsenstr. 1, }

Mandel, Prof. Dr. John A., Ransensstreet 108, Astoria (N. Y.) (durch E. Fischer und P. Jacobson);

Thomae, Dr. Carl, Seilerstr. 2, Elberfeld (durch C. Duisberg und A. Eichengrün);

Häber, Dr. med. R., Zürichbergstr. 47, Zürich V (durch P. Pfeiffer und H. Rehlen);

Isenberg, A., Pension Vicat,
rue du Mont blanc 14,

Rüst, Dr. Carl, Boulevard
Carl Vogt 34,

Hiby, Walther, Terrace
St. Victor,

Kaiser, Robert, Avenue du } Genf } (durch C. Graebe
Mail 6, } und F. Kehr-
Schoen, Marcel, rue du } mann);
Rhône 61, }

Schild, Leo, chem. Institut,
Silberstein, M., Pension Beau

Site, rue Général Dufour 20

Sutherst, W. F., Thorneycroft, North-
wich (Engl.)

Bartels, Dr. A., Cranz a. Elbe b. Hamburg (durch P. Janasch und K. Auwers);

Chianaviglio, Ingenieur D., Berlinerstr. 87e, Charlotten-
burg (durch J. H. van 't Hoff und P. Jacobson);

Widmar, W., Assistent, } chem. Institut d. Universität, Prag
Arlt, F. v., } (durch Zd. Skraup und
Hlavnicki, O. J., } F. Henrich);
Zwenger, Rud., }

Schauwecker, NW., Georgenstr. 34-36, Berlin (durch C. Harries und O. Emmerling);

Knudsen, Dr. phil. P., Hohethorstr. 8, Bremen (durch C. Liebermann und R. Wolfenstein).

Der Vorsitzende:

C. Liebermann.

Der Schriftführer:

I. V.
W. Will.

Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 23. November 1898.

Anwesend die HH. Vorstandsmitglieder C. Liebermann, Th. Diehl, E. Fischer, S. Gabriel, E. Jacobsen, H. Landolt, A. Pinner, C. Schotten, H. Thierfelder, H. Wichelhaus, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

Auszug aus No. 47. Der Vorstand beschliesst, dass die Ausgabe der Ergänzungsbände für Beilstein's Handbuch der organischen Chemie im Laufe des letzten Quartals des Jahres 1899 beginnen soll.

50. Die Sitzungen der Gesellschaft im Jahre 1899 sollen an den folgenden Tagen stattfinden:

im Januar . . .	am	9. und	23.
» Februar . . .	»	13. »	27.
» März . . .	»	13. »	27.
» April . . .	»	10. »	24.
» Mai . . .	»	15. »	—
» Juni . . .	»	12. »	26.
» Juli . . .	»	10. »	24.
» October . . .	»	9. »	23.
» November . . .	»	13. »	27.
» December . . .	»	11. »	—

57. Die Atomgewichts-Commission (vergl. Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 1. December 1897, diese Berichte 30, 2955), welche den Bericht über ihre Arbeiten für die Vereinszeitschrift¹⁾ eingesandt hat, wird beauftragt, internationale Vereinbarungen über die den praktisch-analytischen Rechnungen zu Grunde zu legenden Atomgewichte anzubahnen.

Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

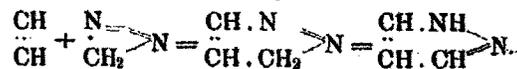
¹⁾ Vergl. diese Berichte 31, 2761.

Mittheilungen.

493. H. v. Pechmann: Pyrazol aus Acetylen und Diazomethan¹⁾.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.
Eingegangen am 18. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn.
W. Marckwald.)

In einer älteren Mittheilung über Diazomethan wurde beiläufig erwähnt, dass dieses ohne bemerkbare Einwirkung auf Acetylen zu sein scheint. Der damals mit sehr geringen Mengen angeführte Versuch wurde jetzt, nachdem Acetylen eine leicht zugängliche Verbindung geworden ist, in grösserem Maassstabe wiederholt. Dabei zeigte sich, dass beide Körper zwar äusserst langsam, aber doch relativ glatt mit einander reagiren, und zwar in demselben Sinn, wie es nach den Erfahrungen von E. Buchner über das Verhalten des Diazoessigesters gegen Acetylendicarbonsäureester zu erwarten war. Es findet nicht Methylierung des Acetylens statt, sondern Acetylen und Diazomethan vereinigen sich unmittelbar mit einander zu Pyrazol. Die Reaction verläuft demnach folgendermassen:



In einem Kipp'schen Apparat wurde aus Carbid Acetylen entwickelt und das Gas durch eine Waschflasche mit angesäuerter Bleiacetatlösung, dann durch conc. Schwefelsäure und einen Chlorcalciumthurm geleitet. Letzterer war durch ein Gasleitungsrohr luftdicht mit einer Stöpselflasche verbunden, welche ätherische Diazomethanlösung enthielt und in Eiswasser stand. Das Einleitungsrohr wurde zuerst gelockert, um durch einen lebhaften Acetylenstrom die Luft aus dem System zu verdrängen, dann wurde es luftdicht aufgesetzt und das Ganze sich selbst überlassen, wobei es sich als zweckmässig erwies, die Absorptionsflasche häufig zu schütteln. Bei Anwendung der Quantität Diazomethan, welche aus 8 ccm Nitrosomethylurethan gewonnen wird (ungefähr 1.5 g), war die gelbe Farbe der Diazoverbindung nach 2 Tagen noch nicht vollständig verschwunden, eine Zeit, welche durch Arbeiten unter Druck wahrscheinlich abgekürzt werden kann. Nun wurde die ätherische Lösung zum grössten Theil abdestillirt und der Rückstand in eine Schale gegossen, worin er allmählich zu prächtigen, glasglänzenden Prismen von Pyrazol erstarrte. Nach dem Umlösen in Aether betrug ihre Menge 1.1 g, was 50 pCt.

¹⁾ 14. Mittheilung über Diazomethan.

der Theorie entspricht. Sie erwiesen sich als vollkommen identisch mit der von E. Buchner ¹⁾ entdeckten Verbindung.

Farblose Nadeln oder Prismen aus Aether, von eigenthümlichem Geruch. Schmp. 69—70°.

$C_9H_7N_3$. Ber. C 57.9, H 5.9, N 41.2.
Gef. » 57.9, » 6.3, » 41.4.

Löslich in Wasser; die Lösung besitzt neutrale Reaction. Das Pikrat schmilzt bei 160°. Mercurchlorid oder Silbernitrat und Ammoniak geben weisse Niederschläge.

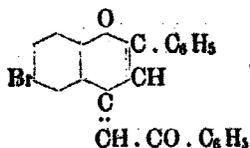
Für die Ausführung vorstehender Versuche habe ich Hrn. Dr. A. Jacobi bestens zu danken.

494. St. v. Kostanecki und A. Ludwig:

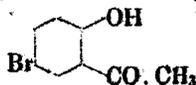
Ueber das 2-Bromflavon.

(Eingeg. am 19. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

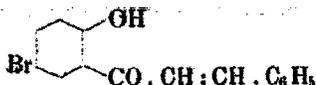
Vor Kurzem ²⁾ haben wir durch Spaltung des 2-Brom-Phenacylidensflavens,



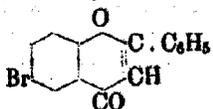
mittels Natriumalkoholat, das 5-Brom-2-Oxyacetophenon,



erhalten, welches sich mit Benzaldehyd zu dem 5-Brom-2'-Oxybenzalacetophenon,



paaren liess. Diese letztere Verbindung haben wir nun in etwas grösserer Menge dargestellt, da zu erwarten war, dass sie sich — analog anderen, im Ketonreste orthohydroxylyliten Benzalacetophenonen ³⁾ — in ein Flavonderivat, das 2-Bromflavon,



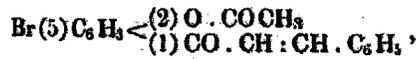
überführen lassen würde.

¹⁾ Diese Berichte 22, 846, 2165. Ann. d. Chem. 273, 256.

²⁾ Diese Berichte 31, 716.

³⁾ Emilwicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696; Kostanecki, ebenda 31, 705; Feuerstein und Kostanecki, ebenda 31, 1757.

Zu diesem Zwecke wurde das 5'-Brom-2'-Oxybenzalacetophenon zunächst durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetyliert. Das entstandene 5'-Brom-2'-Acetoxybenzalacetophenon,

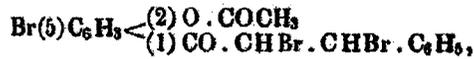


krystallisierte aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 115—116°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrO}_3$. Ber. C 59.17, H 3.77, Br 23.13.

Gef. » 59.44, » 3.77, » 23.31.

Es nahm in Schwefelkohlenstofflösung ohne Bromwasserstoffentwicklung zwei Atome Brom auf, indem das 5'-Brom-2'-Acetoxybenzalacetophenondibromid,

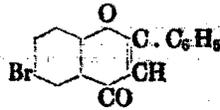


entstand. Dasselbe liess sich aus Alkohol umkrystallisieren, wobei es in blendend weissen Tafeln, die bei 121—122° schmolzen, erhalten wurde.

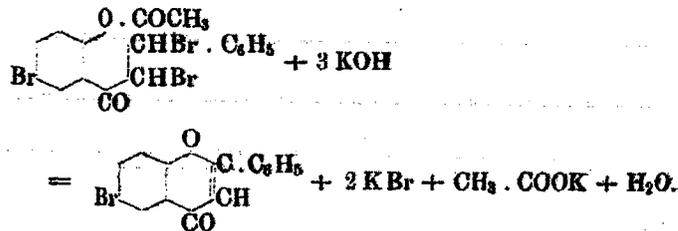
$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{O}_3$. Ber. C 40.45, H 2.57, Br 47.44.

Gef. » 40.36, » 2.66, » 47.95.

Die alkoholische Lösung dieses Dibromids haben wir nun mit der berechneten Menge Kalilauge versetzt. Es trat vorübergehend Rothfärbung ein, und auf Zusatz von Wasser zu der nur noch schwach gelb gefärbten Flüssigkeit fiel ein reichlicher, flockiger Niederschlag aus, der sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen liess. Das so erhaltene 2-Bromflavon,



entstand aus dem obigen Dibromid nach folgender Gleichung:



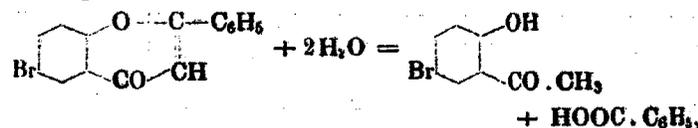
Es bildete, aus Alkohol krystallisiert, weisse Nadeln, die bei 189—190° schmolzen und sich beim Betupfen mit concentrirter

Schwefelsäure sehr schwach gelblich färbten. Die Schwefelsäurelösung war farblos ¹⁾ und zeigte keine Fluorescenz.

$C_{15}H_9BrO_2$. Ber. C 59.84, H 2.99, Br 26.51.
Gef. » 59.65, » 3.31, » 26.61.

Dass die beschriebene Verbindung in der That als 2-Bromflavon anzusehen ist, beweisen ihre Spaltungsproducte beim Kochen mit Natriumalkoholat. Die Spaltung erfolgt so glatt, dass wir die erhaltenen Spaltungsproducte mit aller Schärfe nachweisen konnten, trotzdem uns nur 0.4 g des Bromflavons für diesen Versuch zur Verfügung standen.

0.4 g Bromflavon wurden mit einer concentrirten Lösung von 0.8 g metallischem Natrium einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Durch Einleiten von Wasserdampf wurde alsdann der Alkohol vertrieben, die Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet. Es sammelten sich in der Vorlage weisse, krystallinische Flocken, die, mit Sodalösung gewaschen, aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 61–62° krystallisirten und in allen Eigenschaften mit dem von uns beschriebenen 5-Brom-2-Oxyacetophenon übereinstimmten. Die zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abtreiben des Aethers gewonnene Rückstand besass alle Eigenschaften der Benzoesäure. Das 2-Bromflavon erlitt sonach beim Kochen mit Natriumalkoholat eine Spaltung in Bromoxyacetophenon und Benzoesäure nach folgender Gleichung:



woraus, unter Berücksichtigung seiner Entstehungsweise, seine Constitution sich ganz in derselben Weise ableiten lässt, wie Emilewicz und der Eine von uns diejenige des 3-Oxyflavons aus den analogen Spaltungsproducten entwickelt haben.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Bei der Beschreibung des Flavons (diese Berichte 81, 1760) haben wir angegeben, dass sich das Flavon mit gelber Farbe und sehr schwacher bläulicher Fluorescenz in concentrirter Schwefelsäure löst. Offenbar enthielt das damalige Präparat, trotz des constanten Schmelzpunktes, noch eine geringe Verunreinigung, die in Folge ihrer gelben Lösungsfarbe die blaue Fluorescenz theilweise verdeckte. Das von uns neuerdings dargestellte, sehr sorgfältig gereinigte Flavon löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos auf, und seine Lösung zeigt eine schöne violet-blaue Fluorescenz, die jedoch bedeutend schwächer als diejenige des Xanthons ist.

Feuerstein und Kostanecki.

495. M. Conrad und E. Gast:

Ueber verschiedene Derivate des Diäthylacetessigesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingeg. am 19. November, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

1. Der γ -Bromdiäthylacetessigestester,

bildet ein farbloses Oel, welches zwischen $245-255^\circ$ unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung von Bromwasserstoff siedet. Die Darstellung desselben erfolgt in der Weise, dass man die berechnete Menge Brom in Diäthylacetessigestester tropfenweise einfließen lässt.

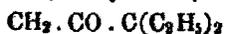
2. Acetat des γ -Oxydiäthylacetessigesters (Acetat des 2.2-Diäthyl-3-butanon-4-olsäureäthylesters),

Der Bromdiäthylacetessigestester liefert mit überschüssiger alkoholischer Kaliumacetatlösung nach 15—20-stündigem Erhitzen im Wasserbade am Rückflusskühler den Acetatester in befriedigender Ausbeute. Er scheidet sich aus der von Kaliumbromid abfiltrirten Lösung nach dem Verdunsten des Alkohols als farbloses Oel ab und siedet ohne Zersetzung hauptsächlich zwischen $255-265^\circ$. Das spezifische Gewicht des Esters ist 1.058 bei 15° gegen Wasser von 15° .

1. 0.1345 g Sbst.: 0.2922 g CO_2 , 0.0995 g H_2O .2. 0.1127 g Sbst.: 0.2436 g CO_2 , 0.0850 g H_2O .
 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Ber. C 53.98, H 8.26.

Gef. » 53.26, 53.96, » 8.28, 8.44.

In analoger Weise wie das Acetat des γ -Oxydimethylacetessigesters zersetzt sich auch dieser Ester nach Verlauf eines Jahres in Aethylacetat und

3. das Lacton der γ -Oxydiäthylacetessigsäure,

Dieses bildet eine farblose Flüssigkeit, die zwischen $219-225^\circ$ siedet. Ganz reines Präparat zu erhalten, gelang uns nicht; immerhin beweisen die analytischen Resultate, dass das betreffende Lacton vorliegt.

1. 0.1105 g Sbst.: 0.2518 g CO_2 , 0.0833 g H_2O .2. 0.1113 g Sbst.: 0.2535 g CO_2 , 0.0833 g H_2O .
 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$. Ber. C 61.51, H 7.75.

Gef. » 62.16, 62.13, » 8.44, 8.38.

Von einer eingehenden Untersuchung des Lactons wurde Abstand genommen.

4. β -Diäthyläpfelsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$.

Lässt man langsam zu schwach erwärmtem Acetatoxyacetyldiäthylessigester die äquimolekulare Menge Brom hinzutropfen, so erhält man ein öliges Monobromsubstitutionsproduct. Dieses wird durch mehrstündiges Kochen mit Barytwasser zersetzt unter Abscheidung eines schwer löslichen, krystallinischen Baryumsalzes. Hieraus gewinnt man durch Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Ausschütteln mit Aether eine Säure, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und Umkrystallisiren aus Essigester bei 117° schmilzt.

0.1338 g Subst.: 0.2466 g CO_2 , 0.0873 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$. Ber. C 50.50, H 7.42.

Gef. » 50.27, » 7.30.

Die vorliegende Substanz ist, wie durch Titiren mit einer $\frac{1}{2}$ -normalen Ammoniaklösung ermittelt werden konnte, eine zwei-basische Säure. Durch Fällung des neutralen Ammoniumsalmes mit Silbernitrat entstand ein schwerlösliches Silbersalz.

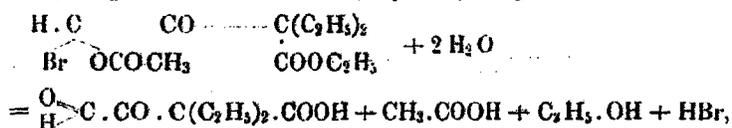
1. 0.1519 g Subst.: 0.1315 g CO_2 , 0.0415 g H_2O .

2. 0.2004 g Subst.: 0.1075 g Ag.

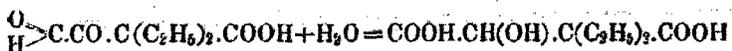
$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Ag}_2$. Ber. C 23.77, H 3.00, Ag 53.43.

Gef. » 23.61, » 3.06, » 53.64.

Es entstand also bei der Verseifung des Bromacetatoxyacetyldiäthylessigesters zunächst die Glyoxyldiäthylessigsäure,



die sich dann durch weitere Einwirkung von Barytwasser nach der Gleichung



in Diäthyläpfelsäure umwandelte.

5. β -Diäthyläthylidenmilchsäure (3-Aethyl-2-pentanol-säure), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$.

Da der Bromacetatoxyacetyldiäthylessigester selbst nach mehrmonatlichem Stehen mit Wasser nicht die der Dimethylbutanonalsäure¹⁾ entsprechende Diäthylbutanonalsäure lieferte, so erhitzen wir ihn mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Tage am Rückflusskühler zum Kochen. Hierbei spaltete sich langsam Kohlensäure ab und die Flüssigkeit färbte sich dunkel. Bei nachheriger Destillation mit Wasserdämpfen ging eine geringe Menge eines ölförmigen Körpers über, der deutlich an den Geruch von Methylbutanon al erinnerte.

¹⁾ Diese Berichte 30, 857.

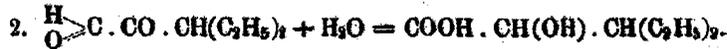
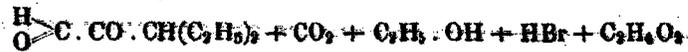
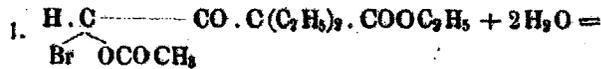
Der wässrige, schwefelsäurehaltige Rückstand wurde noch warm von dem damit vermengten, dunklen Oel durch Filtriren getrennt und dann mit Aether extrahirt. Es liess sich eine krystallinische, glatt bei 82° schmelzende Säure ausschütteln.

0.1087 g Sbst.: 0.2270 g CO₂, 0.0942 g H₂O.

C₇H₁₄O₃. Ber. C 57.49, H 9.66.

Gef. » 56.97, » 9.70.

Die vorliegende Säure kann nichts anderes als Diäthylmilchsäure sein. Ihre Entstehung versinnlichen folgende Gleichungen:



Diäthylmilchsäures Silber, durch Fällung einer concentrirten Ammoniumsalzlösung mit Silbernitrat erhalten, bildet glänzende, prismatische Krystalle, die ziemlich in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind.

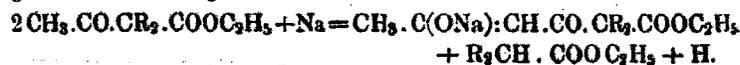
0.1752 g Sbst.: 0.2117 g CO₂, 0.0826 g H₂O, 0.0750 g Ag.

C₇H₁₃O₃Ag. Ber. C 33.20, H 5.18, Ag 42.65.

Gef. » 32.96, » 5.23, » 42.81.

6. γ -Acetyldiäthylacetessigester, CH₃CO.CH₂.CO.C(C₂H₅)₂.COOC₂H₅.

Vor Kurzem haben wir gezeigt¹⁾, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Dimethylacetessigester, neben Isobuttersäureester, die Natriumverbindung des γ -Acetyldimethylacetessigesters entsteht. Die nachfolgende Untersuchung beweist, dass die Reaction nicht auf diesen einen Fall sich beschränkt, sondern auch auf andere dialkylsubstituirte Acetessigester Anwendung finden kann nach der allgemeinen Gleichung:



Erhitzt man 15 g Diäthylacetessigester mit 0.6 g Natrium im Oelbad auf 140–150°, so befindet sich nach Verlauf einer Stunde alles Metall in Lösung. Da die Natriumverbindung nur schwierig zu fassen war, die Kupferverbindung nicht krystallisiren wollte, der freie Ester selbst aber bei der Destillation starke Zersetzung zeigte, so mussten wir darauf bedacht sein, denselben in irgend einer anderen Form rein abzuscheiden. Dies gelang uns, als wir die bei der Einwirkung des Natriums entstandene Reaktionsmasse mit einer wässri-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1339.

gen Lösung von 7 g Quecksilberchlorid und etwas Aether versetzen, gut durch einander schüttelten und ein bis zwei Tage damit in Berührung liessen. Wir erhielten dadurch eine weisse, krystallinische Quecksilberverbindung, die in siedendem Essigester leicht löslich ist und beim Erkalten sich rasch wieder abscheidet. Die getrocknete und gereinigte Substanz schmilzt glatt bei 152°. Nimmt man an, dass das Quecksilber an Sauerstoff gebunden ist, so kommt der Verbindung die Formel



zu.

1. 0.1644 g Sbst.: 0.1856 g CO_2 , 0.0620 H_2O .

2. 0.3500 g Sbst.: 0.1734 g Hg S.

3. 0.5650 g Sbst.: 0.1585 g Ag Cl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{HgCl}$. Ber. C 31.11, H 4.14, Hg 43.28, Cl. 7.66.

Gef. » 30.80, » 4.22, » 42.71, » 6.94.

Der γ -Acetyldiäthylacetessigester, der nach der neueren Nomenclatur als 2.2-Diäthyl-3.5-hexandionsäureäthylester oder nach Collie's Vorschlag als α -Diäthyltriacetsäureester zu bezeichnen ist, kann aus der Quecksilberverbindung durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffwasser und Extrahiren mit Aether leicht isolirt werden.

0.1090 g Sbst.: 0.2503 g CO_2 , 0.0863 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 63.12, H 8.84.

Gef. » 62.64, » 8.86.

Der Ester stellt ein schwach gelbgefärbtes Oel dar; er reagirt schwach sauer, seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth. Während aus dem γ -Acetyldiäthylacetessigester und Diäthylacetessigester enthaltenden ursprünglichen Reaktionsgemisch die Kupferverbindung nicht krystallinisch zu erhalten war, scheidet sie sich durch Schütteln von reinem Ester mit Kupferacetat alsbald als feste, graublau gefärbte Masse ab. Sie ist in Essigester, Aether, Benzol u. s. w. leicht löslich und wird am besten aus siedendem Petroläther umkrystallisirt. Die reine Verbindung schmilzt bei 82° und ist bei höherer Temperatur etwas flüchtig.

0.1163 g Sbst.: 0.2980 g CO_2 , 0.0780 g H_2O .

$(\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_4)_2\text{Cu}$. Ber. C 55.63, H 7.40.

Gef. » 55.82, » 7.51.

496. R. J. Meyer und P. Bruger: Zur Kenntniss
des Pikrotoxins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. J. Meyer.)

Vor einiger Zeit hat R. J. Meyer in einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ über einige Versuche berichtet, welche ursprünglich in der Absicht unternommen wurden, einen Einblick in die Constitution des Pikrotoxins zu gewinnen, zunächst aber die Nothwendigkeit einer erschöpfenden Revision der bisher vorliegenden, vielfach sich widersprechenden Angaben über diesen Körper erkennen liessen. Im Folgenden sollen kurz die Resultate dieses ersten Theiles unserer Untersuchung mitgetheilt werden²⁾.

Das Pikrotoxin ist ein in glänzenden, weissen, rhombischen Prismen krystallisirender Bitterstoff, welcher aus den sogenannten Kokkelkörnern, den Kernen der Früchte von *Menispermum cocculus*, eines vorzugsweise in Ost-Indien und auf den Sundainseln heimischen Schlingstrauches, nach verschiedenen Methoden extrahirt wird und, aus Wasser umkrystallisirt, den constanten Schmp. 199—200° zeigt. Die ersten Chemiker, welche das Pikrotoxin einer eingehenden Untersuchung unterwarfen, waren Paterno und Oglialoro³⁾. Nach ihnen kommt dem Körper die Formel $C_{30}H_{34}O_{13}$ zu. Durch gasförmige Salzsäure wird er in ätherischer Lösung gespalten in Pikrotoxid, $C_{13}H_{16}O_6$, Schmp. 310°, und in Pikrotoxidhydrat, $C_{15}H_{18}O_7$, Schmp. 246—248°. Letztere Verbindung entsteht ausserdem beim Bromiren des Pikrotoxins neben Brompikrotoxid und schliesslich auch, wenn man Pikrotoxin in Kalilauge löst und nach einiger Zeit die Lösung mit Säure übersättigt. In einer ausserordentlich mühevollen und eingehenden Arbeit⁴⁾ haben Barth und Kretschy den Beweis zu führen gesucht, dass das Pikrotoxin keine einheitliche Verbindung sei, sondern ein Gemenge zweier Körper, nämlich des eigentlichen Pikrotoxins, $C_{13}H_{16}O_6$, vom Schmp. 200—201°, welches aus Wasser mit 1 Mol. Wasser krystallisirt — das Pikrotoxid von Paterno und Oglialoro ist als Polymeres dieser Verbindung anzusehen — und des Pikrotins (Pikrotoxidhydrat von Paterno und Oglialoro), welchem die Formel $C_{25}H_{30}O_{12}$ zuertheilt wurde. Begründet wurde diese Auffassung hauptsächlich dadurch, dass es gelang, das ursprüngliche Pikrotoxin durch lange fortgesetzte und oft wieder-

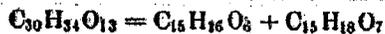
¹⁾ Berichte d. d. pharm. Ges. 1897, 16.

²⁾ Eine ausführliche Darstellung findet sich in der Dissertation von P. Bruger, Berlin 1898.

³⁾ Gazz. chim. ital. 6, 531; 7, 193; 9, 57; 11, 36.

⁴⁾ Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, 81, 7; Monatsh. f. Chem. 1, 99; 2, 796; 5, 65.

holte Extraction mit grossen Mengen Benzols in die genannten beiden Bestandtheile zu zerlegen. Trotzdem nun E. Schmidt bei seinen Studien über die Zusammenetzung des Pikrotoxins ¹⁾ diese Beobachtung bestätigen und dieselbe dahin erweitern konnte, dass Chloroform die gedachte Zerlegung noch schneller und vollständiger bewirke als Benzol, so bekannte er sich doch, besonders in Rücksicht auf den constanten Schmp. des Pikrotoxins, ferner im Hinblick auf seine vergeblichen Versuche, dasselbe durch Zusammenkrystallisiren seiner beiden Bestandtheile zu synthetisiren und aus anderen Gründen, die weiter unten ihre Würdigung finden werden, zu der Auffassung von Paterno und Oglialoro. Nach dieser Auffassung ist also das Pikrotoxin eine chemische Verbindung $C_{30}H_{34}O_{13}$, welche unter verschiedenen Bedingungen, wahrscheinlich im Sinne der Gleichung



gespalten wird. Die Verbindung $C_{15}H_{16}O_6$ wird von nun an, einem Vorschlage von Paterno und Oglialoro folgend, Pikrotoxinin die Verbindung $C_{15}H_{18}O_7$ Pikrotin genannt. Für das Pikrotin wurde ausser der Formel $C_{15}H_{18}O_7$ auch die Formel $C_{23}H_{30}O_{12}$ als zulässig und möglich hingestellt. In Folgendem soll diese Nomenclatur beibehalten werden.

I. Pikrotoxin.

Die unter der Bezeichnung »Pikrotoxin« im Handel figurirenden Präparate zeigen einen wechselnden Schmelzpunkt, welcher im Allgemeinen zwischen 192 und 200° schwankt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser lässt sich aus allen Handelsproducten ein Präparat vom constanten Schmelzpunkt 199–200° gewinnen. Bei dem von uns vorzugsweise verarbeiteten Pikrotoxin Merck betrug die Ausbeute an solchem Product ca. 92 pCt. Die Verunreinigungen bestanden aus leichter löslichen Bestandtheilen, welche nicht weiter untersucht wurden. Das Pikrotoxin krystallisirt aus Wasser, wie auch aus verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden, zugespitzten Prismen, welche dem rhombischen Krystallsystem angehören. Es ist von ausserordentlich bitterem Geschmack und auf Warm- und Kaltblüter von sehr giftiger Wirkung. Dieselbe äussert sich in lebhaften Krampferscheinungen, deren Gesamtbild dem bei Strychninvergiftungen beobachteten nicht unähnlich ist. Pikrotoxin löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol und in Eisessig, schwer in Aether, Benzol und Chloroform. Zum Identitätsnachweis eignet sich in erster Linie die orangegelbe Färbung, welche beim Zusammenreiben mit concentrirter Schwefelsäure auftritt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 222, 313.

Die Lösungen des Pikrotoxins sind activ und (war linksdrehend. Bouchardat und Boudet¹⁾ fanden für $\alpha_D = 28.1^\circ$.

Nach unserer Beobachtung ist für absolut-alkoholische Lösung:
 $c = 4.10, l = 2 \text{ cm}, \alpha_D = -2.4^\circ \dots [\alpha]_D^{16} = -29.26^\circ$.

Nach den Untersuchungen von Paterno und Oglialoro und denen von E. Schmidt (l. c.) ist das Pikrotoxin constant nach der Formel $C_{30}H_{34}O_{13}$ zusammengesetzt. Derivate eines solchen Moleküls konnten jedoch niemals dargestellt werden, da dasselbe bei Einwirkung aller Agentien, die überhaupt eine Veränderung desselben bewirken, in seine beiden Bestandtheile Pikrotoxinin und Pikrotin resp. in Derivate derselben zerfällt. Aus diesem Grunde kann der hochmolekularen Formel $C_{30}H_{34}O_{13}$, obwohl sie aus einer grossen Reihe ziemlich gut übereinstimmender Analysen abgeleitet ist, nur ein bedingter Werth zukommen; ebenso wenig aber ist, wie wir gefunden haben, der constante Schmp. des Pikrotoxins, $199-200^\circ$, ein Kriterium für die constante Zusammensetzung und überhaupt für die Individualität der Verbindung, da beträchtliche Schwankungen in der Zusammensetzung im Schmelzpunkt nicht zum Ausdrucke kommen. Können demnach die Resultate der Verbrennungen sowie der constante Schmp. nicht als entscheidend für die Existenz einer chemischen Verbindung $C_{30}H_{34}O_{13}$ gelten, so spricht die von Barth und Kretschy beobachtete, von E. Schmidt bestätigte Thatsache, dass sich Pikrotoxin durch bloßes, systematisch fortgesetztes Auskochen mit Benzol in seine beiden Bestandtheile spalten lässt, direct gegen die Auffassung desselben als einheitliche Verbindung, denn eine derartige chemische Zersetzung durch ein nach allen Erfahrungen absolut indifferentes Lösungsmittel würde gänzlich ohne Analogie dastehen²⁾.

Nach der Gleichung:



müsste das Pikrotoxin bei seiner Spaltung 48.5 pCt. Pikrotoxinin und 51.5 pCt. Pikrotin liefern. Es lag daher nahe, zunächst einmal diese Frage experimentell zu prüfen, um das quantitative Resultat der Spaltung kennen zu lernen. Diese Aufgabe fiel zusammen mit der Ermittlung einer geeigneten Methode zur Reindarstellung des Pikrotoxinins und des Pikrotins.

¹⁾ Jahresber. 1853, 194.

²⁾ Der Einwand, dass die Spaltung nicht sowohl durch das Benzol, als durch die Temperatur des siedenden Benzols bei lange fortgesetztem Kochen bewirkt werde, wird dadurch hinfällig, dass Wasser bei 100° diese Spaltung nicht bewirkt.

1. Einwirkung von siedendem Chloroform auf Pikrotoxin. E. Schmidt giebt an, dass sich die Trennung des Pikrotoxinins vom Pikrotin verhältnissmässig leicht durch wiederholtes Auskochen des Pikrotoxins mit zur vollständigen Lösung ungenügenden Mengen Chloroform bewerkstelligen lasse, wobei das Pikrotin zum grössten Theile ungelöst bleibe. Dieses Verfahren hat sich bei seiner sorgfältigen Durchprüfung für die quantitative Trennung der beiden Bestandtheile des Pikrotoxins als ungeeignet erwiesen, da es auf keine Weise gelingt, das Pikrotin vollständig abzuschneiden. Gerade bei diesen Versuchen hat sich die ausgesprochene Neigung der beiden Bestandtheile, aus ihren Lösungen in allen möglichen Verhältnissen zusammen auszukristallisiren, besonders augenscheinlich erwiesen. Ein Umstand, der eine quantitative Trennung auf diesem Wege unmöglich macht. Um nur das Resultat eines in dieser Richtung angestellten Versuches zu erwähnen, sei mitgeteilt, dass nach 24-stündigem Auskochen von 20 g Pikrotoxin und mehrmaligem Abdestilliren eines Theiles der Chloroformlösung 6.8 g annähernd reines Pikrotin erhalten wurden, d. h. ca. 34 pCt. Das Filtrat, welches neben der Gesamtmenge des Pikrotoxinins noch beträchtliche Mengen Pikrotin gelöst enthielt, liess sich in dieser Weise nicht weiter verarbeiten; auch war das aus der Lösung durch Auskristallisiren gewonnene Pikrotoxin selbst nach mehrmaligem Umkristallisiren nicht fraglos rein, wie die schwankenden Analysenresultate mehrerer Proben desselben zeigten. —

2. Einwirkung von Alkalien auf Pikrotoxin. Wässrige Lösungen von Alkalien lösen Pikrotoxin schon in der Kälte leicht auf; säuert man die alkalische Lösung sofort wieder an, so fällt das Pikrotoxin unverändert wieder aus; lässt man dagegen das Alkali einige Zeit einwirken, so krystallisiert beim Uebersättigen nur Pikrotin aus; aus dem Filtrat kann das Pikrotoxin nicht gewonnen werden, da es durch das Alkali weiter verändert wird; es geht dabei in eine Säure über, welche durch Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Salzsäure, Eindampfen und Extrahiren des Verdampfungsrückstandes mit absolutem Alkohol als Syrup erhalten wurde; es gelang jedoch nicht, die Substanz als solche oder in Form von Salzen genügend zu reinigen; zweifellos ist dieselbe noch mit Zersetzungsproducten des Pikrotins verunreinigt, da auch dieses durch Alkalien stark angegriffen wird, wenn es auch widerstandsfähiger ist, als das Pikrotoxin. Aus diesem Grunde gelingt es bei aller Vorsicht nicht, auf die angegebene Weise das Pikrotin quantitativ aus dem Pikrotoxin zu isoliren, auch wenn man eine schwächere Base, z. B. Barythydrat, anwendet. Am vortheilhaftesten erwies sich folgende Arbeitsweise: Man versetzt eine Suspension von 5 g Pikrotoxin in 50 ccm Wasser mit 70 ccm kalt gesättigter Barythydratlösung unter Umschütteln. Die

klare Lösung wird etwa 20 Stunden sich selbst überlassen, wobei sie sich schwach gelb färbt. Man übersättigt dann stark mit verdünnter Salzsäure, worauf sich das Pikrotin in haarfeinen Nadeln und zwar absolut rein ausscheidet. Auch auf diese Weise werden etwa 34–35 pCt. des angewandten Pikrotoxins an Pikrotin erhalten. Es ist dies aber nicht die Gesamtmenge, welche überhaupt darin enthalten ist, da ein Theil des Pikrotins durch das Alkali weiter verändert wird, was schon daraus hervorgeht, dass bei einigermaßen energischer Einwirkung von Natronlauge oder Barythydrat — z. B. bei längerem Erwärmen der alkalischen Lösung auf dem Wasserbade — nach dem Uebersättigen mit Säure überhaupt kein Pikrotin mehr auskrystallisirt.

Ein Mittel, die beiden Bestandtheile des Pikrotoxins quantitativ von einander zu trennen, bietet die

Bromirung des Pikrotoxins. Bei der Einwirkung von Brom auf Pikrotoxin geht das Pikrotoxin in ein Monobromderivat über, während das Pikrotin unangegriffen bleibt. Fügt man zu einer heissen, wässrigen Lösung von Pikrotoxin Bromwasser, bis sich die Lösung durch Ueberschuss von Brom gelb färbt, so scheidet sich schon in der Hitze das Monobrompikrotoxin als schweres Krystallpulver ab. Wendet man titrirtes Bromwasser an, so kann man auf diese Weise den Gehalt des Pikrotoxins an Pikrotoxin mit annähernder Genauigkeit bestimmen. In einer Vorprobe wurde zunächst reines Pikrotoxin auf diese Weise titirt, um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen:

1. 0.2518 g Pikrotoxin ($C_{15}H_{16}O_6$) erforderten in kalter, wässriger Lösung 44.14 cem Bromwasser (1 cem = 0.00308 g Brom = 0.00563 g $C_{15}H_{16}O_6$).

2. 0.2032 g Pikrotoxin erforderten 36.53 cem Bromwasser.

Hieraus berechnet sich:

1. 98.6 pCt., 2. 101.1 pCt. $C_{15}H_{16}O_6$.)

Pikrotoxin, auf dieselbe Weise titirt, ergab folgende Resultate:

1. 0.5417 g Pikrotoxin erforderten 50.39 cem Bromwasser (1 cem = 0.00319 g Brom = 0.00584 g $C_{15}H_{16}O_6$).

2. 0.4416 g Pikrotoxin erforderten 41.59 cem Bromwasser,

3. 0.2209 g Pikrotoxin * 21.02 * *

Hieraus berechnet sich:

1. 54.3 pCt., 2. 54.9 pCt., 3. 55.5 pCt. $C_{15}H_{16}O_6$.

Es ergibt sich demnach, dass das Pikrotoxin 54 bis 55 pCt. Pikrotoxin und dementsprechend 45 bis 46 pCt. Pikrotin enthält.

) Die schwankenden Resultate sind wohl auf die grosse Veränderlichkeit des Titors des Bromwassers zurückzuführen.

Legt man andererseits der Gehaltsberechnung die von Paterno und Oglialoro und von E. Schmidt angenommene Gleichung:



zu Grunde, so müssten im Pikrotoxin 51.5 pCt. Pikrotin und 48.5 pCt. Pikrotoxinin enthalten sein. Die Abweichungen dieser Werthe von den auf chemischem Wege ermittelten sind zu erheblich, um sie auf Fehlerquellen der angewandten Methoden zurückzuführen; man darf daher wohl schliessen, dass die beiden Bestandtheile im Pikrotoxin zwar in einem constanten, aber nicht im molekularen Verhältnisse enthalten sind. Dieses Ergebniss macht ebenfalls die Existenz einer einheitlichen chemischen Verbindung »Pikrotoxin« äusserst unwahrscheinlich. — Abgesehen hiervon hatten schon frühere Molekulargewichtsbestimmungen von Paterno und Nasini¹⁾ gezeigt, dass ein Molekül $C_{30}H_{34}O_{13}$ in Lösung jedenfalls nicht existirt. Diese Thatsache konnte durch eine neue Reihe von Bestimmungen bestätigt werden.

M. Ber. für $C_{20}H_{24}O_{13}$ Gef. von P. u. N. Gefunden von M. u. Br.
602 240 200—240²⁾ 270—280³⁾.

Synthese des Pikrotoxins aus den beiden Bestandtheilen. Nachdem die quantitative Zusammensetzung des Pikrotoxins festgestellt worden war, wurde versucht, durch Zusammenkrystallisiren der beiden Bestandtheile in dem Verhältnisse, in welchem sie im natürlichen, reinen Pikrotoxin enthalten sind, letzteres zu synthetisiren. Dem entsprechend wurden 3.8 g Pikrotoxinin (54.5 pCt.) und 3.17 g Pikrotin (45.5 pCt.) zusammen in siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirten Nadeln aus, welche schon dem Aussehen nach mit Pikrotoxin identisch waren, den Schmp. 199—200° und die dem natürlichen Product zukommende optische Drehung zeigten:

$$a = 3.5^\circ, \quad l = 2, \quad p = 6.03 \dots [\alpha]_D = 29.1.$$

Die Zusammensetzung dieser Fraction wurde titrimetrisch zu 55.5 pCt. Pikrotoxinin und 44.5 pCt. Pikrotin ermittelt. Identisch mit dieser Fraction (innerhalb der analytischen Fehlergrenzen) erwies sich eine zweite, welche aus der Mutterlauge gewonnen wurde.

Aus einer Reihe weiterer Versuche, bei denen die Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile variirt wurden, scheint mit ziemlicher Sicherheit hervorzugehen, dass — wie man die Mischungsverhältnisse auch wählen mag — beim Krystallisiren aus Wasser sich als erste, am schwersten lösliche Fraction ein Product ausscheidet, welches nach dem Umkrystallisiren mit dem natürlichen Pikrotoxin identisch ist.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 16, 272.

²⁾ Bestimmt nach der Siedemethode, Lösungsmittel Wasser oder Pyridin.

³⁾ Bestimmt nach der Gefriermethode, Lösungsmittel Eisessig.

Ob Pikrotoxinin und Pikrotin auch andere homogene Mischungen zu bilden vermögen, soll dahingestellt bleiben, da diese Verhältnisse der experimentellen Prüfung schwer zugänglich sind, insofern die Löslichkeiten der beiden zusammen krystallisirenden Substanzen so wenig von einander differiren, dass man bei Anwendung grösserer Ueberschüsse des einen oder des anderen Bestandtheiles kaum mehr in der Lage ist, zu entscheiden, ob blosse Gemische oder wirklich homogene Mischungen auskrystallisiren. Aus diesem Grunde muss auch die Frage offen bleiben, ob man es hier vielleicht mit einer Reihe von isomorphen Mischungen (festen Lösungen) zu thun hat, unter denen die das Pikrotoxin constituirende eine durch grössere Stabilität bevorzugte Stellung einnimmt. Dass thatsächlich Isomorphie im weiteren Sinne zwischen Pikrotoxinin und Pikrotin besteht, scheint aus den in der Literatur vorliegenden krystallographischen Messungen hervorzugehen, wenn auch die Axenverhältnisse und die gemessenen Winkel nicht unerhebliche Abweichungen von einander zeigen¹⁾; aber gerade in solchen Fällen findet ja homogene Mischung auch sonst nur in einem oder mehreren, ganz bestimmten Verhältnissen statt, d. h. es besteht keine continuirliche Reihe von isomorphen Mischungen, dieselbe ist vielmehr durch mehr oder weniger grosse Lücken unterbrochen.

Jedenfalls dürfte aus den mitgetheilten Thatsachen definitiv hervorgehen, dass das »Pikrotoxin« genannte Product vom Schmp. 199–200° keine atomistisch constituirte chemische Verbindung ist, sondern ein Complex zweier, in bestimmtem, aber, wie es scheint, nicht molekularem Verhältniss zusammenkrystallisirender Verbindungen.

II. Pikrotoxinin, $C_{15}H_{16}O_6$.

Die Darstellung des Pikrotoxinins durch Auskochen des Pikrotoxins mit Chloroform, wie sie E. Schmidt angiebt²⁾, hat sich, wie im ersten Theile ausgeführt wurde, als nicht vortheilhaft erwiesen. Es liegt dies an der ausserordentlich schweren Trennbarkeit der beiden Componenten. Die Verarbeitung von 20 g Pikrotoxin nimmt auf diese Weise etwa 5 bis 6 Tage in Anspruch, und das aus den gesammelten Chloroformlösungen gewonnene Product hält hartnäckig Pikrotin fest, von dem es durch Umkrystallisiren aus Wasser kaum

¹⁾ Man kann in dieser Beziehung natürlich nur wasserfreies, in Nadeln krystallisirendes Pikrotoxinin mit Pikrotin vergleichen, da es ja auch wasserfrei im Pikrotoxin figurirt; das mit 1 Mol. Wasser in rhombischen Tafeln krystallisirende Pikrotoxinin (s. weiter unten) zeigt absolut andere Axenverhältnisse und Winkel.

²⁾ l. c.

ganz befreit werden kann. Es wurde deshalb versucht, reines Pikrotoxinin aus dem Monobromderivat darzustellen. Die Entbromung desselben gelingt leicht in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub.

10 g Brompikrotoxinin werden in 150 ccm 80–90-procentiger Essigsäure in der Hitze gelöst und 3 g Zinkstaub zugefügt. Nachdem das Zink gelöst ist, wird die Flüssigkeit zur Entfernung des grössten Theiles der Essigsäure mit Wasserdampf destillirt; beim Erkalten scheiden sich aus dem Rückstande feine, lange, farblose Nadeln von Pikrotoxinin aus. Dieselben sind frei von Krystallwasser. Aus der Mutterlauge dagegen scheiden sich bei spontaner Verdunstung rhombische (dem Aussehen nach rhomboëdrische) Tafeln aus, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Letztere bilden sich überhaupt stets in der Kälte, während beim Krystallisiren heisser, gesättigter Lösungen stets die wasserfreie Verbindung erhalten wird. Lässt man die Nadeln dieser in der Mutterlauge, so wandeln sie sich allmählich vollständig in die Tafeln der wasserhaltigen Verbindung um.

$C_{15}H_{15}O_6$. Ber. C 61.64, H 5.48.

Gef. » 61.55, » 5.31.

$C_{15}H_{15}O_6 + H_2O$. Ber. H_2O 5.80. Gef. H_2O 5.35.

Der Schmelzpunkt des aus Wasser umkrystallisirten Pikrotoxinins liegt bei 200–201°. E. Schmidt hat, seinen Angaben nach, nur das wasserhaltige Pikrotoxinin in Händen gehabt. Die Existenz der wasserfreien Verbindung ist insofern von Interesse, als Schmidt den Umstand, dass Pikrotoxin wasserfrei krystallisirt, während sein Pikrotoxinin stets Krystallwasser enthielt, als Argument für seine Ansicht in's Feld führte, nach welcher Pikrotoxin eine chemische Verbindung und Pikrotoxinin ein »Spaltungsproduct« desselben sein soll.

Pikrotoxinin löst sich in der Hitze in allen üblichen Lösungsmitteln leicht auf, in der Kälte auch in Alkohol und Chloroform ziemlich leicht. Alkalien lösen ebenfalls leicht, die alkalische Lösung wird aber durch Säuren nicht wieder gefällt (s. Theil I). Bromwasser führt in Monobrompikrotoxinin über, concentrirte Schwefelsäure giebt beim Verreiben schon mit minimalen Mengen sofort eine intensiv orangerothe Lösung. Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung tritt Polymerisation zu Pikrotoxid vom Schmp. 308–310° ein. Die wässrige Lösung des Pikrotoxinins reducirt schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung und in der Wärme Fehling'sche Lösung. Aldehyd- oder Keto-Gruppen enthält die Verbindung nicht, da weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin Derivate gewonnen werden konnten. Die Abwesenheit von Alkoxygruppen wurde durch eine Prüfung nach Zeisel erwiesen.

Pikrotoxinin hat einen ausserordentlich bitteren Geschmack; es ist das physiologisch wirksame Princip im Pikrotoxin und deshalb

von viel energischerer Giftwirkung als letzteres, welches noch 45 pCt. des unwirksamen Pikrotins enthält.

Die Ungiftigkeit des reinen Pikrotins ist von Barth und Kretschy festgestellt worden¹⁾. Pikrotoxinin ist optisch-activ und zwar linksdrehend. In Chloroformlösung wurde gefunden:

$$c = 3.65, l = 2.2, \alpha_D = -0.75^\circ \dots [\alpha]_D = -5.85^\circ$$

Chlor, Brom und Jod bilden unter Substitution eines Wasserstoffatoms sehr leicht schon in wässriger Lösung die Monohalogenverbindungen.

Brompikrotoxinin, $C_{15}H_{15}BrO_6$. Sowohl Paterno und Ogliaro, wie auch Schmidt und Löwenhardt haben diese Verbindung durch Bromiren des Pikrotoxins in ätherischer Suspension dargestellt und dann das Product durch Behandeln mit Alkohol vom Pikrotin befreit. Der bequemste Weg, um die Verbindung rein und in fast quantitativer Ausbeute zu erhalten, ist folgender. Zu einer in der Siedehitze gesättigten, wässrigen Lösung von Pikrotoxinin wird noch $\frac{1}{4}$ ihres Volums an siedendem Wasser zugefügt und sofort in der Hitze so lange Bromwasser zugesetzt, bis die Flüssigkeit gelb bleibt. Hierbei scheidet sich fast die Gesamtmenge des in Wasser fast unlöslichen Brompikrotoxins als schweres Krystallpulver ab. Dasselbe wird mit heissem Wasser und Alkohol ausgewaschen. Vollständig rein wird es nur durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhalten, in dem es allerdings sehr schwer löslich ist. Feine, glänzende Nadeln, Schmp. $259-260^\circ$ (Schm. u. L. $250-255^\circ$; P. u. O. $240-250^\circ$). Kaum löslich in Wasser, kaltem Alkohol und in Aether, schwer löslich in heissem Alkohol, leichter löslich in Chloroform. Das Brompikrotoxinin ist optisch-activ: Lösungsmittel: Chloroform.

$$c = 1.0695, l = 2.2, \alpha_D = -3.117^\circ \dots [\alpha]_D^{17} = -132.5^\circ$$

Chlorpikrotoxinin, $C_{15}H_{15}ClO_6$, bildet sich ebenso leicht wie die Bromverbindung durch Einleiten von Chlorgas in die heisse, wässrige Lösung von Pikrotoxin. Derbe Nadeln aus Wasser; aus ab-

¹⁾ Hr. Prof. A. Langgaard hatte die Güte, reines Pikrotin vom Schmp. 248° auf seine Wirksamkeit zu prüfen. Es zeigten sich nach subcutaner Injection bei Fröschen nach einigen Stunden Erscheinungen, welche identisch waren mit den bei Pikrotoxinvergiftung beobachteten, wenn sie auch viel milder auftraten, als jene. Vielleicht ist dieses den Beobachtungen von B. und Kr. widersprechende Resultat darauf zurückzuführen, dass wegen der geringen Löslichkeit des Pikrotins in kaltem Wasser, schwach alkalische Lösungen, d. h. grössere Dosen angewendet wurden, als B. und Kr. benutzten; vielleicht wird auch das an sich ungiftige Pikrotin durch die Einwirkung des Alkalis physiologisch wirksam. Diese Verhältnisse sollen noch näher geprüft werden.

soltem Alkohol erhält man ein Gemisch von Nadeln und Tafeln.
Schmp. 272° (unscharf.)

$C_{15}H_{15}ClO_6$. Ber. Cl 10.84. Gef. Cl 10.90.

Jodpikrotoxinin, $C_{15}H_{15}JO_6$, scheidet sich aus, wenn man zu einer heissen, wässrigen Lösung von Pikrotoxin etwas Jodsäure und Jod-Jodkaliumlösung zusetzt. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmp. 198—199°.

$C_{15}H_{15}JO_6$. Ber. J 30.38. Gef. 31.22.

Brompikrotoxininsäure, $C_{15}H_{15}BrO_6 \cdot COOH + H_2O$. Pikrotoxinin selbst wird durch Einwirkung von Alkalien bei niedriger Temperatur in einen Syrup übergeführt, welcher stark saure Eigenschaften hat und sich an der Luft unter Dunkelfärbung schnell verändert. Brompikrotoxinin ist gegen Alkalien weit beständiger und geht unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in eine schön krystallisierende Säure über. Die Bromverbindung wird, fein gepulvert, in der zehnfachen Menge Wasser suspendirt und unter Erwärmen bis zum Sieden allmählich 10-procentige Kalilauge tropfenweise zugefügt, bis sich Alles farblos gelöst hat. Nach dem Uebersättigen mit Salzsäure scheidet sich beim Erkalten die Säure in sehr feinen, weissen Nadeln ab, welche aus wenig Wasser umkrystallisirt werden. Schmp. 245—246°.

$C_{15}H_{17}BrO_7$. Ber. C 46.27, H 4.37, Br 20.56.

Gef. » 46.37, » 4.61, » 20.70.

$C_{15}H_{17}BrO_7 + H_2O$. Ber. H_2O 4.42. Gef. H_2O 5.00.

Die Säure ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Sie hat keinen bitteren Geschmack; sie ist optisch-activ. In wässriger Lösung wurde gefunden:

$\alpha = -0.45^\circ$, $l = 2$, $p = 0.359$ $[\alpha]_D = -62.6^\circ$.

Das Calciumsalz, $(C_{15}H_{15}BrO_6)_2Ca + 5H_2O$, durch Absättigen der wässrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat erhalten, bildet leicht lösliche Nadeln.

$(C_{15}H_{15}BrO_6)_2Ca$. Ber. Ca 4.90. Gef. Ca 4.78.

$5H_2O$. Ber. H_2O 9.93. Gef. H_2O 10.40.

Das Kaliumsalz, $C_{15}H_{15}BrO_6K + 2H_2O$, aus der Säure durch Absättigen mit Kaliumcarbonat erhalten, bildet leicht lösliche, zarte Nadeln.

$C_{15}H_{15}BrO_6K$. Ber. K 9.13. Gef. K 9.04.

$2H_2O$. Ber. H_2O 7.77. Gef. H_2O 7.94, 7.79.

Das Ammoniumsalz, durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak erhalten, bildet feine, verfilzte Nadeln. (Nicht analysirt.) Durch Fällung der Lösung mit Quecksilberoxydulnitrat, erhält man das gut krystallisierende

Quecksilberoxydulsalz, $C_{15}H_{16}BrO_7 \cdot Hg$. $C_{15}H_{16}BrO_7 \cdot Hg$. Ber. Hg 34.01.

Gef. » 33.79.

Pikrotoxininsäure $C_{15}H_{18}O_7$. Es gelang nicht, diese sehr leicht zersetzliche Säure in einigermaßen befriedigender Ausbeute und völliger Reinheit zu gewinnen; in Folge dessen lassen auch die analytischen Zahlen zu wünschen übrig. Am vortheilhaftesten erwies sich noch folgender Weg: Brompikrotoxininsäure wird in der oben hinreichenden Menge Natronlauge gelöst und die zur Eliminirung des Broms erforderliche Menge 5-procentigen Natriumamalgams unter Kühlung allmählich zugefügt. Nach Beendigung der Reaction schüttelt man die alkalische Lösung wiederholt mit Aether aus, lässt die ätherischen Auszüge bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten und krystallisirt den bräunlichen, meist etwas öligen Rückstand nach dem vollatändigen Festwerden aus wenig heissem Wasser um. Man gewinnt so die bromfreie Säure in zarten, weissen, nicht bitter schmeckenden Nadeln. Dieselben zersetzen sich in wässriger und ätherischer Lösung ziemlich schnell, allmählich auch an der Luft, unter Braunfärbung und zerfliessen schliesslich zu einem dunkeln Syrup. Wahrscheinlich ist letzterer identisch mit dem bei der Behandlung des Pikrotoxins mit Alkalien gewonnenen, nicht krystallisirenden Product. Schmp. der zweimal aus Wasser umkrystallisirten Substanz 229–230°. Die Lösung der Säure wirkt stark reducirend auf Silber-, Kupfer- und Quecksilberoxydul-Salzlösungen.

 $C_{15}H_{18}O_7$. Ber. C 58.06, H 5.81.

Gef. » 57.41, » 6.68.

Die Säure ist, ihrer Formel nach, isomer mit Pikrotoxin, hat aber mit diesem, ausser einer zufälligen Isomerie, nichts gemein.

Die eminent reducirenden Eigenschaften des Pikrotoxins und seiner Bestandtheile haben Paterno und Oglialoro wohl auf den Gedanken gebracht, dass das Molekül derselben Aldehydgruppen enthalten könne. In dieser Auffassung wurden sie bestärkt durch eine Beobachtung, nach welcher bei der Behandlung von Pikrotoxin mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium ein Derivat des Pikrotoxins, $C_{19}H_{20}O_8$, vom Schmp. ca. 245° entstehen soll, welches sie als eine ungesättigte acetylrte Säure auffassen zu müssen glaubten¹⁾. Danach wäre letztere im Sinne der bekannten »Perkin'schen Reaction« entstanden und das Pikrotoxin selbst als Aldehyd zu betrachten. Nun wurde bereits mitgetheilt, dass dem Pikrotoxin keine typischen Aldehydreactionen zukommen. Weder Hydroxylamin, noch Phenylhydrazin, noch Bisulfite vermögen sich mit ihm zu vereinigen. Aus

¹⁾ Gazz. chim. ital. 9, 60.

diesem Grunde wurde die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium auf Pikrotoxinin untersucht.

5g wasserfreies Pikrotoxinin wurden mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid und 4g geschmolzenem Natriumacetat 3 Stdn. gekocht. Beim Eingliessen der Lösung in Wasser schied sich ein Oel aus, welches bald krystallinisch erstarrte. Aus absolutem Alkohol mit Hilfe von Thierkohle umkrystallisirt, bildete das Reactionsproduct Nadeln vom Schmp. 252—253°. Wurde die Einwirkungsdauer des acetylirenden Gemisches auf 7 Stunden verlängert, so wurde dieselbe Substanz erhalten, schliesslich aber auch, wenn man Pikrotoxinin kurze Zeit mit Acetylchlorid kochte. Die Substanzen aller drei Darstellungen sublimiren beim vorsichtigen Erhitzen in feinen Nadeln (ähnlich Benzoesäure) und schmelzen dann bei 254—255°.

$C_{19}H_{20}O_8$. Ber. C 60.64, H 5.32.

Gef. » 60.75, » 5.66.

Der Körper ist also der Analyse nach wohl mit dem von Paterno und Oglialoro erhaltenen identisch¹⁾, kann aber andererseits unmöglich im Sinne der Perkin'schen Reaction entstanden gedacht werden, da er nicht nur mittels Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium, sondern auch mittels Acetylchlorid aus Pikrotoxinin entsteht. Es ist vielmehr klar, dass hier nichts weiter vorliegt als Diacetylpikrotoxinin, $C_{15}H_{14}O_8 \cdot (C_2H_3O)_2 = C_{19}H_{20}O_8$. Paterno und Oglialoro haben aber weiterhin ihre Ansicht durch die von ihnen gemachte Beobachtung begründet, dass ihre Acetylverbindung im Stande gewesen sei, 2 Atome Brom resp. ein Molekül Bromwasserstoff in der Kälte zu addiren. Wir konnten diese Beobachtung zwar qualitativ, aber nicht quantitativ bestätigen, insofern wir fanden, dass die in Chloroformlösung aufgenommenen Brommengen bei verschiedenen Darstellungen in weiten Grenzen schwankten und sehr leicht wieder abgegeben wurden. (Silbernitrat fällt die gesammte Brommenge aus der wässrigen Lösung.) Es scheint sich hier um eine lose molekulare Bindung zwischen dem Diacetylpikrotoxinin und wechselnden Mengen Brom zu handeln, ähnlich wie z. B. auch Essigester und Essigsäure Brom binden. Möglicherweise ist auch das Brom nicht als solches, sondern ganz oder zum Theil als Bromwasserstoff gebunden; darauf würde die sehr starke Entbindung von Bromwasserstoffsäure bei der Bromirung in Chloroform, sowie die leichte Fällbarkeit des Broms durch Silbernitrat hinweisen.

¹⁾ Der niedrigere Schmelzpunkt, welchen Paterno und Oglialoro angeben (ca. 245°), dürfte durch eine Verunreinigung durch Acetylirungsproducte des Pikrotins bedingt sein. Es ist, wie wir mehrfach constatirt haben, ausserordentlich schwer, von dem Gemisch »Pikrotoxin« ausgehend, zu reinen Derivaten der Bestandtheile zu kommen, besonders aber bei der Acetylirung und Benzoylirung.

Aus den vorstehenden, allerdings noch sehr der Ergänzung bedürftigen Angaben ergibt sich für die Constitution des Pikrotoxins vorläufig Folgendes: Das Pikrotoxinin enthält zwei alkoholische Hydroxylgruppen und zeigt die stark reducirenden Eigenschaften der mehrwerthigen aromatischen Phenole. Ein drittes Sauerstoffatom hat die Function eines Lactonsauerstoffs. Durch Einwirkung von Alkalien wird die Lactonbindung gelöst, und es entsteht eine sehr unbeständige Oxyssäure, die Pikrotoxinsäure. Ein Wasserstoffatom des Pikrotoxins wird mit grosser Leichtigkeit durch Halogene substituirt. Das Monobrompikrotoxinin geht, wie das Pikrotoxinin selbst, unter der Einwirkung von Alkalien in die entsprechende gebromte Säure über, welche sich von der bromfreien Pikrotoxinsäure durch grosse Beständigkeit und hervorragende Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Alkoxygruppen sind im Molekül des Pikrotoxins nicht enthalten.

Weitere Untersuchungen zur Aufklärung der Constitution des Pikrotoxins sind im Gange.

III. Pikrotin, $C_{15}H_{16}O_7$.

Die Darstellung des Pikrotins durch Auskochen des Pikrotoxins mit Benzol oder Chloroform ist, ebenso wie die des Pikrotoxins, höchst umständlich und zeitraubend und liefert ausserdem ungenügende Ausbeuten. Ebenso lässt die Fällung des Pikrotins aus der alkalischen Pikrotoxinlösung mittels Säuren, wenn auch einfacher, im Punkte der Ausbeute zu wünschen übrig. Ausserdem empfiehlt sich diese Methode schon aus dem Grunde nicht, weil das Pikrotoxinin dabei der Zersetzung unterliegt und aus dem sauren Filtrat nicht gewonnen werden kann. In quantitativer Ausbeute und auf sehr einfache Weise gewinnt man das Pikrotin bei der Bromirung des Pikrotoxins in wässriger Lösung. Das Filtrat vom Brompikrotoxinin (s. d.) scheidet, wenn man unter den angegebenen Concentrationsverhältnissen arbeitet, das Pikrotin, welches durch Brom nicht angegriffen wird, zum grössten Theil beim Erkalten aus. Der Rest wird durch Eindampfen gewonnen. Für Reinigung (Befreiung von etwas Brompikrotoxinin) kocht man wiederholt mit kleinen Mengen Chloroform aus und krystallisirt schliesslich aus siedendem Wasser um. Das Pikrotin scheidet sich in zarten, weissen, mit einander verfilzten Nadeln ab. Aus verdünnter wässriger Lösung krystallisirt es in dicken, glänzenden Prismen. Krystallsystem rhombisch. Schmp. 248–250°. Der Schmelzpunkt wird durch geringe Verunreinigungen stark herabgedrückt. Pikrotin ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, sehr wenig löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Es ist optisch-activ. Für absolut-alkoholische Lösung wurden gefunden:

$$c = 2.31, l = 2, \alpha_D = -3.0^\circ \quad \dots \quad [\alpha]_D = -64.7^\circ.$$

Pikrotin reducirt, wie Pikrotoxinin, Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, aber nicht, wie jenes in der Kälte, sondern erst beim Erwärmen auf ca. 70°. Die Orangefärbung, welche beim Verreiben mit concentrirter Schwefelsäure beim Pikrotoxinin sofort auftritt, stellt sich beim Pikrotin erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen ein.

Zunächst ist die Formel des Pikrotins strittig. Paterno und Oglialoro¹⁾, sowie E. Schmidt²⁾ nehmen auf Grund ihrer zahlreichen Analysen sowie der Zusammensetzung der Acetyl- und Benzoyl-Derivate $C_{15}H_{12}O_7$ für richtig an, während Barth und Kretschy³⁾ die Formel $C_{25}H_{20}O_{12}$ vertreten. Abgesehen davon, dass die letztere Formel im Hinblick auf die offenbar nahe Verwandtschaft des Pikrotins mit dem Pikrotoxinin ($C_{15}H_{12}O_6$) nicht wahrscheinlich ist, lässt sich die Frage durch Analyse des Pikrotins überhaupt nicht mit Sicherheit entscheiden, da die Procentwerthe der beiden Formeln sich nur etwa um 0.5 pCt. Kohlenstoff unterscheiden und bei der ausserordentlich schweren Verbrennlichkeit der Substanz häufig trotz aller Vorsichtsmaassregeln zu niedrige Zahlen für Kohlenstoff erhalten werden.

I. $C_{15}H_{12}O_7$. Ber. C 58.06, H 5.81.

II. $C_{25}H_{20}O_{12}$. » » 57.47, » 5.75.

Die Mehrzahl der Kohlenstoffwerthe, welche wir bei unseren Analysen erhielten, liegen ungefähr in der Mitte zwischen den für beide Formeln berechneten; ebenso verhält es sich mit den von Schmidt publicirten Zahlen, während Paterno und Oglialoro im Allgemeinen mit Formel I gut übereinstimmende Werthe erhielten. — Will man andererseits die bisher vorliegenden Angaben über die Zusammensetzung der Acetyl- und Benzoyl-Derivate zur Entscheidung der Frage heranziehen, so finden sich in den Beobachtungen nach Schmidt in Vergleich mit denen von Paterno und Oglialoro so viel unaufgeklärte Widersprüche, dass eine Neubearbeitung dieser Derivate dringend geboten erschien. Wir sind dabei, im Gegensatz zu den genannten Autoren, niemals von dem Gemisch Pikrotoxin ausgegangen, welches bei der Acetylierung und Benzoylierung gleichzeitig die schwer von einander trennbaren Acylierungsproducte beider Bestandtheile ergibt, sondern stets von reinem Pikrotin, worin naturgemäss eine grössere Gewähr für die Einheitlichkeit der erhaltenen Producte liegt. Die hierbei erhaltenen Resultate schliessen die Formel $C_{25}H_{20}O_{12}$ definitiv aus, ebenso wie folgende

Molekulargewichtsbestimmungen:

M. Ber. für $C_{15}H_{12}O_7$ 310; für $C_{25}H_{20}O_{12}$ 522.

Gef.⁴⁾ 252, 282, 268, 276.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 7, 193; 11, 45. ²⁾ Ann. d. Chem. 222, 346.

³⁾ Monatsb. für Chem. 1, 99; Sitzungsbericht d. Akad. d. Wissensch. Wien 81, 83.

⁴⁾ In Eisessig.

Monobenzoylpikrotin, $C_{18}H_{17}O_7 \cdot C_7H_5O$. Man erwärmt ein Mol.-Gew. Pikrotin mit 4 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf $110-120^\circ$, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hat. Zu dem in der Kälte erstarrenden Reactionsproduct fügt man das fünffache Volum absoluten Alkohols. Die nach 24-stündigem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und bilden weisse Nadeln vom Schmp. 236° . Sie sind leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

$C_{18}H_{17}O_7 \cdot C_7H_5O$. Ber. C 63.77, H 5.81.
Gef. » 63.87, » 5.14.

Dieses Product ist offenbar mit dem von Paterno und Ogliaro¹⁾ beschriebenen Monobenzoylpikrotin identisch.

Dibenzoylpikrotin, $C_{18}H_{16}O_7 \cdot (C_7H_5O)_2$. Kochte man Pikrotin mit überschüssigem Benzoylchlorid nach der Angabe von E. Schmidt, so war ein einheitliches Product nicht zu isoliren; man erhielt vielmehr Gemische von wechselnder Zusammensetzung; die Bildung von Schmidt's Anhydrobenzoylpikrotin, $C_{15}H_{13}O_6 \cdot C_7H_5O$, konnte jedenfalls nicht constatirt werden, obwohl die Existenz desselben im Hinblick auf die bei der Acetylirung mit Acetylchlorid erhaltene Anhydroverbindung (s. weiter unten) durch aus wahrscheinlich ist. Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Pikrotin mit 3 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 190° bis zum Aufhören der Gasentwicklung, erwärmt dann die beim Erkalten erstarrende Masse mit absolutem Alkohol und krystallisirt den ungelösten Rückstand mehrfach aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um, so erhält man farblose Nadeln von Dibenzoylpikrotin. Schmp. $247-248^\circ$. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie beim Monobenzoylpikrotin.

$C_{18}H_{16}O_7 \cdot (C_7H_5O)_2$. Ber. C 67.18, H 5.02.
Gef. » 67.15, » 4.82.

Monoacetylpikrotin, $C_{15}H_{17}O_7 \cdot C_2H_3O$. Pikrotin wird mit der gleichen Menge geschmolzenen Natriumacetats und der fünf- bis acht-fachen Menge Essigsäureanhydrids gekocht, bis Alles in Lösung gegangen ist. Beim Eintragen der Lösung in Wasser oder Alkohol scheidet sich das Acetylderivat ab und wird aus Benzol, Eisessig, Alkohol oder Amylalkohol umkrystallisirt. In diesen Lösungsmitteln ist es schwer löslich, in Chloroform leicht löslich, in Wasser kaum löslich. Weisse, glänzende Tafeln vom Schmp. $244-245^\circ$.

$C_{15}H_{17}O_7 \cdot C_2H_3O$. Ber. C 57.95, H 5.68.
Gef. » 57.91, » 5.77.

Die Verseifung des Productes im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser bei $140-150^\circ$ ergab, dass thatsächlich nur eine Acetylgruppe eingetreten war.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 9, 58, 59.

²⁾ Ann. d. Chem. 222, 349-350.

$C_{15}H_{17}O_7 \cdot C_9H_5O$. Ber. C_9H_5O 13.2.

Gef. 10.0 (durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -norm.- NH_3).

Es scheint, dass dieser Körper identisch ist mit dem von P. und O. aus Pikrotoxin erhaltenen vom Schmp. 227°¹⁾, den diese Autoren für Diacetylpikrotoxinin ansahen. —

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Pikrotin geht die Lösung nur sehr langsam von Statten. Man lässt am besten Pikrotin mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid 24 Stunden in der Kälte stehen und kocht dann bis vollkommene Lösung eintritt. Man trägt in die erkaltete Flüssigkeit Alkohol ein, wobei sich krystallinische Körner abscheiden (a). Das Filtrat wird eingedampft und hinterlässt ein Oel, welches nach längerem Stehen unter Wasser fest wird (b).

Diacetylpikrotin (b), $C_{15}H_{16}O_7(C_2H_3O)_2 + 2H_2O$, ist das Hauptproduct der Reaction. Beim Umkrystallisiren aus Wasser scheidet es sich in Oeltröpfchen aus, welche zu Krystallnadeln erstarren. Schmp. 207–210°. Bei längerem Kochen mit Wasser tritt Verseifung ein. Die Krystalle sind leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Wasser.

$C_{15}H_{16}O_7(C_2H_3O)_2$. Ber. C 57.86, H 5.58.

Gef. 53.19, 5.48.

$C_{15}H_{16}O_7(C_2H_3O)_2 + 2H_2O$. Ber. H_2O 8.37. Gef. H_2O 8.39.

Der Körper ist wahrscheinlich identisch mit dem von P. und O.²⁾ auf die gleiche Weise dargestellten wasserfreien vom Schmp. 202°, welchen diese Autoren für das Monoacetylderivat halten.

Anhydrodiacetylpikrotin, $C_{15}H_{14}O_6(C_2H_3O)_2$ (a). Die oben erwähnten, zuerst ausfallenden, körnigen Krystalle werden aus absolutem Alkohol oder concentrirter Essigsäure umkrystallisirt. Schmp. über 300°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Amylalkohol und Chloroform, leicht löslich in siedendem Aceton und Eisessig.

$C_{15}H_{14}O_6(C_2H_3O)_2$. Ber. C 60.63, H 5.32.

Gef. 60.70, 5.53.

Die Bildung dieses Anhydroacetylproductes dürfte auf die wasserabspaltende Wirkung der nascirenden Salzsäure auf das Diacetylpikrotin zurückzuführen sein; ein Analogon hierzu bildet das von E. Schmidt (l. c.) beschriebene Anhydrobenzoylpikrotin und das weiter unten folgende Anhydronitropikrotin.

P. und O. haben offenbar diesen Körper bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Pikrotin ebenfalls erhalten, betrachteten ihn aber als das von ihnen früher beschriebene Polymere des Pikrotoxinins, das »Pikrotoxid«. Nach der oben festgestellten Formel ist das Anhydrodiacetylpikrotin isomer mit dem Diacetylpikrotoxinin, unterscheidet sich aber von diesem durch Schmelzpunkt, Krystallform und

¹⁾ Gazz. chim. ital. 9, 59 ff.; 11, 51.

²⁾ Gazz. chim. ital. 7, 193; 9, 57.

Löslichkeit. Immerhin wäre es möglich, dass ein Polymeres des Diacetylpikrotoxins vorläge, was weiterer Untersuchung vorbehalten bleibt. Es wäre dann zum ersten Mal ein Derivat des Pikrotins ($C_{15}H_{18}O_7$) durch Wasserentziehung in ein solches des Pikrotoxins ($C_{15}H_{16}O_6$) umgewandelt. Um diese Frage zu prüfen, haben wir zunächst versucht das Anhydrodiacetylpikrotin mit Wasser zu verseifen. Wir konnten jedoch trotz mehrfacher Modification der Versuchsbedingungen aus dem Verseifungsproduct keine charakterisierbare Substanz erhalten. Es schied sich stets ein leicht lösliches Harz aus, welches weiterer Reinigung unzugänglich war.

Von demselben Gesichtspunkte aus wurde versucht, Pikrotin durch vorsichtiges Erhitzen für sich oder mit Chlorzink oder durch die Einwirkung starker Salzsäure zu entwässern, d. h. in Pikrotoxinin überzuführen, jedoch ohne Erfolg. Wenn bei diesen Versuchen wirklich Pikrotoxinin entsteht, so wird es wahrscheinlich in Folge seiner leichten Zersetzbarkeit sofort weiter in harzähnliche Producte verwandelt. —

Bisher ist demnach eine Umwandlung von Pikrotin in Pikrotoxinin durch Wasserentziehung nicht zu realisiren. Möglicherweise sind die Beziehungen zwischen den beiden, jedenfalls verwandten Körpern complicirter, als die eines Hydrats zum Anhydrid. Hierauf würde die grosse Beständigkeit des Pikrotins im Vergleich zu der leichten Zersetzlichkeit des Pikrotoxins hindeuten. Pikrotin wird durch Alkalien nur sehr langsam verändert; nach dem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100° krystallisirt es unverändert wieder aus. Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung wirkt kaum ein, ebensowenig Kaliumbichromat in verdünnt-schwefelsaurer Lösung. Verdünnte Säuren sind beim Kochen ohne Wirkung u. s. w.

Anhydronitropikrotin, $C_{15}H_{15}O_6 \cdot NO_2$. Erwärmt man Pikrotin mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade und verdünnt, nachdem die Entwicklung der Stickstoffoxyde aufgehört hat, mit Wasser, so fällt das Nitroproduct krystallinisch aus; nach dem Waschen mit Wasser aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bildet es grosse, weisse, wohlausgebildete Krystalle vom Schmp. 260° .

$C_{15}H_{15}O_6 \cdot NO_2$. Ber. C 53.41, H 4.45, N 4.15.

Gef. » 53.47, » 4.33, » 4.38.

Wir betrachten diese Arbeit nur als eine vorbereitende und sind zunächst mit dem weiteren Studium der Constitution des Pikrotoxins beschäftigt.

Berlin N., November 1898.

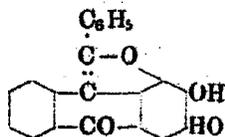
Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

497. C. Graebe: Ueber Benzoingelb.

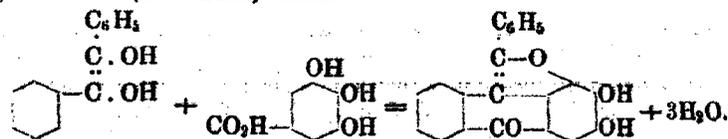
(Eingegangen am 26. November.)

Im Anschluss an seine Arbeiten über Ketonfarbstoffe hatte René Bohn schon 1890 die Beobachtung gemacht, dass durch Condensation von Benzoin mit Gallussäure ein gelber Beizenfarbstoff entsteht, welcher später den Namen Benzoingelb erhielt und auf welchen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ein Patent (23. April 1897) ertheilt wurde¹⁾. Trotz seiner guten Färbereigenschaften hat sich derselbe in die Technik nicht eingeführt, da seine Herstellungskosten zu hoch sind.

In wissenschaftlicher Beziehung erschien es interessant, die Zusammensetzung und Constitution dieses neuen Farbstoffs zu ermitteln, und habe ich, in Folge einer freundlichen Aufforderung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, der ich auch die nöthigen Präparate verdanke, diese Untersuchung übernommen. Aus den Analysen hat sich nun ergeben, dass das Benzoingelb aus einem Molekül Benzoin und einem Molekül Gallussäure unter Verlust von drei Molekülen Wasser entsteht. Die Zusammensetzung des Acetylderivats zeigt, dass es zwei Hydroxyle enthält, und sein Verhalten gegen Zinkstaub, dass es sich vom Anthracen herleitet. Diese Thatsachen haben mich zu der Ansicht geführt, dass dem Benzoingelb folgende Constitutionsformel zukomme:



Es enthält hiernach, ausser den drei Ringen des Anthrachinons, noch einen Furfuranring. Das Vorhandensein zweier benachbarter Hydroxyle entspricht dem Charakter eines Beizenfarbstoffs. Die Bildung aus Benzoin und Gallussäure unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure führt ungewollt zu obiger Formel und zwar am einfachsten, wenn man annimmt, dass bei der Condensation das Benzoin entsprechend der folgenden tautomeren Formel als zweiatomiger Alkohol (Stilbendiol) wirke.



Da die chromophore Gruppe, CO, nur einmal vorhanden ist, so bildet das Benzoingelb wie das Trioxybenzophenon gelbe Lacke.

¹⁾ D. R.-P. 95739; Auszug Chem. Centralblatt 1898, I, 870.

Zur Darstellung des Benzoingelbs wird, wie in dem citirten Patent angegeben ist, Benzoin in eine Auflösung von Gallussäure in Schwefelsäure von 66° B. bei einer Temperatur von 0–5° eingetragen und während 24 Stunden gerührt. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich der gebildete Farbstoff aus.

Das trockne Benzoingelb bildet ein gelbes Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist und sich am besten aus einem Gemenge von Alkohol und Essigsäure krystallisiren lässt. Man erhält gelbe Nadeln, welche sich nicht schmelzen und sublimiren lassen. Beim Erhitzen auf etwa 250° tritt Zersetzung unter Verkohlung und Sublimation von etwas Benzoesäure ein. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz.

In Natriumcarbonat löst sich Benzoingelb sehr schwierig mit gelber und in Aetznatron leicht mit rother Farbe. Der technische Farbstoff hinterlässt beim Verbrennen etwas Asche, von der er durch Krystallisation nur schwer vollständig zu trennen ist, wie dies bei der zur Analyse 1 benutzten Substanz der Fall war. Vollkommen aschenfrei wurde das Benzoingelb durch Regeneriren aus dem Acetylderivat erhalten (Analyse 2).

0.1528 g Sbst.: 0.4270 g CO₂, 0.0526 g H₂O.

0.1466 g Sbst.: 0.4180 g CO₂, 0.0520 g H₂O.

C₂₁H₁₀O₄. Ber. C 76.83, H 3.66.

Gef. » 76.21, 76.82, » 3.82, 3.90.

Das Acetylderivat, C₂₁H₁₀O₄(CH₃CO)₂, bildet, wie im Patent angegeben ist, Nadeln, welche bei 237° schmelzen. Es ist etwas heller gelb gefärbt als das Benzoingelb und auch in Alkohol und Essigsäure leichter löslich. Beim Kochen mit Aetznatron wird Benzoingelb regenerirt, doch letzteres dabei zum Theil weiter zersetzt. Man verwandelt es am einfachsten in Benzoingelb, wenn man es in kochendem Alkohol löst und dann einige Zeit mit etwas Ammoniak kocht.

Die Analyse zeigt, dass zwei Acetyle in demselben enthalten sind.

0.2208 g Sbst.: 0.5866 g CO₂, 0.0778 g H₂O.

0.1526 g Sbst.: 0.4086 g CO₂, 0.0536 g H₂O.

C₂₅H₁₆O₆. Ber. C 72.81, H 3.88.

Gef. » 72.70, 73.02, » 3.91, 3.90.

Von Salzen ist das Bleisalz am geeignetsten zur Analyse. Auf Zusatz einer Lösung von essigsaurem Blei zu in Alkohol gelöstem Benzoingelb wird ein rother Niederschlag erhalten, der in Alkohol und Wasser unlöslich ist. Das bei 150° getrocknete Salz gab Zahlen, welche zeigen, dass zwei Wasserstoffatome durch Blei ersetzt werden.

0.3348 g Sbst.: 0.1812 g SO₄Pb.

C₂₁H₁₀O₄Pb. Ber. Pb 38.72. Gef. Pb 38.05.

Benzoingelb liefert beim Glühen mit Zinkstaub als einziges festes Product Anthracen, welches bei einmaligem Krystallisiren bei 212° schmolz und bei nochmaliger Reinigung den corrigirten Schmelzpunkt 217°) zeigte. Alle Eigenschaften, wie Umwandlung in Anthrachinon und in das Pikrat, beweisen, dass reines Anthracen vorlag. Auch wurde das einmal krystallisirte Product analysirt, um zu ermitteln, ob nicht doch vielleicht ein sauerstoffhaltiger Körper beigemengt sei, was aber nicht der Fall ist.

Oxydation des Benzoingelbs mittels Salpetersäure. Erwärmt man den Farbstoff gelinde mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gewicht, so tritt sofort starke Reaction ein; es bildet sich anfangs eine dunkelbraune Substanz, die dann unter Entfärbung in Lösung geht. Nach dem Ausziehen mit Aether wurde ein Gemisch von annähernd gleichen Theilen Benzoesäure und Phtalsäure erhalten. Dieses Resultat bestätigt obige Annahme über die Constitution des Benzoingelbs. Die Oxydation verläuft wie beim Alizarin, welches bekanntlich durch Salpetersäure in Phtalsäure verwandelt wird. Auch beim Benzoingelb wird der die Hydroxyle enthaltende Kern zerstört, der sauerstofffreie Ring des Anthracens liefert die Phtalsäure und das aus dem Benzoin stammende Phenyl die Benzoesäure.

Beim Schmelzen des Benzoingelbs mit Aetznatron über 200° tritt Zersetzung ein. Bei 250° war nach einer halben Stunde aller Farbstoff verwandelt. Aus der Schmelze wurde neben etwas braungefärbter Substanz nur Benzoesäure erhalten.

Fügt man Brom zu in Chloroform suspendirtem Benzoingelb, so wird dieses sofort in eine intensiv rothgefärbte Substanz verwaandelt; Bromwasserstoff tritt hierbei nicht auf. Dass ein Additionsproduct entsteht, beweist auch die Analyse. Man kann diese rothe Verbindung daher als Dibromid des Benzoingelbs bezeichnen. Es wurden bei diesen Versuchen für ein Molekül des Farbstoffs etwas mehr, als zwei Atome Brom genommen und die Substanz ohne weitere Reinigung lufttrocken analysirt.

0.1986 g Sbst.: 0.3756 g CO_2 , 0.0412 g H_2O .

0.2548 g Sbst.: 0.1928 g Ag Br.

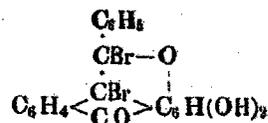
$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$. Ber. C 51.55, H 2.45, Br 32.75.

Gef. » 51.66, » 2.30, » 32.10.

In heissem Eisessig ist das Dibromid löslich und krystallisirt daraus unverändert. Alkohol bewirkt dagegen Zersetzung; die Lösung wird schmutzig-grünbraun. Alkalien lösen es mit rother Farbe. Es schmilzt unter Zersetzung bei $221-222^{\circ}$, nachdem vorher bei etwa 150° die Farbe gelbroth geworden ist.

) Der corrigirte Schmelzpunkt vollkommen reinen Anthracens liegt, wie Ann. d. Chem. 247, 264, angegeben ist, bei 217° .

Da viele Furfuranderivate, wie z. B. Cumaron, leicht Bromadditionsproducte bilden, so darf obiges Verhalten als weitere Stütze für die Constitutionsformel des Benzoingelbs angeführt werden. Das Dibromid des Benzoingelbs wäre demnach in folgender Weise zu formuliren:



Dass es intensiver gefärbt ist, als das Benzoingelb, hat wohl seinen Grund in dem höheren Molekulargewicht. Behandelt man das acetylrte Benzoingelb in gleicher Weise, d. h. bei gewöhnlicher Temperatur und in Chloroform, mit Brom, so bildet sich kein bromhaltiges Derivat.

Beim Erwärmen von Benzoingelb in alkoholischer Lösung mit freiem oder salzsaurem Hydroxylamin war keine Veränderung eingetreten. Als Acetylbenzoingelb, in Alkohol gelöst, mit freiem Hydroxylamin und bei einem anderen Versuch mit salzsaurem Hydroxylamin mehrere Stunden gekocht wurde, hatte sich gleichfalls kein stickstoffhaltiger Körper gebildet, dagegen war das Acetylderivat in Benzoingelb zurückverwandelt worden. Mit dem so erhaltenen Material ist obige Analyse (2) ausgeführt.

Eine sehr eigenthümliche Umwandlung erleidet das Benzoingelb beim Kochen mit Nitrobenzol. Anfangs löst sich der Farbstoff auf, dann beginnt die Ausscheidung feiner Nadeln von gelbbrauner Farbe. Der neue Körper unterscheidet sich auf das Charakteristischste vom Benzoingelb. Er ist in Alkalien unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe und äusserst intensiver rother Fluorescenz. Wegen dieser starken Fluorescenz ist die blaue Farbe nur bei Lösungen, die wenig des gelbbraunen Körpers enthalten, sichtbar, sonst erscheinen sie roth. In allen organischen Lösungsmitteln ist diese Verbindung fast unlöslich, nur Phenol löst sie beim Kochen etwas mit orangerother Farbe, aber kaum in der Kälte. Es war daher nicht möglich, eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung auszuführen.

Den Analysen nach, enthält obige Verbindung ein Molekül Wasser weniger als Benzoingelb. Sie ist nicht stickstoffhaltig.

1. 0.1710 g Sbst.: 0.5070 g CO_2 , 0.0546 g H_2O .

2. 0.1964 g Sbst.: 0.5816 g CO_2 , 0.0608 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 81.27, H 3.23.

Gef. » 80.86, 80.75, » 3.54, 3.46.

Vermuthlich ist aber das Molekül ein complicirteres, da der Körper so unlöslich ist. Er entsteht auch, aber weniger reichlich,

beim Kochen von Benzolgelb mit Naphtalin. Beim Glühen der Verbindung $C_{21}H_{10}O_3$ mit Zinkstaub wurde nichts erhalten.

Bei vorstehender Arbeit bin ich auf's Beste von meinem Assistenten Hrn. J. Buenzod unterstützt worden.

Genf, Universitätslaboratorium.

498. Oskar Blank und H. Finkenbeiner: Ueber eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd.

(Eingegangen am 29. November.)

Das früher zur Bestimmung von Formaldehyd allgemein übliche Verfahren, denselben mit Ammoniak zu titriren, liefert von mehreren in der Technik angewandten Methoden, die unter sich übereinstimmen, abweichende Resultate; bei 20—40-proc. Formaldehydlösung findet man nach der Ammoniakmethode etwa 1.5 pCt. weniger.

Ein neues Verfahren, welches auf der Oxydation von Formaldehyd mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure und dem Zurücktitriren der nicht verbrauchten Natronlauge beruht, giebt mit den erwähnten technischen Methoden genau übereinstimmende Zahlen. Die Bestimmung wird folgendermaassen ausgeführt:

3 g der zu prüfenden Formaldehydlösung (bei festem Formaldehyd 1 g) werden in einem Wäggläschen abgewogen und in 25 ccm (bei stärkerer als 45-procentiger Lösung 30 ccm) doppelt-normaler Natronlauge, welche sich in einem hohen Erlenmeyer-Kolben befindet, eingetragen. Gleich darauf werden allmählich (in etwa 3 Minuten) 50 ccm reines Wasserstoffsperoxyd¹⁾ von 2.5—3 pCt. durch einen Trichter (um Verspritzen zu verhindern) hinzugefügt. Nach 2 bis 3 Minuten langem Stehenlassen wird der Trichter mit Wasser²⁾ gut abgespült und die nicht verbrauchte Natronlauge mit doppelt-normaler Schwefelsäure zurücktitriert. Als Indicator wurde Lakmustinetur³⁾ angewandt. Bei Bestimmung verdünnterer als 30-procentiger Lösung muss man zur Vervollständigung der Reaction etwa 10 Minuten nach Zugabe des Wasserstoffsperoxyds stehen lassen.

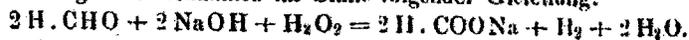
¹⁾ Das Wasserstoffsperoxyd ist auf Säuregehalt zu untersuchen und eventuell ein solcher in Rechnung zu ziehen.

²⁾ Bei genauen Bestimmungen ist darauf zu achten, dass das Wasser durch Auskochen vorher kohlenstofffrei gemacht wird.

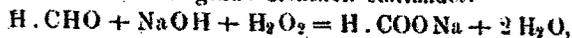
³⁾ Bei Herstellung der Lakmustinetur müssen die rothvioletten Farbstoffe durch Ausziehen mit Alkohol entfernt werden, da sonst der Umschlag nicht scharf ist.

Der Procentgehalt an Formaldehyd wird direct erhalten, indem man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge bei Anwendung von 3 g Formaldehyd mit 2, von 1 g festem Formaldehyd mit 6 multiplicirt.

Die Reaction verläuft unter ziemlich starker Selbsterwärmung und heftigem Aufschäumen im Sinne folgender Gleichung:



Ob die Reaction in dieser Richtung quantitativ vor sich geht oder ob daneben noch folgende Reaction stattfindet:



lassen wir dahin gestellt. Von dem Messen des Wasserstoffs wurde Abstand genommen in der Annahme, dass ein Theil des nascirenden Wasserstoffs von dem überschüssigen Wasserstoffsperoxyd verbraucht wird. Qualitativ aber wurde Wasserstoff mit Sicherheit nachgewiesen durch Brennbarkeit und die Explosionsfähigkeit des Gemisches mit Luft. Die gebildete Ameisensäure liess sich nach Entfernung des überschüssigen Wasserstoffsperoxyds mit Kaliumnitrit leicht in der üblichen Weise¹⁾ quantitativ bestimmen:

0.5 g Formaldehyd, 5 ccm Doppelt-normal-Natronlauge und 10 ccm Wasserstoffsperoxyd wurden nach etwa $\frac{1}{2}$ -ständigem Stehen titirt und mit 10 g Kaliumnitrit $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach Zufügung von 5 g Quecksilberchlorid wurde 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht²⁾. Gefunden:

- a) 3.1267 g HgCl entsprechend 39.8 pCt. CH_2O . Mit H_2O_2 : 39.7 pCt. CH_2O .
b) 3.4941 g HgCl entsprechend 44.5 pCt. CH_2O . Mit H_2O_2 : 44.5 pCt. CH_2O .

Nach anderen, in der Technik üblichen Methoden gefunden:

- a) 39.8 pCt. CH_2O ; b) 44.5 pCt. CH_2O .

Bei einigen anderen Aldehyden, Acetaldehyd, Paraldehyd und Benzaldehyd wurde die beschriebene Reaction ebenfalls versucht.

Acetaldehyd reagirte mit Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd beträchtlich langsamer als Formaldehyd. Nach etwa $\frac{1}{2}$ -ständigem Stehen war aber reichliche Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen. Ob die Reaction quantitativ verläuft, ist fraglich; jedenfalls erfordert dieselbe zur Vollendung mehrere Stunden. Bei Paraldehyd erfolgte die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds noch träger; selbst bei Zusatz einer Spur Ferrosalz³⁾ war zwar eine ziemlich regelmässige, aber äusserst schwache Gasentwicklung zu bemerken.

¹⁾ Portes, Ruysen, Pres. Zeitschr. f. anal. Chemie 16, 250. Seala, Gazzetta chim. ital. 20, 394.

²⁾ Ein Controlversuch mit Kaliumnitrit und Quecksilberchlorid ergab, dass die beiden Substanzen unter den angegebenen Bedingungen nicht mit einander in Reaction treten; erst nach viel längerem Stehen ist eine äusserst schwache Trübung der Lösung zu bemerken.

³⁾ Fenton, Chem. News 70, 45; Centralbl. 1894, II, 416; 1898, II, 1011.

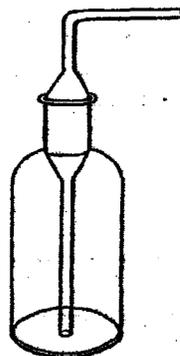
Etwas rascher als Paraldehyd reagirte Benzaldehyd, namentlich bei Gegenwart einer Spur Ferrosulfat, wobei ziemlich beträchtliches Aufschäumen stattfand. Zur Vervollständigung scheint indess die Reaction ebenfalls längerer Zeit zu bedürfen. Auch Zusatz von Methylalkohol, welcher von Wasserstoffsperoxyd unter den angegebenen Bedingungen garnicht angegriffen wird und bis zur vollständigen Lösung der Aldehyde zugesetzt wurde, beschleunigte die Reaction nicht wesentlich.

Chemische Fabrik von Hugo Blank, Hoherlehme, Station Zeuthen (Mark).

499. C. Graebe: Ueber Arbeiten mit Schwefelwasserstoff.

(Eingegangen am 26. November.)

Laboratorien, in denen viel mit Schwefelwasserstoff gearbeitet wird und in denen das Einleiten in verschliessbare Flaschen nicht eingeführt ist, leiste ich vielleicht einen Dienst durch Beschreibung einer sehr einfachen Vorrichtung, welche sich in meinem Laboratorium bewährt hat. Schon seit vielen Jahren halte ich darauf, dass das Ausfällen mit Schwefelwasserstoff nur in geschlossenen Apparaten vorgenommen wird, wozu ich früher Drechsel'sche Waschflaschen benutzt hatte. Zweckmässiger sind aber solche, welche folgender Zeichnung entsprechen, da sie billiger herzustellen sind und vor Allem bei denselben das Schliessen weniger leicht vergessen wird. Man wählt sie so gross, dass sie höchstens zu zwei Drittel gefüllt werden. In der qualitativen Analyse werden in meinem Laboratorium meist Fläschchen von 40–50 ccm Inhalt benutzt. Man verbindet dieselben mit einem constanten Schwefelwasserstoffapparat, hebt dann einige Augenblicke die als Stopfen dienende Einleitungs-röhre in die Höhe, um die über der Flüssigkeit befindliche Luft durch Schwefelwasserstoff zu ersetzen und schliesst dann sofort. In dem Maasse, als das Gas absorbirt oder verbraucht wird, strömt es nach, ohne dass etwas in die Luft entweichen kann. Durch Schütteln wird das Ausfällen ausserordentlich beschleunigt und bei qualitativen Analysen in kürzester Zeit vollendet. Will man warm einleiten, so setzt man die Entwicklungsröhre erst nach dem Unterbrechen des Erhitzens ein. Beim Wegnehmen der Flasche hebt man den Stöpsel zum Ausgleich des Drucks etwas in die Höhe. Will man grössere Flaschen vor dem Filtriren längere Zeit in einem Orte



stehen lassen, an dem die Flüssigkeit wärmer werden kann, so ist es gut die Einleitungsröhre zu verschliessen, damit nichts aus der Flasche herausfliesst. Bei den kleinen Flaschen für qualitative Analyse ist dies wegen des verhältnissmässig grossen Raums in dem hohlen Stopfen jedoch unnöthig. Bei grösseren Flaschen könnte man auch wie bei den Medicinaltröpfgläsern oben eine seitliche Oeffnung zum beliebigen Oeffnen und Schliessen durch Drehen der Röhre anbringen. Für quantitative Bestimmungen wählt man zweckmässig Flaschen von der Form der Erlenmeyer'schen Kolben. Sowohl bei qualitativen wie quantitativen Analysen lasse ich ganz aus Glas bestehende Apparate benutzen. Bei grösseren Operationen und Darstellungen, wie z. B. bei derjenigen von Jodwasserstoff, verwenden wir Flaschen und Kolben von beliebiger Form mit einmal durchbohrten Stopfen und Einleitungsröhre. Dieses Verfahren hat beim Arbeiten mit grösseren Mengen auch den Vortheil, dass man das Einleiten über Nacht ohne Verlust an Schwefelwasserstoff fortsetzen kann.

Seitdem ich die Anwendung verschliessbarer Gefässe in meinem Laboratorium streng durchgeführt habe, werden wir nicht mehr von Schwefelwasserstoffgeruch belästigt, und es wird eine ausserordentlich grosse Ersparniss an Schwefeleisen und Säure erzielt. Die Entwicklungsapparate brauchen daher nicht mehr so oft wie früher gefüllt zu werden.

500. Joh. Pinnow. Nitirungen mit salpetriger Säure.

(Aus dem technologischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.)

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 25. Juli.]

(Eingegangen am 28. November.)

An einer Reihe von Beispielen ¹⁾ ist nachgewiesen worden, dass die Nitirung *p*-substituierter Dialkylaniline mittels salpetriger Säure in *o*-Stellung zur Dialkylamidogruppe erfolgt. In Widerspruch hiermit steht die Angabe von Ed. Koch (diese Berichte 20, 2459), dass

¹⁾ Diese Berichte 27, 605, 3163; 28, 3043; 30, 2858. Von den Seitens R. Stoermer (diese Berichte 31, 2524) für diese Regelmässigkeit citirten Beispielen kommt ausser den meinerseits erwähnten Arbeiten nur die Mittheilung von W. Michler und H. Pattinson in Betracht (diese Berichte 17, 118), welche der Färbungen gedenken, die mit Oxydationsmitteln (z. B. Eisenchlorid und Salzsäure) das Reductionsproduct des Dinitrotetramethylbenzidins giebt, ohne jedoch solche als Phenazinreaction zu bezeichnen und auf die Stellung der Nitrogruppen zu verweisen. Ebenso wenig geben L. Rügheimer und R. Hoffmann (diese Berichte 18, 2982), welche Dichlor-*p*-

p-Chlordimethylanilin (mit salpetriger Säure *m*-Nitro-*p*-chlordimethylanilin giebt. Denn das Reductionsproduct desselben zeigte ausgeprägt die Reactionen der *m*-Diamine. Welche Reactionen er ausgeführt, giebt Koch nicht an, vermuthlich die Farbstoffbildung mit Diazochlorid oder salpetriger Säure. Denn diese geben nach P. Griess¹⁾ nur mit *m*-Diamidderivaten des Benzols Azofarbstoffe, während mit *o*-Diaminen Azimidokörper erhalten werden, wobei aus Diazochloriden nicht-diazotirte Base zurückgebildet wird. Nun hatte sich aber gezeigt, dass *m*-Amidodimethyl-*p*-toluidin ($\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N} = 1. 3. 4$) gleichfalls mit salpetriger Säure oder Diazochlorid einen Azofarbstoff liefert²⁾ und neuerdings ist festgestellt worden³⁾, dass Diazochlorid in *p*-Stellung zur Amidogruppe eingreift. Die Bildung eines Azofarbstoffes war also kein ausschliessender Beweis mehr für die *m*-Stellung zweier Amidogruppen. Vielmehr musste man annehmen, dass entsprechend

tolucarbostyrl dinitrirt haben, die Stellung der Gruppen an. Endlich ist nicht ersichtlich, an welcher Stelle salpetrige Säure in das *p*-Trimethylphenylendiamin (C. Wurster und E. Schobig, diese Berichte 12, 1811) die Nitrogruppe eingeführt haben soll; das Verhalten des durch Reduction des Nitrokörpers gewonnenen Trimethyltriamidobenzols zu Essigsäureanhydrid (Einführung zweier Acetylgruppen) schliesst nach A. Bistrzycki und F. Ulfers (diese Berichte 23, 1877) *o*-Stellung zweier Amidogruppen nicht aus, desgleichen die mit salpetriger Säure bewirkte oxydative Färbung in essigsaurer Lösung; Schlüsse haben die Autoren selber aus diesen Reactionen nicht gezogen. Ein Beispiel, nach welchem in *m*-Stellung zur Amidogruppe Nitrirung mittels salpetriger Säure erfolgt, ist seither nicht bekannt. Denn der Koch'sche Fall ist durch vorliegende Arbeit erledigt. Die Angaben von Wurster und Sandtner (diese Berichte 12, 1804) sind durch die Abhandlungen (diese Berichte 27, 606 und 29, 1054) widerlegt, in welchen dargethan wurde, dass dem Diamidodimethylanilin, entstanden durch Reduction des Nitrodimethylamidophenylloxaminsäureäthylesters, die Formel $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ 1. 3. 4 zukommt.

R. Stoermer stellt auch die Behauptung auf, dass bisweilen die Nitrogruppe in *p*-Stellung, wenn diese frei, von salpetriger Säure in tertiäre Anilino eingeführt wird. Das einzige stichhaltige der von ihm angezogenen Beispiele ist aber die Bildung des Nitrodimethylanisidins nach Grimaux und Lefevre (Compt. rend. 112, 727). Für die Nitrogruppe in α -Phenyl-N-2-dimethylbenzimidazolmethylhydroxyd giebt Häbner (Ann. d. Chem. 210, 371) keine Stellung an, lässt sogar unentschieden, welcher Benzolkern angegriffen wird. Auch kann man Amidine und acidylirte Monoalkylaniline nicht Dialkylanilinen an die Seite stellen. Denn α -Phenylbenzimidazol und Methyl-*p*-acetoluid werden gemäss besonderen Versuchen von Natriumnitrit und Salzsäure nicht verändert. Endlich äussert sich auch St. v. Niementowski (diese Berichte 20, 1890) nicht über die Constitution des Nitrotetramethyltoluylendiamins.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2195.

²⁾ Diese Berichte 28, 3043.

³⁾ Diese Berichte 31, 3514.

früheren Beobachtungen salpetrige Säure die Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Dialkylamidogruppe des *p*-Chlordimethylanilins eingeführt habe und die abweichende Behauptung Ed. Koch's ihre Erklärung finde in der damaligen Art, *o*-, *m*- und *p*-Diamine durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure zu unterscheiden. Der Versuch hat diese Ansicht bestätigt. Das durch Reduction des Nitrokörpers gewonnene Amidochlordimethylanilin giebt die Phenazinreaction mit Eisenchlorid, beim Ueberhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht *N*- α -Dimethyl-2-chlorbenzimidazol; dazu kommt die Reduction eines kleineren Theiles Nitrochlordimethylanilin zu *N*-Methyl-2-chlorbenzimidazol. Endlich wird durch Nitrirung in concentrirt schwefelsaurer Lösung (1 Base in 10 Schwefelsäure), welches Verfahren bei besetzter *p*-Stellung zu *m*-Nitrodialkylanilinen gemeinhin führt, ein Isomeres erhalten.

Das Nitro-*p*-chlordimethylanilin wurde nach den Angaben von Ed. Koch durch Einwirkung von Natriumnitrit auf *p*-Chlordimethylanilin in salzsaurer Lösung dargestellt und zeigte die angegebenen Eigenschaften; der Schmelzpunkt wurde nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Methylalkohol zu 57—57.5° (Koch 56°) gefunden. Besser ist die Ausbeute beim Arbeiten in schwefelsaurer Lösung; 6 g *p*-Chlordimethylanilin, 10 ccm concentrirte Schwefelsäure, 150 ccm Wasser, 8.7 g Natriumnitrit gaben 5.3 g einmal umkrystallisirtes Nitrochlordimethylanilin. Reducirt wird mit Zinn und Salzsäure bei nicht zu hoher Temperatur und das Basengemenge unter den bei Diaminen gebräuchlichen Cautelen isolirt. Nach mehrfachem Fractioniren erhält man das *p*-Chlor-*o*-amidodimethylanilin als eine farblose Flüssigkeit von der Siedetemperatur 266.5—267.5° (unc. wie die übrigen Thermometerangaben) bei 751 mm Druck. Die Base färbt sich nur langsam dunkler unter Oxydation. Bei gesteigertem Eisenchloridzusatz geht die Färbung durch Braun und Braunviolet in Kirschroth über. In Salzsäure gelöst und unter guter Kühlung mit Natriumnitrit versetzt, bildet sie einen gelbbraunen Azofarbstoff.

0.1713 g Sbst.: 0.3564 g CO₂, 0.1028 g H₂O.

0.1717 g Sbst.: 26 ccm N (23°, 756.5 mm).

0.2623 g Sbst.: 0.1793 g AgCl.

C₈H₁₁N₂Cl. Ber. C 56.30, H 6.45, N 16.42, Cl 20.83.

Gef. » 56.74, » 6.67, » 16.40, » 20.65.

Das Pikrat, in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, besteht aus hellgelben, langen, sechseckigen Blättchen vom Schmp. 190—191°, die sich leicht in heissem Aceton, Eisessig, Essigester, mässig in den kalten Solventien und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol lösen. Erhitzt man sehr langsam bei der Schmelzpunktsbestimmung, so tritt vorher Bräunung ein, er wird auch der Schmelzpunkt herabgedrückt. Während längeren Lagerns zersetzt

sich die Verbindung; der Schmelzpunkt eines 4 Monate alten Präparates lag 3° niedriger.

0.2240 g Stbst.: 0.3503 g CO₂, 0.0722 g H₂O.
 C₈H₁₁N₂Cl, C₈H₁₁N₂O₇. Ber. C 42.05, H 3.50.
 Gef. » 42.64, » 3.58.

Zweistündiges Erhitzen des Amidochloridmethylanilins mit der zwei und einhalbfachen Menge Essigsäureanhydrid im Einschlussrohr auf 145 bis 160° führt zum *N*- α -Dimethyl-2-chlorbenzimidazol. Zu dessen Isolirung fällt man unter Köhlen mit Ammoniak, saugt ab, wäscht mit schwach ammoniakalischem Wasser aus, trocknet und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff um: kleine, dicke, weisse Prismen vom Schmp. 130—131°, die sich sehr leicht lösen in Aceton, Alkohol, Chloroform, Essigester und heissem Aether, leicht auch in heissem Benzol, mässig in den letzten kalten Solventien und heissem Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff; aus Benzol-Ligroin krystallisiren lange, feine Nadeln aus. Der Körper zeigt den süslichen Geruch der Benzimidazole, giebt ein in concentrirter Salzsäure nur mässig lösliches Chlorhydrat, das in feinen Nadeln krystallisirt, und ein in kalter, verdünnter Säure sehr schwer lösliches, gleichfalls in langen Nadeln krystallisirendes Quecksilberdoppelsalz vom Schmp. 277—278°.

0.2238 g Stbst.: 0.4890 g CO₂, 0.1030 g H₂O.
 C₈H₉N₂Cl. Ber. C 59.83, H 4.99.
 Gef. » 59.55, » 5.11.

N-Methyl-2-chlorbenzimidazolchlorhydrat-Quecksilberchlorid. Die über 270° siedende Fraction vom Reductionsproducte des *o*-Nitro-*p*-chloridmethylanilins wird in Salzsäure gelöst, mit Quecksilberchlorid im Ueberschuss gefällt und das Doppelsalz aus salzsäurehaltigem Alkohol (1 Vol. officineller Salzsäure und 9 Vol. Alkohol), dann aus 10-procentiger Salzsäure unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt: Nadeln vom Schmp. 243—244°, die sich schwer in kalter Salzsäure lösen.

0.2118 g Stbst.: 0.0738 g HgS.
 2C₈H₇N₂Cl, 2HCl, HgCl₂. Ber. Hg 29.54. Gef. 30.04.

Wie in ähnlichen Fällen früher beobachtet¹⁾, ist auch hier bei der Reduction eines *o*-Nitrodimethylanilinderivates ein Benzimidazol entstanden.

Da die Nitrirung des Dimethyl-*p*-toluidins in verdünnt schwefelschwefelsaurer Lösung mit verdünnter Salpetersäure zunächst einen Mononitrokörper liefert — zu seiner Isolirung ist, sobald die Ausscheidung der dinitrirten Substanz beginnt, zu verdünnen, filtriren und mit Soda zu fällen —, mochte in analoger Weise das *o*-Nitro-*p*-chlor-

¹⁾ Diese Berichte 30, 3122.

dimethylanilin sich in besserer Ausbeute und bequemer gewinnen lassen, als mittels salpetriger Säure. Der Versuch führte jedoch gleich zum Dinitro-*p*-chlordimethylanilin, in welchem vermuthlich die beiden Nitrogruppen der Dimethylamidogruppe benachbart sind; nebenherentsteht jedoch etwas *o*-Nitro-*p*-chlordimethylanilin, durch Schmelzpunkt und Krystallform charakterisirt. 2.5 g *p*-Chlordimethylanilin wurden in 14 ccm Schwefelsäure (1 Vol. Säure, 3 Vol. Wasser) gelöst, mit 12 ccm Wasser und bei 12.5° mit 42 ccm Salpetersäure von 30 pCt. versetzt. Erst am folgenden Tage hatten sich rothe Krusten ausgeschieden, die aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt wurden: gelbrothe, schräg abgeschnittene, häufig an einander gelagerte Prismen vom Schmp. 111—112°, die sich spielend in Aceton, Benzol, Chloroform, heissem Eisessig und Essigester, ziemlich leicht auch in den letzteren kalten Solventien, mässig in Aether und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und heissem Ligroin lösen; rohe Salzsäure löst den Körper nicht. Ausbeute 1.45 g.

0.2319 g Sbst.: 0.3329 g CO₂, 0.0715 g H₂O.

0.2423 g Sbst.: 37.5 ccm N (20.5°, 755.8 mm).

C₈H₈ClN₂O₄. Ber. C 39.10, H 3.26, N 17.18.

Gef. » 39.15, » 3.43, » 17.55.

Zur Darstellung des

m-Nitro-*p*-chlordimethylanilins

wird *p*-Chlordimethylanilin (2.5 g) in concentrirter Schwefelsäure (14 ccm) gelöst und 1.6 g Salpetersäure von 1.4 spec. Gew., die mit 2.2 ccm concentrirter Schwefelsäure verdünnt ist, unter Kühlung mit Eis und Kochsalz zugegeben. Man verdünnt mit Wasser, fällt mit Soda, saugt ab, wäscht und krystallisirt aus Methylalkohol um: Feine, lange, hochgelbe Nadeln vom Schmp. 81.5—82.5°, die in den meisten organischen Solventien, zumal heissen, sich spielend lösen, mässig in kalten Alkoholen und Ligroin; officinelle Salzsäure löst den Körper farblos. Die Stellung der Nitrogruppe folgt aus der in analog dargestellten Präparaten bezw. aus der — oben bewiesenen — in seinem Isomeren.

0.1894 g Sbst.: 0.3358 g CO₂, 0.0811 g H₂O.

0.1950 g Sbst.: 24.4 ccm N (18°, 747.3 mm.)

C₈H₇N₂ClO₂. Ber. C 47.88, H 4.49, N 13.96.

Gef. » 48.35, » 4.76, » 14.20.

Während 4 Monate langen Lagerns im geschlossenen Gefässe muss sich der Körper etwas zersetzt haben; das Aussehen war unverändert geblieben, der Schmelzpunkt aber um 2° gefallen.

Den Nitrirungen *p*-substituirtter Dialkylaniline mit salpetriger Säure ist auch die Umlagerung des *p*-Tolylmethylnitrosamins in

m-Nitro-*p*-methyltoluidin ($\text{OH}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{N} = 1, 3, 4$.) an die Seite zu stellen ¹⁾, womit sich die Stoermer'schen Speculationen ²⁾ erledigen dürften.

Salpetrige Säure scheint dann nicht nitirend zu wirken, wenn die eine *o*-Stellung zur Dimethylamidogruppe besetzt ist. Nimmt auch das Ausbleiben der Reaction beim *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidin nicht Wunder, so ist es doch auffällig, dass *α*-*m*-Dimethylkylidin nur etwas Nitrosamin giebt, im Uebrigen die reine unveränderte Base zurück-erhalten wird. *α*-Diacetyldiamidodimethylanilin reagirt gleichfalls nicht mit salpetriger Säure bei niedriger Temperatur; steigt diese jedoch auf 15 bis 20°, so scheiden sich rothbraune Schmierer aus. Diese beiden Substanzen liessen sich auch nicht in verdünnt schwefelsaurer Lösung mit verdünnter Salpetersäure nitriren, ebenso wenig Tetramethyl-*o*-phenylendiamin, bei welchem sogar bei 25° die Reaction versagte.

501. C. Haessermann und Eugen Bauer: Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Amine.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. November.)

Das Verhalten der rein aromatischen tertiären Amine gegen salpetrige Säure ist bislang noch nicht Gegenstand des Studiums gewesen, während Angaben über die Einwirkung dieser Säure auf fett-aromatische tertiäre Amine in grösserer Anzahl vorliegen ³⁾. Wenn gleich von vornherein anzunehmen war, dass sich beide Gruppen von Verbindungen gleichartig gegen das genannte Agens verhalten würden, so haben wir doch geglaubt, einige Versuche in dieser Richtung anstellen zu sollen, zumal da unsere Kenntniss der tertiären aromatischen Amine noch zahlreiche Lücken aufweisen.

Im Nachstehenden theilen wir zunächst die bei der Untersuchung einzelner Monamine erhaltenen Resultate mit und behalten uns vor, über weitere Monamine sowie über die Diamine später zu berichten.

Triphenylamin und salpetrige Säure.

Versetzt man eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Triphenylamin in der zwanzigfachen Menge Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur mit einer concentrirten Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag ab, welcher

¹⁾ Diese Berichte 30, 842.

²⁾ Diese Berichte 31, 2527.

³⁾ Die diesbezügliche Literatur ist kürzlich von E. Stroemer in diesen Berichten (31, 2524) zusammengestellt worden.

im Wesentlichen aus dem bereits von R. Herz ¹⁾ aus Triphenylamin und Salpetersäure erhaltenen Mononitrotriphenylamin vom Schmp. 140° besteht. Derselbe Körper bildet sich neben kleineren Mengen höher schmelzender Producte, wenn man aus Salpetersäure ($d = 1.33$) und arseniger Säure entwickelte salpetrige Säure in eine verdünnte, kalt gehaltene Lösung von Triphenylamin in absolutem Alkohol einleitet.

Diphenyl-*o*-toluidin und salpetrige Säure.

Behufs Herstellung des bis jetzt noch nicht beschriebenen Diphenyl-*o*-toluidins verfahren wir in folgender Weise:

In eine im Wasserstoffstrom auf 240–245° erhitze Lösung von 1 Theil Kalium in 15 Theilen Diphenylamin wurden allmählich 3.5 Theile *o*-Chlortoluol fließen gelassen, worauf man die Temperatur der Mischung unter öfterem Umschütteln noch 2–3 Stunden lang auf der angegebenen Höhe hielt.

Dann liess man erkalten, nahm die Masse in absolutem Aether auf, filtrirte von dem Unlöslichen ab und verjagte das Lösungsmittel auf dem Wasserbad. Von dem hierbei verbliebenen Rückstand wurde ca. die Hälfte des Gewichts im Vacuum abdestillirt, um das unangegriffene Chlortoluol und den grössten Theil des Diphenylamins abzuscheiden, während der Rest des Diphenylamins aus dem Destillationsrückstand dadurch entfernt wurde, dass man diesen in Petroläther ($d = 0.65$) löste und in die filtrirte Lösung Salzsäuregas einleitete.

Nachdem dann die vom salzsauren Diphenylamin getrennte Flüssigkeit durch Stehenlassen über feuchtem Natronhydrat im Exsiccator entsäuert worden war, wurde das Petrolbenzin auf dem Wasserbad abdestillirt und der Rückstand der Vacuumdestillation unterworfen, wobei nach Beseitigung des Vorlaufs bei 275° und unter einem Druck von 60 mm Quecksilbersäule ein schwach gelbliches, sehr dickflüssiges Oel überging, dessen Menge ungefähr derjenigen des verarbeiteten Chlortoluols gleich war.

Aus diesem Oel begannen sich nach mehrwöchentlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur kleine Krystalle abzuscheiden, welche sehr langsam wuchsen. Nach mehreren Monaten hatte sich das Oel in eine halbfeste Masse umgewandelt, welche durch sehr starkes Pressen zwischen Filtrirpapier möglichst von dem anhängenden Oel befreit wurde²⁾.

Die heisse, absolut-alkoholische Lösung des Pressrückstands lieferte beim langsamen Erkalten Krystalle, welche durch wiederholtes Unkrystallisiren gereinigt wurden³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2537.

²⁾ Es muss dahin gestellt bleiben, ob dieses Oel bei noch längerem Stehen gleichfalls erstarrt sein würde.

³⁾ Die Ausbeute an reinem Product betrug nicht ganz 20 pCt. der Theorie.

0.4336 g Sbst.: 1.3971 g CO₂, 0.2680 g H₂O.

0.2325 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 742 mm).

C₁₉H₁₇N. Ber. C 88.0, H 6.6, N 5.4.

Gef. » 87.8, » 6.86, » 5.57.

Das Diphenyl-*o*-toluidin bildet weisse, glänzende, licht- und luftbeständige Nadeln, welche bei 69–70° schmelzen und sich ausser in den bereits genannten Lösungsmitteln auch sehr leicht in Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer dagegen in Eisessig lösen.

Fügt man zu der Lösung von 1 Mol.-Gew. Diphenyl-*o*-toluidin in der 15-fachen Menge Eisessig etwas mehr als 1 Mol.-Gew. in wenig Wasser gelöstes Natriumnitrit, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, aus welchem sich durch oft wiederholtes Umkrystallisiren (aus Alkohol) goldglänzende Nadelchen vom Schmp. 164–165° erhalten lassen.

0.210 g Sbst.: 17.0 ccm N (14.5°, 747 mm).

C₁₉H₁₆N₂O₂. Ber. N 9.21. Gef. N 9.32.

Es hatte sich auch in diesem Fall eine Mononitroverbindung gebildet, neben welcher jedoch auch kleine Mengen höher schmelzender Producte entstanden waren.

Durch Zugeben von Salpetersäure zu der Lösung des Amins in Eisessig konnte die Mononitroverbindung nicht erhalten werden. Löst man das Diphenyl-*o*-toluidin in ca. 90-procentiger Schwefelsäure und giebt zu dieser Lösung eine Spur eines Nitrats, so tritt eine intensive Blaufärbung ein. Trotzdem das Diphenyl-*o*-toluidin viel empfindlicher gegen Salpetersäure als das Diphenylamin ist, kann doch diese Reaction nicht ohne Weiteres zum Nachweis der Salpetersäure benutzt werden, weil Nitrite, Chlorate, Chromate, Eisenchlorid etc. eine ähnliche Erscheinung hervorrufen.

Stuttgart, Technische Hochschule.

502. Ferd. Tiemann: Ueber die Umwandlung von Geraniol in Methylheptenol.

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

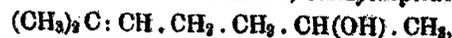
(Eingegangen am 30. November.)

Im Jahre 1893 haben F. W. Semmler und ich¹⁾ nachgewiesen, dass bei der Verseifung von Geraniumsäurenitril mit alkoholischer Kalilauge zu Geraniumsäure als Nebenproduct in nicht unbeträchtlicher Menge Methylheptenon entsteht, welchem, wie F. W. Semmler und ich²⁾ später auf analytischem Wege gezeigt haben, die Formel (CH₃)₂C : CH . CH₂ . CH₂ . CO . CH₃ zukommt. In der zuerst citirten Mittheilung ist gleichzeitig festgestellt, dass Methylheptenon unter

¹⁾ Diese Berichte 26, 2720.

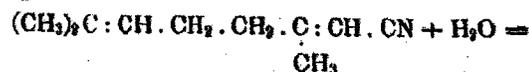
²⁾ Diese Berichte 28, 2128.

der Einwirkung concentrirter, alkoholischer Kalilauge zum Theil in den entsprechenden secundären Alkohol, Methylheptenol:



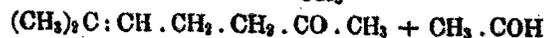
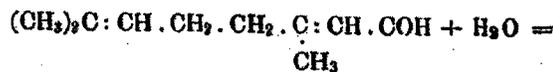
übergeht.

Der soeben erwähnte Zerfall des Geraniumsäurenitrils wird durch die Gleichung:



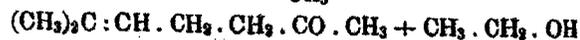
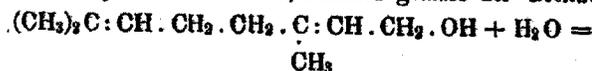
zum Ausdruck gebracht. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass das bei dieser Reaction gebildete Acetonitril unter den angeführten Versuchsbedingungen in Essigsäure übergeht.

Vor Kurzem hat A. Verley¹⁾ dargethan, dass Citral bei längerem Kochen mit verdünnter Sodalösung in analoger Weise, nämlich nach der Gleichung:



in Methylheptenon und Acetaldehyd gespalten wird.

Es ist daher von besonderem Interesse, dass Geraniol unter der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge bei höherer Temperatur (150°) wiederum in entsprechender Weise, nämlich gemäss der Gleichung:



zerfällt. Allerdings tritt unter den soeben angegebenen Versuchsbedingungen nicht Methylheptenon, sondern der correspondirende secundäre Alkohol, Methylheptenol, als Endproduct der erfolgenden Reactionen auf. Diese Thatsache ist leicht verständlich, seitdem Tiemann und Semmler²⁾ die gleichzeitige Bildung von Methylheptenon und Methylheptenol bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Geraniumsäurenitril festgestellt haben.

Vor einigen Monaten hat Ph. Barbier³⁾ berichtet, dass Geraniol, welches der genannte Forscher noch immer als Lemonol bezeichnet, einen von ihm Dimethylheptenol genannten Alkohol liefert, wenn man in einem Autoclaven 200 g Geraniol und 100 g in möglichst wenig Alkohol gelösten Kaliumhydrats während 8 Stunden auf 150° erhitzt. Der betreffende Alkohol soll tertiär und nach der Formel $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ zusammengesetzt sein. Er siedet unter 10 mm Druck

¹⁾ Bull. soc. chim. (1897) 17, 175.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Compt. rend. 126, 1423.

bei 79°, hat einen an Methylheptenon erinnernden Geruch — weil ihm noch kleine Mengen von Methylheptenon beigemischt sind —, giebt einen unter 11 mm Druck bei 84–86° siedenden Essigsäureester und liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Methylheptenon, $[\text{CH}_3]_4\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$, sowie Aceton und Lävulinsäure, die bekannten Abbauprodukte des natürlichen Methylheptenons.

Unter der Einwirkung von fünfzigprocentiger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur geht der Alkohol in ein unter Atmosphärendruck bei 132–133° siedendes, neutrales, mentholartig riechendes Oxyd über.

Ph. Barbier hat nicht erkannt, dass der von ihm erhaltene Körper das seit längerer Zeit bekannte Methylheptenol ist, welches aus dem nach der oben angegebenen Gleichung zuerst gebildeten Methylheptenon unter der Einwirkung starker alkoholischer Kalilauge entstanden ist und welches O. Wallach¹⁾ zuerst durch Reduction von dem aus Cineolsäureanhydrid dargestellten Methylheptenon mit Alkohol und Natrium gewonnen hat. Als besonders charakteristisch für das obige Methylheptenol, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, führt O. Wallach mit Recht den unter der Einwirkung von Schwefelsäure leicht erfolgenden Uebergang dieses Ketons in das isomere, nach Pfefferminz riechende Oxyd an, welches nach O. Wallach unter Atmosphärendruck bei 127–129°, nach Barbier's vorstehender Angabe bei 132–133° siedet.

In den Berichten von Schimmel & Co. vom October 1898 ist bereits darauf hingewiesen, dass der angeblich neue tertiäre Alkohol Barbier's voraussichtlich der dem natürlichen Methylheptenon entsprechende, bekannte, secundäre Alkohol, Methylheptenol, ist.

Ich habe die bezüglichen Versuche von Ph. Barbier wiederholt und festgestellt, dass die soeben erwähnte Voraussetzung zutrifft.

Das durch Einwirkung starker alkoholischer Kalilauge auf Geraniol bei achtstündiger Digestion im Autoclaven erhaltene Methylheptenol hat bei der Analyse die folgenden Zahlen gegeben:

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 75.00, H 12.50.

Gef. » 74.98, » 12.33.

Bei dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wurde daraus das charakteristisch nach Pfefferminz riechende, niedriger siedende, isomere Oxyd gebildet.

Das Methylheptenol ging unter 15 mm Druck bei 83–86° über und siedete unter Atmosphärendruck bei 175–176°.

Ich stelle hierunter einige andere physikalische Eigenschaften des neuerdings dargestellten Methylheptenols den von O. Wallach, sowie von F. W. Semmler und mir früher beobachteten physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung gegenüber:

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 171.

Methyl-2-hepten-2-ol-6, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$.

	(aus Geraniol)	(von Wallach dargestellt)	(von Tiemann und Semmler dargestellt)
Volungewicht	0.8531 bei 22°	0.85	0.8545 bei 20°
Brechungsindex n_D	1.4503	1.4489	1.4505
Molekularrefraction Gef.	40.34	40.35	40.05
Ber. f. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$	40.21	40.21	40.21

P. h. Barbier glaubt dem Essigester des obigen Methylheptenols bei der Darstellung des Essigsäureesters der von ihm als Licarhodol bezeichneten Verbindung, durch Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid, begegnet zu sein. Nach dieser Richtung habe ich neue Erfahrungen nicht gesammelt, benutze aber die sich darbietende Gelegenheit, um darauf aufmerksam zu machen, dass das Licarhodol Barbier's nicht existirt, sondern, wie seit dem Jahre 1893 (J. Boucharlat, Compt. rend. 116, 1253) bekannt ist, zumal aus Geraniol besteht und neuerdings von K. Stephan (Journ. prakt. Chem. 1898, 58, 111) mit aller Schärfe als ein Gemisch von Geraniol mit aktivem Terpeneol gekennzeichnet worden ist. Es bildet sich also nicht, wie Barbier annimmt, der Essigsäureester eines neuen Alkohols, Licarhodol, sondern es entsteht ein Gemisch aus den Essigsäureestern des Geraniols und Terpeneols, wenn man Linalool mit Essigsäureanhydrid auf eine ausreichend hohe Temperatur erhitzt.

Wohl aber habe ich vergleichsweise Linalool und Geraniol der Einwirkung alkoholischer Kalilauge bei höherer Temperatur und unter Druck unterworfen und festgestellt, dass unter gleichen Bedingungen Linalool dadurch kaum verändert wird, während Geraniol reichliche Mengen von Methylheptenol liefert.

Ich bin Hrn. Dr. H. Czerny, welcher mich bei Ausführung der vorstehenden Versuche unterstützt hat, zu bestem Dank verpflichtet.

509. Walther Hempel: Ueber das Arbeiten bei niederen Temperaturen.

(Eingegangen am 30. November.)

Die Durchbildung der Methoden zur Herstellung niederer Temperaturen hat für die Wissenschaft und die Technik ein neues Gebiet erschlossen. Es ist dadurch die Möglichkeit gegeben, Körper mit Leichtigkeit herzustellen, deren Dissociationspunkt bei gewöhnlicher Temperatur erreicht wird.

Die Verwendung des flüssigen Sauerstoffs und Stickstoffs hat in kurzer Zeit zu der überraschenden Entdeckung einer ganzen Anzahl von neuen Elementen geführt. Aber auch mit viel einfacheren Mitteln, mit der jetzt überall käuflich zu erhaltenden flüssigen Kohlensäure, kann man bereits Temperaturen mit Leichtigkeit erreichen, die vollständig genügen, um einen grossen Theil der Reactionen auszuführen, die nur bei tiefen Temperaturen gelingen. So bedarf man z. B., um zu zeigen, dass die Reaction zwischen Brom und Kalium in der Kälte nicht mehr eintritt, durchaus nicht der flüssigen Luft. Die Reaction gelingt vollständig, wenn man das Brom in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether abkühlt und dann ein Stück Kalium hineinwirft, was man auf einem kleinen Löffelchen, direct in dem Gemisch von Kohlensäure und Aether, abgekühlt hat. Es findet dann beim Zusammenkommen des Broms und Kaliums keine Verbindung statt; die Reaction tritt jedoch später ein, wenn man das Gemisch sich langsam erwärmen lässt.

Im Allgemeinen muss man jedoch sagen, dass die Art und Weise, wie Kältewirkungen im Laboratorium hervorgerufen werden, sehr der Verbesserung bedürftig ist.

Gewöhnlich begnügt man sich damit, dass man den fraglichen Körper, Eis und Kochsalz, krystallisirtes Chlorcalcium und Schnee, Kohlensäure und Aether, oder was man sonst gerade dazu verwendet, in einem einfachen Glas oder einer Schale zusammenbringt und den zu kühlenden Körper hineinstellt. Unter einem unverhältnissmässig grossen Aufwand von Materialien erhält man darum nur sehr müssige Effecte.

Es ist das Verdienst von Dewar, gelehrt zu haben, wie man eine sehr weit gehende Isolirung mit den von ihm construirten, doppelwandigen, evacuirten Glasgefässen erreichen kann.

Diese Gefässe sind aber sehr zerbrechlich und sehr theuer, wenn sie in einigermaassen grossen Dimensionen hergestellt werden, sodass es ausgeschlossen erscheint, sie für die gewöhnlichen Laboratoriumsarbeiten zu benutzen, wenn grössere Massen in Frage kommen.

Der Verfasser hat darum untersucht, in wie weit sich mit einfacheren Hilfsmitteln gute Isolationen gegen Wärmeausstrahlung erreichen lassen.

Zu diesem Zwecke wurde eine Versuchsreihe in der Weise gemacht, dass man Dewar'sche Röhren in ihrem Isolierungsvermögen für Wärme verglich mit einfachen Glasgefässen, die mit den Dewar'schen Röhren einen möglichst annähernd gleichen Inhalt und gleiche innere Oberflächen hatten, welche man einfach in Wärmeisolierungsmaterial, Wolle, Seide, Baumwolle u. s. w., eingepackt hatte.

Da die zur Verfügung stehenden Dewar'schen Röhren im Innern die Form eines 40 mm weiten Probirrohrs hatten, so wurden dergleichen Röhren, in etwa 130 mm weiten Bechergläsern stehend, allseitig von den zu untersuchenden Materialien umgeben und hierauf möglichst gleichzeitig mit gleichen Quantitäten von fester Kohlensäure und Aether beschickt. Die Kohlensäure wurde gewogen, der Aether abgemessen. Es konnte so angenommen werden, dass man zu Anfang der Versuche in allen Gefässen gleich grosse Massen von etwa -79° Temperatur hatte. Es wurde dann von Zeit zu Zeit mittels eines Elektropyrometers die Temperatur in den verschiedenen Gefässen bestimmt.

Art der Isolirung gegen die Wärmeausstrahlung	Temperatur im Innern des Gefässes etwa 5 Min. nach der Beschickung	Temperatur nach 32 Minuten	Temperatur nach 58 Minuten	Temperatur nach 88 Minuten
	° C.	° C.	° C.	° C.
Trockne reine Schafwolle (bei 100° getrocknet)	-74	-63	-61	-50
Baumwolle	-76	-63	-56	-43
Seide	-76	-65	-58	-48
Schweisswolle	-76	-64	-54	-44
Reine Wolle, lufttrocken	-77	-74	-64	-55
Eider- Daunen	-78	-76	-67	-66
Dewar'sche Röhre, schlecht evacuirt	-70	-47	-23	-5
Dewar'sche Röhre, gut evacuirt	-78	-54	-31	-9
Dewar'sche Röhre, von D. Bender u. D. Hobein, München	-77	-65	-54	-38

Wenn nun auch nicht bezweifelt werden soll, dass Dewar'sche Röhren, deren Evacuierung mit peinlichster Sorgfalt vorgenommen worden ist, ein wesentlich besseres Resultat geben werden, als die Gefässe gaben, die zu den Versuchen zur Verfügung standen, so sieht man doch aus obigen Zahlen, dass Eider-Daunen und reine trockne Wolle so gute Isolatoren sind, dass sie wahrscheinlich nur von den besten Dewar'schen Röhren im Wärmeisolierungsvermögen erreicht werden, hingegen die gewöhnlichen käuflichen Röhren wesentlich übertreffen.

Eiderdaunen sind sehr theuer; man erreicht jedoch eine ausgezeichnete Isolation, wenn man die fraglichen Gefässe in reine, trockne Wolle verpackt, wie man sie leicht aus irgend einer Kammgarnspinnerei als Abfall erhalten kann.

Zur Aufbewahrung von Eis empfiehlt es sich, blecherne Gefässe machen zu lassen, die in einem Holzkasten so eingesetzt sind, dass ringsum ein etwa 6 cm weiter Hohlraum bleibt, den man mit reiner trockner Wolle ausstopft. Trocknet man die Wolle in einem Luftbad bei 100°, so hat man nebenbei den Vortheil, dass alle Motten und deren Eier getödtet werden.

Derartige Einrichtungen sind natürlich um so nothwendiger, je kostbarer das Material ist, welches man als Kühlmittel benützt. Für Temperaturen bis 15° Kälte ist unzweifelhaft ein Gemisch von Eis und Kochsalz das Zweckmässigste, für wesentlich niedrigere Temperaturen leistet feste Kohlensäure und Aether treffliche Dienste, auch ist deren Anwendung wenig kostspielig, wenn man nur dafür sorgt, dass die Apparate sehr gut isolirt sind. Zur Condensation von Gasen mittels Kohlensäure und Aether hat sich ein Apparat als sehr zweckmässig erwiesen, dessen Construction aus Fig. 1 ersichtlich ist. *A* ist eine U-förmige Röhre mit langem Ansatzrohr *b*. Diese Röhre steckt in einer Tasche *B* aus Zinkblech, welche so hergestellt ist, dass sie mit einem Abstand von etwa 3 mm die U-förmige Röhre von aussen umschliesst, sie endigt in ein Ansatzrohr, in welches das Rohr *b* mit einem Gummistopfen eingesetzt ist. Die Blechtasche steckt in einem viereckigen Holzkasten, der dieselbe mit einem Abstand von etwa 50 mm umgiebt. Der Raum zwischen Tasche und Holzkasten ist mit trockner, reiner Wolle ausgestopft. Es ist zweckmässig, den Holzkasten noch über den Rand der Blechtasche um etwa 50 mm zu führen und den Kasten mit einem Holzdeckel zu verschliessen. Dies hat den Vortheil, dass die entweichende kalte und schwere Kohlensäure sich in den oberen Theil *C* des Kastens ausbreitet und ver-

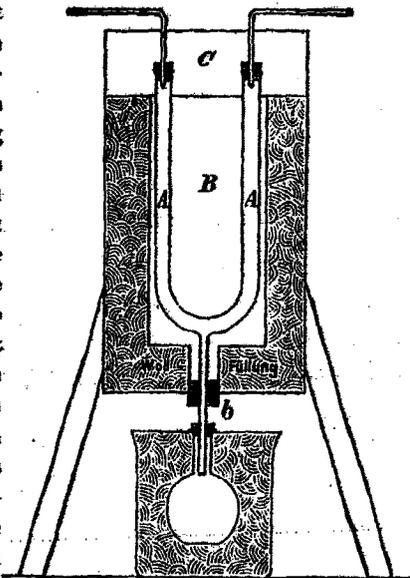


Fig. 1.

hindert, dass sich Wasser aus der Luft an den Verbindungsrohren ausscheidet. Vorausgesetzt, dass man eine Einrichtung trifft, die gestattet, die feste Kohlensäure in ökonomischer Weise zu gewinnen, gelingt es so, mit verhältnismässig sehr geringen Unkosten, Temperaturen bis zu -79° herzustellen und längere Zeit zu erhalten.

Der Verfasser hat eine ganze Anzahl von Versuchen gemacht, um eine Methode zu ermitteln, die gestattet, in einfacher Weise die flüssige Kohlensäure im Laboratorium zu verwenden. Die Experimente lehrten, dass die einfache Expansion des Kohlensäuregases von geringer Wirkung ist, dass es entschieden am zweckmässigsten ist, die flüssige Kohlensäure aus den im Handel befindlichen eisernen Cylindern so schnell als möglich ausströmen zu lassen und dadurch in feste Kohlensäure überzuführen. Zum Auffangen der Kohlensäure hat sich ein weiter Papptrichter *A* (Fig. 2) mit ganz kurzer weiter Ausflussröhre *b* und einem am oberen Umfang angeleimten, aus grobem Zeug hergestellten Leinensack *B* am besten bewährt. Die Ausflussröhre ist durch einen Stopfen *a* geschlossen.

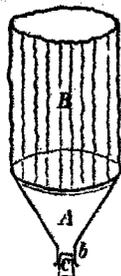


Fig. 2.

Um aus einem Cylinder Kohlensäure zu entnehmen, legt man denselben schief, das Verschlussstück nach unten gerichtet (es ist unzweckmässig, die Flasche ganz senkrecht zu stellen, da sonst beim Öffnen des Ventils leicht etwas Eisenschlamm in das Ventil kommt, wo-

durch sehr oft völlige Verstopfung der Ausströmungsöffnung eintritt) und schraubt ein passendes Rohrstück an das Ventil. Hierauf faltet man den Leinwandsack um das Rohrstück und umfasst Sack und Rohrstück fest mit der einen Hand, die man gegen die Einwirkung der Kälte mit einem Handschuh geschützt hat.

Beim Öffnen des Ventils strömt die flüssige Kohlensäure in das Innere des Sacks, die sich bildende feste Kohlensäure wird durch die Leinwand abfiltrirt, sie lässt sich leicht durch Schütteln in dem Trichter vereinigen und nach Öffnen des Stopfens ohne jeden Verlust an einen beliebigen Ort bringen. Auf diese Weise erhält man aus 1000 g flüssiger Kohlensäure 270–300 g feste Kohlensäure, sodass bei einem Preise von 60 Pfg. pro Kilo Kohlensäure das Kilo feste Kohlensäure auf etwa 2 Mk. zu stehen kommt.

Der Verfasser hat versucht die Ausbeute zu erhöhen, indem er die ausströmende flüssige Kohlensäure vor der Expansion durch einen mit Eis und Kochsalz gefüllten Kühler gehen liess, die Mehrausbeute war aber so gering, dass es nicht der Mühe werth ist, einen solchen Kühler in Gang zu bringen. Enthält eine Flasche jedoch nur noch Kohlensäure-Gas unter hohem Druck, wie es bei hoher Sommer-temperatur eintritt, wenn die Flasche von dem grössten Theil ihres Inhalts beraubt ist, so kann man durch Anschrauben eines mit Eis

und Kochsalz gefüllten Kühlers eine nicht unerhebliche Menge fester Kohlensäure gewinnen, wenn man das Gas im Innern des Kühlers in den flüssigen Zustand überführt und dann erst expandiren lässt.

Im Allgemeinen möchte ich jedoch rathen, die Kohlensäure nur direct aus der Flasche expandiren zu lassen und den Rest, der am Ende als Gas in der Flasche bleibt, verloren zu geben.

Die stärksten Temperaturerniedrigungen erhält man, wenn man auf die feste Kohlensäure so viel Aether giesst, dass ein nicht zu steifer Brei entsteht. Sind die Apparate einmal abgekühlt, dann erhält sich die niedrige Temperatur, auch wenn nur noch wenig feste Kohlensäure in dem Aether vorhanden ist, die Masse daher ganz dünnflüssig wird.

Um bei ganz niedriger Temperatur ausgeschiedene Körper, die sich bei hoher Temperatur zersetzen, abfiltriren zu können, stellt man sich zweckmässig Kalttrichter her, die eine den allgemein angewendeten Heisstrichtern entgegengesetzte Anwendung gestatten. Man kann dieselben entweder in der Weise herrichten, dass man gewöhnliche Glastrichter in einem passenden Pappkasten mit trockener, reiner Wolle gut verpackt oder indem man gut verpackte Doppeltrichter herstellt, in deren Zwischenraum sich ein Gemisch von Aether und fester Kohlensäure befindet. Um die Ausscheidung des Wasserdampfes der Luft in der zu filtrirenden Masse zu verhindern, bedeckt man den Trichter mit einem kleinen Sieb, auf dem feste Kohlensäure ausgebreitet liegt. Die Luft verliert dann, indem sie die feste Kohlensäure durchdringt, ihre gesammte Feuchtigkeit.

**504. Walther Hempel und Johannes Seidel:
Ueber Verbindungen des Kohlendioxyds mit Wasser,
Aethyläther und Alkoholen.**

(Eingegangen am 30. November.)

Unter Anwendung der in vorhergehender Abhandlung beschriebenen Einrichtungen, wurden die nachfolgenden Versuche angestellt.

Wroblewski hat gezeigt, dass das Kohlendioxyd sich mit Wasser zu verbinden vermag, und aus dem Druck und Volumen, welche in eine enge Glasröhre eingeschlossenes Wasser und Kohlendioxyd ergeben, geschlossen, dass die Verbindung die Zusammensetzung $\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ hat. Villard und R. Jarry gaben an, dass der Verbindung die Zusammensetzung $\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ zukomme. Da über die Eigenschaften der Verbindung nur wenige Angaben vorliegen und die Zahlen über die Zusammensetzung erheblich von einander abweichen,

so haben wir dieselben einer experimentellen Untersuchung unterworfen.

Zum Zweck der Darstellung des Hydrats wurde in eine etwa 8 mm weite, unten zugeschmolzene Glasröhre eine abgewogene Menge Wasser gebracht und nach dem Abkühlen der Röhre auf -79° diese mit fester Kohlensäure vollgestopft und hierauf im Feuer eines Gefäßes zugeschmolzen.

Beim Erwärmen des Rohres auf Zimmertemperatur zeigten sich zwei scharf von einander getrennte Flüssigkeitsschichten. Das Wasser befand sich unter der flüssigen Kohlensäure. Beim langsamen Abkühlen schied sich bei einer Temperatur von etwa 0° eine kristallinische Masse aus, die unter dem Druck der flüssigen Kohlensäure bei 8° unter Zersetzung zu schmelzen begann.

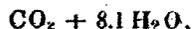
Zum Zweck der Untersuchung wurde die Röhre nach dem Abkühlen auf -79° aufgebrochen und mittels eines Stückes Gummischlauchs daran eine Capillarröhre befestigt, welche gestattet, die beim Erwärmen sich entwickelnde Kohlensäure über Quecksilber in einem kleinen gläsernen Gasometer aufzufangen.

Beim langsamen Erwärmen entwickelt sich zunächst ziemlich stürmisch das überschüssige Kohlendioxyd. Die Gasentwicklung hörte bei -25° fast vollständig auf, fing aber bei einer Temperatur von -2° wieder von Neuem an und wurde bei einer Temperatur zwischen 0 und $+15^{\circ}$ erneut sehr lebhaft. Nachdem die Gasentwicklung völlig beendigt war, wurde die zwischen den Temperaturen -25° bis $+20^{\circ}$ entwickelte Kohlensäure gemessen, das in der Röhre zurückgebliebene Wasser durch Wägung bestimmt.

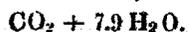
Die Versuchswerthe waren die Folgenden:

von -25° bis -2° entwickelt Kohlensäure	5.3 ccm,
von -2° bis $+20^{\circ}$ „	152.9 „
zurückgebliebenes Wasser	0.998 g.

Zieht man die zwischen -25° bis -2° entwickelte Kohlensäure nicht mit in Rechnung, so entspricht das einer Molekular-Verbindung von der Formel



rechnet man die 5.3 ccm dazu, so entspricht dies der Formel

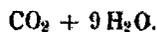


Die Verbindung der Kohlensäure mit Wasser wurde demnach auf ganz anderem Wege genau den von Wroblewski gefundenen Zahlen entsprechend dargestellt. Beim zweiten Versuche wurde eine gleiche Röhre 4 Tage lang in Eiswasser liegend, also bei einer Temperatur von wenig über 0° aufbewahrt und dann aufgebrochen und wie oben beschrieben behandelt. Die Erscheinungen waren genau die gleichen wie beim ersten Versuch. Dabei entwickelten sich

zwischen	- 25	- 15.5°	20	com CO ₂
"	- 11.5	- 1.1°	31	" "
"	- 1.1	- 1°	21.5	" "
"	- 1	- 0°	29.5	" "
"		0°	43	" "
"	0	+ 15.2°	172.5	" "

Die Wassermenge wog 1.168 g.

Die Gesamtmenge der entwickelten Kohlensäure entspricht der Formel



Hiernach bildet das Kohlendioxyd mit Wasser Verbindungen, die unter dem Druck von 43 Atm. bei 8° schmelzen und unter Atmosphärendruck sich bei - 2° schnell zersetzen.

Verhalten von Kohlendioxyd, Wasser und Aethyläther.

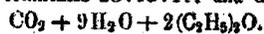
Bringt man in wasserhaltigen Aether feste Kohlensäure, so beobachtet man die Ausscheidung eines krystallisirten, festen Körpers, der schon in seinem äusseren Ansehen sich deutlich von der festen Kohlensäure unterscheidet. Um zu untersuchen, wie dieser Körper zusammengesetzt ist, wurde in der Weise verfahren, dass man durch Vorversuche feststellte, wieviel man in wasserfreiem Aether feste Kohlensäure eintragen kann, bis ungelöste feste Kohlensäure zurückbleibt. Hierauf wurde in mit Wasser gesättigtem Aether die so gefundene Anzahl von Grammen fester Kohlensäure eingetragen und der entstandene Niederschlag auf einem Kaltrichter abfiltrirt. Durch Vorversuche hatte man sich ferner überzeugt, dass es möglich ist, ein Gemisch von Aether, Wasser und Kohlensäure in der Weise zu analysiren, dass man die Kohlensäure bei Temperaturen, die 0° nicht wesentlich überschreiten, abgasen lässt, dann durch Einstellen des Gefässes in Wasser von 37° den Aether verkocht und schliesslich das Wasser durch Erhitzen auf 100° bestimmt.

Selbstverständlich ist auf diese Weise eine absolut scharfe Trennung nicht möglich, doch lehrte das Experiment, dass der Versuchsfehler sich nur innerhalb Grenzen bewegen, die 2-3 pCt. nicht überschreiten.

Die Analyse der fraglichen Substanz ergab:

1. Analyse. 0.83 g Kohlendioxyd, 0.7 g Aether, 0.2 g Wasser. Diese Zahlen entsprechen dem Molekulargewichtsverhältniss von 18:9:11, was der Formel $2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ sehr nahe kommt.

2. Analyse. 0.1 g Kohlendioxyd, 0.1 g Aether, 0.2 g Wasser entspricht dem Molekulargewichtsverhältniss 23:13:111 und der Formel



3. Analyse. 1.2 g Kohlendioxyd, 2.2 g Aether, 0.7 g Wasser entspricht dem Verhältniss 27:30:39.

4. Analyse. 0.8 g Kohlendioxyd, 2.3 g Aether, 0.4 g Wasser entspricht dem Verhältniss 18:40:22.

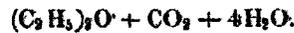
5. Analyse. 1.4 g Kohlendioxyd, 0.7 g Aether, 0.3 g Wasser entspricht dem Verhältniss 32:10:17.

6. Analyse. 0.7 g Kohlendioxyd, 1.6 g Aether, 1 g Wasser entspricht dem Verhältniss von 16:22:56.

7. Analyse. 0.4 g Kohlendioxyd, 0.6 g Aether, 0.7 g Wasser entspricht dem Verhältniss von 9:8:40.

8. Analyse. 1.3 g Kohlendioxyd, 0 g Aether, 0.4 g Wasser entspricht dem Verhältniss 30:0:22.

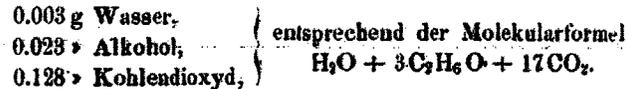
Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dass der beim Kühlen von wasserhaltigem Aether mit fester Kohlensäure sich abscheidende weisse Körper eine wechselnde Zusammensetzung hat, je nach der Temperatur, bei der er isolirt wird. Filtrirt man den Körper sofort nach dem Eintragen der überschüssigen Kohlensäure ab, so enthält er fast nur Kohlendioxyd, sehr wenig Wasser und eine Spur Aether. Vielleicht ist die Fähigkeit der Kohlensäure, mit Wasser oder Aether in Reaction zu treten, wie an eine obere, so auch an eine untere Temperaturgrenze gebunden, weshalb man beim sehr raschen Arbeiten keine genügende Umsetzung erhält. Lässt man die Temperatur nach dem Eintragen allmählich steigen, so reichert sich der Körper immer mehr an Aether und besonders an Wasser an, während der Kohlensäuregehalt abnimmt. Bei ca. -50° hat der Körper annähernd die Zusammensetzung



Verbindung des Kohlendioxyds mit Alkoholen.

Beim Zusammenbringen von Alkoholen mit flüssiger Kohlensäure erhielten wir bei gewöhnlicher Temperatur homogene Mischungen, deren Erstarrungspunkt viel höher als der Erstarrungspunkt des Alkohols liegt; es muss darum eine chemische Verbindung eingetreten sein.

Bei Gegenwart von Wasser bilden sich Verbindungen von Wasser, Kohlensäure und Alkohol. So zeigt eine derartige, aus Aethylalkohol, Wasser und fester Kohlensäure gewonnene Substanz die Zusammensetzung:



Um die Monoalkylester der Kohlensäure darzustellen, wurde in der Weise verfahren, dass man in eine einseitig zugeschmolzene Glasröhre, an welche ein passendes, kleines, eisernes Ventil angesetzt war, gewogene Mengen der reinen Alkohole brachte, hierauf einen Ueberschuss von flüssigem Kohlendioxyd hinein destillirte und dann so viel von der flüssigen Kohlensäure abdunsten liess, dass der zurückbleibende Rest der Alkohole und des Kohlendioxyds genau im Molekularverhältniss vorhanden war.

Beim Zusammenbringen der Alkohole und des Kohlendioxyds zeigten sich stets sehr starke Volumcontractionen.

Die so dargestellten Verbindungen zeigten die im Nachfolgenden aufgeführten Schmelzpunktzahlen.

Monomethylkohlen säure ester, entstanden durch Zusammenbringen von Methylalkohol und flüssiger Kohlen säure in Quantitäten, die der Formel $\text{CH}_4\text{O} + \text{CO}_2$ entsprechen, erstarrt bei -79° zu einer gallertartigen Masse, die bei -57° bis -60° schmilzt.

Monoäthylkohlen säure ester, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{CO}_2$, erstarrt zwischen -63° und -67° und schmilzt zwischen -61° und -57° .

Monopropylkohlen säure ester, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O} + \text{CO}_2$. Die Mischung des Propylalkohols mit flüssiger Kohlen säure scheidet sich beim starken Abkühlen in zwei Schichten, die bei -56° beide erstarren. Beim Erwärmen schmilzt ein Theil bei -56° , das Uebrige bei -50° , die homogene Mischung erfolgt aber erst bei viel höherer Temperatur.

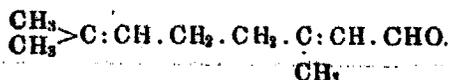
Tertiärer Monobutylkohlen säure ester erstarrt bei -36° , schmilzt bei -15° bis -10° .

Monoamylkohlen säure ester. Die Mischung wird bei -60° zähe, erstarrt aber erst völlig bei -72° zu einer porzellanartigen Masse, die bei -60° schmilzt.

506. F. W. Semmler: Ueber Citral (Geranial) und Lemon-grasöl.

(Eingegangen am 2. December.)

Durch Oxydation¹⁾ von Geranial, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, mit Bichromat und Schwefelsäure erhält man den Aldehyd $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$; dieser Aldehyd $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ wurde als identisch erkannt mit dem Aldehyd Citral, welcher sich in einer grossen Anzahl von ätherischen Oelen vorfindet. Durch Abbauresultate mit Kaliumpermanganat ergab sich²⁾ folgende zweifellose Constitution:



Condensirt man diesen Aldehyd Citral mit Aceton, so gelangt man zum Pseudojonon, welches seinerseits durch Invertirung in Jonon, das Veilchenaroma, übergeht. Alle diese Thatsachen sind durch eine recht grosse Anzahl von Arbeiten im Laufe der Jahre festgestellt und immer wieder von Neuem controllirt und als richtig erkannt worden.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2965 und 3556.

²⁾ Diese Berichte 26, 2708 und 28, 2130.

In letzter Zeit hat nun Hr. Stiehl¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht, in welcher er zwar die Richtigkeit der Constitutionsauffassung von Geranial anerkennt, auch zugiebt, dass es sich im Lemongrasöl findet; er behauptet jedoch, dass der bisher als Citral angesprochene Körper kein einheitlicher ist, sondern dass sich neben dem Geranial mindestens 2 Aldehyde, der Citriodoraledehyd und das Allo-Lemonal im sogenannten »Citral«, also auch im Lemongrasöl, vorfinden. Er benützt diese seine Entdeckung dazu, um durch Condensation mit Aceton und spätere Invertirung zu Körpern zu gelangen, die nach Veilchen riechen und nicht identisch sein sollen mit Jonon.

Hr. Stiehl begründet die Verschiedenheit seiner drei Aldehyde durch Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften, wie Volumgewicht, Siedepunkt, Brechungsexponent und optische Activität; ferner sollen sie verschieden schmelzende Semicarbazone und β -Naphthocinchoninsäuren liefern und ein verschiedenes Verhalten gegen Bisulfit zeigen; auch sollen sich die Aceton-Condensationsproducte unterscheiden. Auf diese Weise zieht Hr. Stiehl meine früheren Angaben in Zweifel, da ich Geranial als identisch mit Citral erklärt habe und somit letzteren Körper als einheitlich hinstellte. Ich habe mich deshalb veranlasst gesehen, meine früheren Angaben nochmals zu controlliren, und sodann die Resultate von Hrn. Stiehl durch vollständiges Nacharbeiten auf ihre Richtigkeit zu prüfen; ich bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Hr. Stiehl benützt sowohl die fractionirte Destillation als auch das Verhalten der Aldehyde einer Bisulfitlösung gegenüber zur Trennung und Isolirung seiner drei Aldehyde. Er behauptet, dass sich Geranial und Citriodoraledehyd dadurch unterscheiden, dass das Erstere in eine ächte, selbst durch siedende Natronlauge nicht mehr zerlegbare Sulfonsäure übergeht, das Letztere aber nicht. Das Allo-Lemonal endlich ist nach Stiehl's Angaben in seiner Bisulfitverbindung überhaupt sehr unbeständig; die Letztere soll schon beim Erwärmen in ihre Componenten zerfallen.

Ich habe nun gefunden, dass sich auch der Citriodoraledehyd vollständig in die ächte Sulfonsäureverbindung überführen lässt, wenn man einen Ueberschuss von Bisulfitlösung anwendet; damit fällt der von Stiehl als wesentlich betonte Unterschied zwischen Citriodoraledehyd und Geranial fort; hierzu kommt, dass auch die β -Naphthocinchoninsäure, sowohl aus dem vermeintlichen Citriodoraledehyd, als auch aus dem Geranial nach genügendem Umkrystallisiren genau denselben, um 200° liegenden Schmelzpunkt zeigt. Döbner²⁾ giebt den Schmelzpunkt etwas niedriger an.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. 4, 58, 51.

²⁾ Diese Berichte 27, 354 und 2020.

Was nun das Allo-Lemonal anlangt, so soll dasselbe optisch-activ sein, und seine Bisulfitverbindung soll sich durch sehr leichte Zersetzlichkeit auszeichnen. Verföhrt man genau so, wie Stiehl angiebt, und reinigt man das Allo-Lemonal dadurch, dass man es mehrere Mal an Bisulfit bringt, so kommt man zu einem Oel, welches alle Eigenschaften des Geranials zeigt. Es ist mir nicht gelungen, daraus eine andere β -Naphthocinchoninsäure zu erhalten als die um 200° schmelzende. Der gereinigte Aldehyd ist ferner optisch völlig inactiv. Das Allo-Lemonal ist also ein Gemisch von Geranial und optisch-activen Körpern; diese Letzteren sieden jedoch höher und sind auch keine Aldehyde, haften der Bisulfitverbindung aber hartnäckig an, namentlich in der Kälte.

Sowohl der Citriodoraledehyd als auch das Geranial und Allo-Lemonal Stiehl's lieferten mir, ausreichend gereinigt, genau dasselbe Geranial mit absolut gleichen physikalischen Eigenschaften und gleichen Derivaten.

Nach wie vor muss ich demnach, trotz der Arbeit des Hrn. Stiehl, die Identität von Citral mit dem von mir selbst durch Oxidation des Geraniols erhaltenen Geranial aufrecht erhalten.

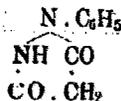
Greifswald, im December 1898.

506. A. Michaelis und H. Röhmer: Ueber das (1)-Phenyl-(3)-hydroxyl-(5)-pyrazolon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

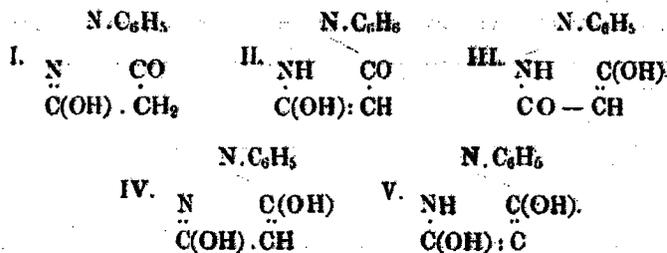
(Eingegangen am 2. December.)

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester erhielten Michaelis und Burmeister¹⁾ eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_8N_2O_2$, die sie als (1)-Phenyl-(3.5)-pyrazolidon bezeichneten, der also danach die Constitution



zukam. Die genannten Chemiker hoben jedoch hierbei hervor (l. c. S. 1508), dass diese Verbindung auch anders constituirt sein könne, indem ein oder auch beide Sauerstoffatome nicht als Carbonyl- sondern als Hydroxyl-Sauerstoff vorhanden sein könnten. Es waren danach im ersteren Fall drei, im letzteren Fall zwei Formeln möglich:

¹⁾ Diese Berichte 25, 1502.



Von diesen sind jedoch die letzteren vier von vornherein dann unwahrscheinlich, wenn man aus der Thatsache, dass die fragliche Verbindung sich ganz ähnlich wie das Knorr'sche Phenylmethylpyrazolon leicht mit Aldehyden und Ketonen condensirt, den Schluss ziehen zu müssen glaubt, dass in derselben eine Methylengruppe enthalten sei.

Wir haben nun die Untersuchung der Constitution dieser Verbindung (die wir im Folgenden der Kürze halber mit A bezeichnen wollen), wie schon in einer kurzen Mittheilung in dem vorigen Heft dieser Berichte angegeben, wieder aufgenommen und mit Sicherheit festgestellt, dass dieselbe mindestens eine Hydroxylgruppe enthält und wahrscheinlich entsprechend der Formel I constituirt ist.

Es geht dies aus dem Verhalten der Verbindung A und demjenigen eines von uns dargestellten Trimethylderivates derselben gegen Phosphoroxchlorid hervor.

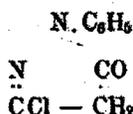
Erhitzt man 1 Mol.-Gew. der Verbindung A mit 1 Mol.-Gew. Phosphoroxchlorid im Wasserbade, so erhält man einen festen, bei 143° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}$, der also aus A ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$) durch Ersatz einer Hydroxylgruppe durch Chlor entstanden ist. Derselbe condensirt sich leicht mit Benzaldehyd unter Austritt von Wasser zu einer rothen Verbindung



entsprechend der Gleichung:



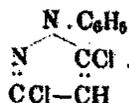
enthält mithin wahrscheinlich eine Methylengruppe, sodass der Verbindung die Constitution



zukommen muss.

Erhitzt man dagegen die Verbindung A mit 2 Mol.-Gew. Phosphoroxchlorid auf 130°, so erhält man, neben geringen Mengen des eben beschriebenen Körpers, einen solchen von der Zusammensetzung

$C_3H_5Cl_2N_2$, der also unter Austritt beider Sauerstoffatome mit je 1 Atom Wasserstoff und Ersatz durch Chlor entstanden ist. Dieser Körper siedet unzersetzt und giebt, mit Natrium in alkoholischer Lösung behandelt, sehr ausgezeichnet die Pyrazolreaction. Danach ist derselbe unzweifelhaft ein symmetrisches Dichlorpyrazol:



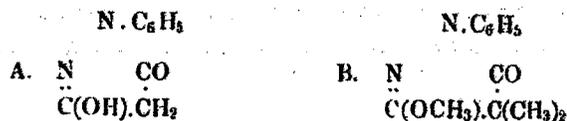
Man könnte hieraus den Schluss ziehen, dass die Verbindung A zwei Hydroxyle enthalte, also Dihydroxypyrazol sei, doch wird dies durch die weiteren Untersuchungen widerlegt.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine Lösung der Verbindung A in alkoholischer Kalilauge erhält man ein Trimethylderivat derselben, $C_3H_5(CH_3)_2N_2O_2$ (wir bezeichnen dasselbe mit B), das bei 70° schmilzt und bei hoher Temperatur unzersetzt siedet. Dasselbe löst sich beim Erwärmen mit wässrigem Alkali; aus dieser Lösung fällt Salzsäure eine sehr viel höher schmelzende Verbindung, welche die Elemente von 1 Mol. Wasser mehr enthält als B, und durch starkes Erhitzen oder gelindes Erwärmen mit Phosphoroxychlorid wieder unter Abgabe des Wassers in B übergeht.

Erwärmt man B im offenen Gefäss mit Phosphorpentachlorid, so erhält man, unter deutlicher Abspaltung von Chlormethyl, zwei isomere Chloride von der Zusammensetzung $C_3H_5(CH_3)_2ClN_2O$. Das eine derselben ist fest und wird vom Wasser beim Erhitzen allmählich gelöst, indem eine chlorfreie Säure von der Zusammensetzung $C_3H_5(CH_3)_2N_2O_3$, also unter Ersatz des Chloratoms gegen Hydroxyl und Aufnahme eines Moleküles Wasser, entsteht (s. den experimentellen Theil). Das zweite Chlorid ist unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig und bildet sich allein, wenn man die Verbindung B mit Phosphoroxychlorid erhitzt.

Durch längeres und höheres Erhitzen mit diesem Oxychlorid wird eine Verbindung, die zwei Atome Chlor enthält, nicht gebildet. Erhitzt man dagegen das unzersetzt flüchtige Chlorid, $C_3H_5(CH_3)_2ClN_2O$, mit Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr, so wird nun, unter Abspaltung von Chlormethyl, ein zweites Chlorid, $C_3H_5(CH_3)Cl_2N$, gebildet, das leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen rein erhalten wird.

Aus diesem Verhalten von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid gegen die Trimethylverbindung geht hervor, dass dieselbe ein Sauerstoffatom als Methoxyl- und das andere als Carbonyl-Sauerstoff enthält. Dasselbe muss danach auch bei der nicht methylyrten Verbindung A der Fall sein oder dieser kommt Formel I zu. A und B sind danach constituirt.

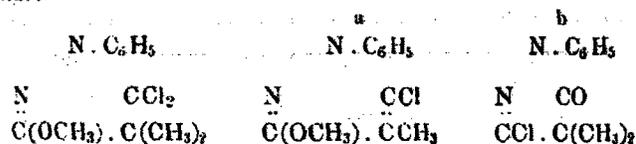


Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid gehen beide Verbindungen unter Ersetzung des Hydroxyls bzw. Methoxyls in Monochlorderivate über:

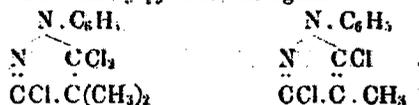


Die Thatsache, dass das Chlorid 1. durch höheres Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in ein Dichlorpyrazol übergeht, erklärt sich dadurch, dass die Wasserstoffatome relativ leicht beweglich sind und daher bei höherer Temperatur leicht eines derselben mit Sauerstoff zusammentritt und dann das Hydroxyl durch Chlor ersetzt werden kann. Verbindung 2 kann dagegen nicht weiter von Phosphoroxychlorid verändert werden, da erfahrungsgemäss die Methylene nicht so leicht beweglich sind.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf B. kann sowohl das Carbonylsauerstoffatom angegriffen werden als auch die Methoxylgruppe, während Phosphoroxychlorid nur auf letztere wirkt. Das durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids gebildete flüssige, unzersetztes flüchtige Chlorid, muss daher durch Ersatz der Methoxylgruppe gebildet sein, da dieses auch durch Phosphoroxychlorid entsteht. Das zweite isomere feste Chlorid ist mithin durch Ersatz des Carbonylsauerstoffatoms durch Chlor und Abspaltung von Chlormethyl gebildet:



Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlorid b schliesslich wird wahrscheinlich intermediär ein Trichlorid gebildet, das unter Abspaltung von Chlormethyl sogleich in ein Dichlorid, das symmetrische Dichlormethylpyrazol, übergeht.



Man kann also auf diese Weise leicht von den Verbindungen A und B zu Pyrazolderivaten gelangen.

Die Verbindung A ist danach mit grosser Wahrscheinlichkeit (1)-Phenyl-(3)-hydroxyl-(5)-pyrazolon, d. h. sie enthält dort ein Hy-

droxyl, wo sich in dem Knorr'schen (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon aus Acetessigester ein Methyl befindet:



Es kann daher die grosse Aehnlichkeit in dem Verhalten dieser Verbindungen, auf die schon früher hingewiesen wurde, nicht weiter auffallen. Die Pyrazolone verhalten sich zu einander wie die Ausgangsmaterialien zur Darstellung derselben, Acetessigester und Malonsäureester. Auch letzterer (halb verseift angenommen) enthält dort ein Hydroxyl, wo sich im Acetessigester ein Methyl befindet:



Wenn man dagegen die Condensation der Verbindung A oder des Knorr'schen Phenylmethylpyrazolons mit Aldehyden und Ketonen auch so für möglich hält, dass ein an Stickstoff und ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom ersetzt wird, so würde auch Formel III in Frage kommen.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Phenylhydroxylpyrazolons.

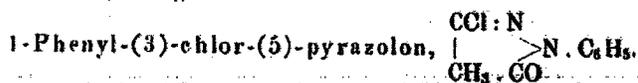
Da die frühere Darstellungsweise dieser Verbindung keine besondere Ausbeute lieferte, haben wir dieselbe zu verbessern gesucht. Am zweckmässigsten erwies es sich, in ähnlicher Weise wie Th. Asher¹⁾ bei der Darstellung der entsprechenden Tolylderivat zu verfahren, d. h. das zuerst entstehende Hydrazid garnicht zu isoliren, sondern direct mit Natronlauge aufzunehmen und hieraus durch Salzsäure das Pyrazolon zu fällen. Man verfährt am besten in folgender Weise.

Je 30 g (1 Mol.-Gew.) Chlormalonsäureester (Sdp. 217—224°) und 50 g (3 Mol.-Gew.) Phenylhydrazin werden in einem mit Bunsen'schem Ventil versehenen Kolben 3 Tage stehen gelassen und das nach dieser Zeit fast feste, blasige, schwach gelb gefärbte Reactionsproduct in Natronlauge gelöst. Diese Lösung wird zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins sowie gebildeter Nebenproducte mehrere Male sorgfältig mit Aether ausgeschüttelt und dann unter Abkühlung mit Salzsäure übersättigt, wobei sofort ein hellgelb gefärbter Niederschlag entsteht, der abgeaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Waschen mit Aether

¹⁾ Diese Berichte 30, 1028.

erhält man dann das 1-Phenyl-3-hydroxyl-5-pyrazolon in hellgelben, flimmernden Blättchen, die bei 192° schmelzen und die schon bekannten Eigenschaften haben. Man erhält so aus 100 g Chlormalonsäureester 60 g rohes und etwa 40 g reines Phenylhydroxylpyrazolon. Es ist jedoch zur Erzielung dieser Ausbeute notwendig, niemals mehr als die oben angegebenen Mengen in einem Kölbchen zusammen zu bringen, also eine ganze Reihe derselben aufzustellen.

Von den Eigenschaften dieser Verbindung führen wir noch an, dass sie (mit Natrium in alkoholischer Lösung behandelt) die Pyrazolreaction nicht zeigt.



1 Mol.-Gew. des Phenylhydroxylpyrazolons wird mit 1 Mol.-Gew. Phosphoroxchlorid im Einschmelzrohr 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Das dann erhaltene feste Reactionsproduct wird in verdünntem Ammoniak gelöst und nach Abdampfen eines Theiles desselben die klare Lösung mit Salzsäure versetzt. Es scheidet sich sofort ein hellgelber Niederschlag aus, der mehrmals mit kaltem Wasser ausgewaschen und zuerst aus heissem Wasser, dann aus Petroläther umkrystallisirt wird. Man erhält so weisse, glänzende Blättchen, die bei 143—144° schmelzen; in Aether und Alkohol leicht, in Petroläther schwerer und in heissem Wasser ziemlich schwer löslich sind¹⁾. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.1939 g Sbst.: 0.1404 g AgCl.

0.2030 g Sbst.: 0.1496 g AgCl.

0.1304 g Sbst.: 17.2 ccm N (19°, 752 mm).

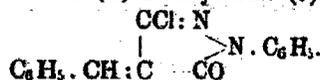
$\text{C}_8\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}$. Ber. Cl 18.25, N 14.39.

Gef. > 17.96, 18.28, > 14.78.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verflüchtigt sich der grösste Theil der Verbindung unzersetzt in durchsichtigen, glänzenden Nadeln, während ein anderer Theil verkohlt. Auch mit Wasserdampf ist die Verbindung etwas, wenn auch sehr schwer, flüchtig.

Das Pyrazolon condensirt sich ziemlich leicht mit Aldehyden zu roth gefärbten, leicht löslichen Verbindungen und bildet mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbindung.

1-Phenyl-(3)-chlor-(4)-benzyliden-(5)-pyrazolon,



Dasselbe bildet sich, wenn man das Pyrazolon mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd versetzt und das Gemisch

¹⁾ Die letzten Antheile, die aus heissem Wasser krystallisiren, schmelzen etwas höher (153—154°).

schwerer in Wasser löslich und besitzt einen bitteren Geschmack. Fehling's Lösung wird in der Kälte nicht, in der Wärme leicht reducirt, ebenso Silbernitratlösung.

Das trimethylirte Pyrazolon ist physiologisch ein ziemlich wirksamer Körper. Hr. Prof. Roser in Höchst a. M. hatte die Güte, die Verbindung in dieser Beziehung genauer untersuchen zu lassen, wofür wir demselben auch an dieser Stelle bestens danken. Derselbe theilte uns Folgendes mit:

Die Verbindung wirkt auf empfindliche Schleimhäute und Gewebe, z. B. das Auge, reizend, nicht aber auf die Schleimhäute der Verdauungswege. Bei längerer Einwirkung folgt der Reizung Anästhesie. Die Substanz ist mässig faulniswidrig, indem die gesättigte wässrige Lösung das Bacterienwachsthum hemmt. Beim Kaltblüter zeigen sich auf mässig kleine Dosen Betäubung, geringere Reflexerregbarkeit und schliesslich Lähmung, und zwar vom Centralnervensystem aus, also nicht curareartig. Tödliche Dosis sind 3 g für ein Kaninchen. Die Verbindung setzt schon die normale Körpertemperatur herab: Fieberversuche (bei künstlich fiebernd gemachten Kaninchen und Hunden) zeigen bei Dosen über 0.5 g Absinken der Temperatur. Eine klinische Untersuchung der Verbindung am fiebernden Menschen hat bis jetzt nicht stattgefunden.

Das Phenylmethoxydimethylpyrazolon ist gegen Aldehyde und Ketone indifferent; eine eigenthümliche Veränderung erleidet es durch Natronlauge, in der es sich leicht löst. Versetzt man diese Lösung mit Salzsäure, so entsteht ein weisser Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther oder verdünntem Alkohol bei 178° schmilzt und 1 Molekül Wasser zu der ursprünglichen Verbindung hinzu addirt enthält:

0.2651 g Sbst.: 0.5926 g CO₂, 0.1736 g H₂O.

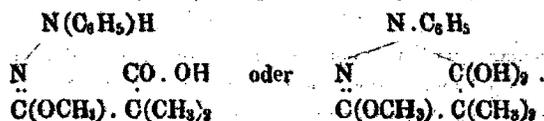
0.1743 g Sbst.: 19.4 ccm N (24°, 769 mm).

C₁₂H₁₆N₂O₃. Ber. C 61.02, H 6.77, N 11.87.

Gef. » 60.96, » 7.27, » 12.38.

Die Verbindung geht beim Erhitzen leicht wieder unter Abspaltung von Wasser in die ursprüngliche Substanz über; schon beim Schmelzen bemerkt man Gasentwicklung. Ebenso wird beim gelinden Erwärmen mit Phosphoroxychlorid im Reagensglas das Phenylmethoxydimethylpyrazolon zurückgebildet. Die bei 178° schmelzende Verbindung löst sich leicht in allen wässrigen Basen, vermag aber nur schwer Salze zu bilden. Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung hinterbleibt die ursprüngliche Substanz. Man kann auch durch öfteres Eindampfen des trimethylirten Pyrazolons mit Ammoniakflüssigkeit die hoch schmelzende Verbindung erhalten. Beim Verdampfen einer Lösung der Letzteren in Barytwasser erhält man ein leicht zersetzbares, nicht krystallisirendes Salz.

Was die Constitution dieser Verbindung betrifft, so kann man entweder annehmen, dass eine Spaltung des Ringes bei der Gruppe $N.C_6H_5$, oder eine Hydroxylierung des Carbonyls eingetreten ist:



Die leichte Abgabe des Wassers und die Unfähigkeit der Verbindung beständige Salze zu bilden, sprechen für die letztere Formel.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Phenylmethoxydimethylpyrazolon.

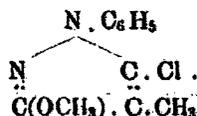
Erhitzt man 1 Mol.-Gew. letzterer Verbindung mit $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid einige Zeit (im Destillationskölbchen) auf etwa $120-125^\circ$, so entsteht unter Entwicklung von Chlormethyl¹⁾ ein hellgelb gefärbtes Oel, welches zum grössten Theil unter 22 mm Druck bei $150-160^\circ$ übergeht. Das ölige Destillat erstarrt nach kurzer Zeit und wird durch Aufstreichen auf Thonteller und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Ligroin gereinigt. Die Analyse führte zu der Formel eines Phenylmonochlordimethylpyrazolons.

0.2782 g Sbst.: 0.1658 g AgCl.

0.1702 g Sbst.: 0.1042 g AgCl.

$C_{11}H_{11}ClN_2O$. Ber. Cl 15.95. Gef. Cl 15.22.

Die Verbindung bildet weisse Nadeln, die bei $108-109^\circ$ schmelzen und in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich sind. Sie entsteht, wie schon in der Einleitung angegeben, in der Weise, dass ein Carbonylsauerstoffatom der Ausgangssubstanz durch zwei Atome Chlor ersetzt wird und das eine derselben mit einem Methyl austritt. Die Constitution würde dann durch die Formel ausgedrückt:



Eigenthümlich ist das Verhalten dieser Verbindung, die nach obiger Formel ein Phenylmethoxychlorpyrazol sein würde, gegen Wasser. Sie löst sich in diesem, wie schon angegeben, beim Erhitzen auf; aus dieser Lösung krystallisirt aber beim Erkalten eine andere chlorfreie Verbindung in langen, weissen Nadeln, die bei $173-174^\circ$ schmelzen.

¹⁾ Dasselbe wurde im Rudiometer aufgefangen und sicher als solches nachgewiesen.

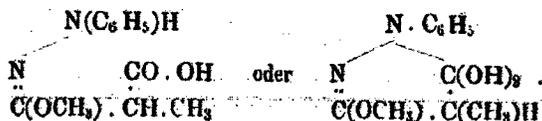
0.1692 g Sbst.: 19.4 ccm N (21°, 763 mm).

0.1890 g Sbst.: 0.3063 g CO₂, 0.0778 g H₂O.

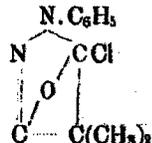
C₁₁H₁₄N₂O. Ber. C 59.46, H 6.81, N 12.61.

Gef. » 59.56, » 6.22, » 12.01.

Der Körper ist also entstanden, indem das Chloratom durch Hydroxyl ersetzt und 1 Mol. H₂O hinzugefügt ist. Man kann hier wie bei dem trimethylieren Phenylhydroxypyrazolon entweder eine Spaltung des Ringes oder eine Gruppe C(OH)₂ annehmen:



Immerhin bleibt die leichte Aufspaltung oder Anlagerung eines Phenylmethoxychlorpyrazols auffallend, sodass auch etwa eine Formel



in Betracht zu ziehen wäre.

Phosphorpentachlorid wirkt auf die Verbindung schwer weiter ein, Phosphoroxchlorid dagegen führt sie leicht in eine Dichlorverbindung über.

Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf das Phenylmethoxydimethylpyrazolon.

Phosphoroxchlorid löst das genannte Pyrazolon leicht auf; erhitzt man 1 Mol.-Gew. des Letzteren mit 1 1/2 Mol.-Gew. Phosphoroxchlorid im Einschmelzrohr etwa 10 Stunden auf 150°, so erhält man eine schwarz gefärbte Flüssigkeit, die zur Reinigung mit Wasserdampf destilliert wird.

Dem Destillat wird das übergegangene Öl mit Aether entzogen, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether entfernt und der Rückstand im Vacuum destilliert. Die Verbindung geht dann unter einem Druck von 22 mm bei 170–172° über.

0.4080 g Sbst.: 0.2580 g AgCl.

0.4258 g Sbst.: 0.2672 g AgCl.

0.2580 g Sbst.: 29.8 ccm N (21° und 765 mm).

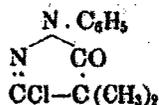
0.2054 g Sbst.: 24 ccm N (22° und 763 mm).

C₁₁H₁₁ClN₂O. Ber. Cl 15.95, N 12.59.

Gef. » 15.69, 15.57, » 13.30, 13.22.

Die Verbindung ist also mit der vorher beschriebenen isomer, aber durch ihre Indifferenz gegen Wasser völlig von derselben ver-

schieden. Sie bildet sich auch bei der Einwirkung von Phosphor-
pentachlorid auf das Phenylmethoxydimethylpyrazolon neben dem
festen isomeren Chlorid, was man leicht nachweisen kann, indem man
das Rohproduct der ersten Destillation mit Wasser kocht. Dann löst
sich das feste Chlorid, während das vorliegende zurückbleibt. Die
Constitution desselben ist eindeutig, indem das Methoxyl durch Chlor
ersetzt ist:



Durch längeres und höheres Erhitzen mit Phosphoroxychlorid wird
diese Verbindung nicht weiter verändert.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das vorher- gehende Chlorid.

Erhitzt man 1 Mol.-Gew. des genannten Chlorides mit $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.
Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohr auf 150° , so erfolgt leicht
Reaction. Die schwarz gefärbte Flüssigkeit wird mit Wasserdampf
destillirt und wie bei dem vorhergehenden Chlorid angegeben, ver-
fahren. Man erhält dann eine unter 16 mm Druck bei etwa 155°
siedende, dickliche Flüssigkeit.

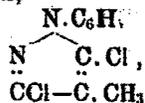
0.1706 g Sbst.: 18.6 ccm N (21° und 771 mm).

0.1894 g Sbst.: 0.2433 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2$. Ber. Cl 31.28, N 12.33.

Gef. » 31.86, » 12.41.

Es war also eine Dichlorverbindung entstanden, der man, wie im
theoretischen Theil gezeigt worden ist, die Formel eines (1)-Phenyl-
(4)-methyl-(3.5)-chlorpyrazols,



zuschreiben muss.

Rostock, November 1898.

507. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

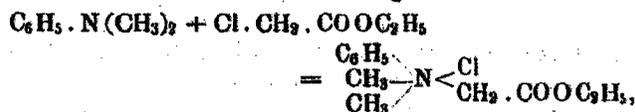
XXXI. Dimethylanilin und α -Bromfettsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

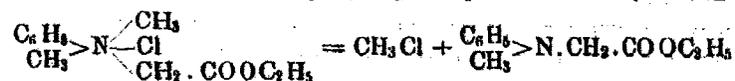
(Eingeg. am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Wenn die von mir und meinen Schülern verfolgten Verkettungsreactionen der aromatischen Basen auf sterisch-dynamische Verhältnisse zurückzuführen sind, so müssen sich auch Einflüsse der in den Bromfettsäureestern vorhandenen Methyls bei der ersten Phase des Processes, die als eine Addition zu bezeichnen ist, finden. Um solchen zu begegnen, wählte ich das Dimethylanilin.

H. Silberstein ¹⁾ erwähnt, dass die zuerst von Zimmermann ²⁾ studirte Reaction der Base mit Chloressigester:

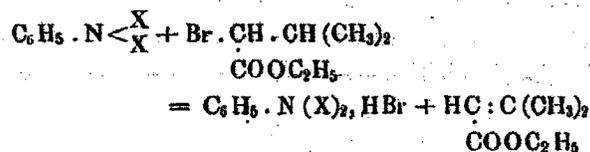


bei 100° nur in geringem Betrage stattfindet, und dass bei dem Versuche, bei 130° die Umsetzung ergiebiger zu gestalten, eine Spaltung:



eintritt.

Ferner hat M. Weinig ³⁾ beobachtet, dass Dimethylanilin merkwürdigerweise sich nicht eignet, um den α -Bromisovaleriansäureester in Dimethacrylsäureester überzuführen, während Diäthylanilin die gewünschte Umsetzung:



herbeiführt. Als Ursache soll der Umstand anzusehen sein, dass die Salze des Diäthylanilins krystallisiren, die des Dimethylanilins aber nicht.

Diese Erklärung halte ich für ungenügend. Inzwischen haben nämlich R. Scholl und R. Escalas ⁴⁾ krystallinische Chlorhydrate des Dimethylanilins beschrieben, und es ist uns gelungen, auch das Dimethylanilinbromhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{HBr}$, durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in gekühltes Dimethylanilin in schönen,

¹⁾ Diese Berichte 17, 2661.

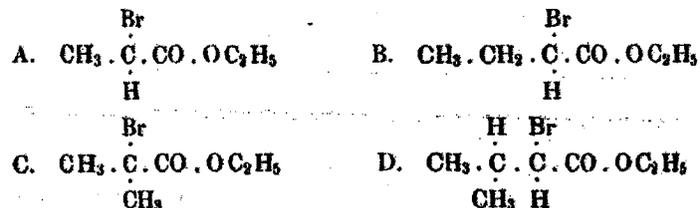
²⁾ l. c. 12, 2206.

³⁾ Ann. d. Chem. 280, 252 ff.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 3184.

farblosen Nadeln zu erhalten. Dieselben schmelzen im geschlossenen Röhrchen zwischen 72—75°, an der Luft dissoziieren sie sofort unter Bromwasserstoffentwicklung. Dasselbe Salz hat inzwischen auch B. Menshutkin dargestellt¹⁾. Im Folgenden wird ferner gezeigt werden, dass der von Weinig angegebene Unterschied zwischen Dimethyl- und Diäthyl-Anilin kein principieller ist, sondern dass beide Basen den α -Bromisovaleriansäureäthylester in Dimethacrylsäureester überführen, nur der quantitative Verlauf der Reaction ist ein anderer.

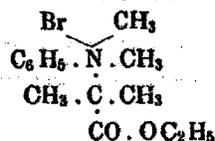
Nach meinen Erfahrungen und theoretischen Voraussetzungen musste ich Folgendes erwarten. Von den vier α -Bromfettsäureestern:



konnten A und B noch zur Addition befähigt sein, die Additionsproducte mussten aber wegen der Häufung analoger Gruppen am Stickstoff leicht zerfallen und dann, entsprechend der Beobachtung Silberstein's, Derivate des Monomethylanilins geben. Das hierbei zu erwartende Brommethyl konnte, da es reaktionsfähiger ist als das bei Silberstein's Reaction auftretende Chlormethyl, eventuell mit freien Dimethylanilin zum Salz der Ammoniumbase:

Trimethylphenylammoniumbromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, sich vereinigen²⁾.

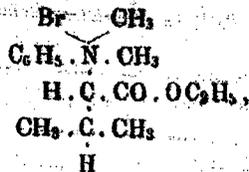
Der Bromisobuttersäureester C sollte gar keine Verkettung zeigen, da hier Collision von vier Methylgruppen auftritt:



Es war daher, falls eine Reaction überhaupt auftrat, eher zu erwarten, dass aus dem Bromfettsäureester Bromwasserstoff abgespalten würde. Dies ist auch der Fall. Der α -Bromisovalerianester D, dessen hypothetisches Additionsproduct:

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 30, Heft 6.

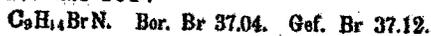
²⁾ Vgl. auch W. Städel, diese Berichte 19, 1947. Analog wie bei Bromacetyl bromid erwärmen sich auch die Combinationen von Dimethylanilin mit den homologen α -Bromfettsäurebromiden. Die Reactionsproducte wurden indess nicht näher untersucht, da sie schwierig herauskamen, mithin zu quantitativem Vergleich nicht geeignet erschienen.



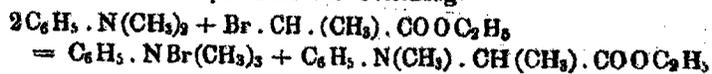
gleichfalls vier Methylgruppen in kritischen Positionen enthält, musste der Verkettung Schwierigkeiten bereiten, und in Folge dessen gleichfalls hauptsächlich abnorme Producte liefern.

Die hier entwickelten Voraussetzungen sind, wie im Folgenden gezeigt wird, in der That alle eingetroffen, und insbesondere hat sich hier, wie am Schluss der Abhandlung näher ausgeführt wird, der nach der Collisionshypothese verständliche Unterschied zwischen dem Propionrest und dem Butyrylrest sehr deutlich gezeigt.

A) Hr. Taraschtschanaky stellte zunächst das zu erwartende Trimethylphenylammoniumbromid dar, indem er das aus 30 g Methylalkohol, 10 g amorphem Phosphor, 80 g tropfenweise zugegebenem Brom entwickelte, durch Wasser und etwas Natronlauge gewaschene Brommethyl durch eine ätherische Lösung von 30 g Dimethylanilin leitete. Das erwartete Salz schied sich nach 24-stündigem Stehen der Lösung in stängigen Krystallen ab, die in Alkohol gelöst und durch Fällen mit Aether gereinigt wurden. Der Körper zersetzt sich zwischen 203 und 204°.



Nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, dass aus Dimethylanilin und α -Brompropionsäureäthylester bei 125—130° derselbe Körper entsteht, wurden entsprechend der Gleichung:



I. 60.5 g Base und 45.25 g Ester, II. 90.75 g Base und 67.8 g Ester 8 Stunden im Oelbad am Kühler auf 162.5° (Sdp. des Brompropionesters) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die blau gefärbte Reaktionsmasse, aus der sich Krystalle abgeschieden hatten, mit Aether versetzt, 24 Stunden stehen gelassen, dann das Ammoniumsalz abfiltrirt, mit absolutem Aether gewaschen, getrocknet, gewogen und mit dem oben beschriebenen identificirt. Zersetzungspunkt: 203—204°. Br: Gef. 37.04. Ber. 37.04 pCt.

Die ätherischen Filtrate wurden im Wasserbad vom Aether befreit und, nachdem ein constantes Gewicht eingetreten war, als Rohöl gewogen.

Ausbeuten:

Ammoniumsalz I. (Theorie 53.5)	Gef. 22.5 g	II. (Theorie 81)	Gef. 40.1 g
Rohöl I.	» 83.2	II.	» 118.4 »
	105.7 g		158.5 g

Es war dabei gar kein Verlust durch Gasentwicklung eingetreten. Die Umsetzung betrug bei I. 42, bei II. 52 pCt. Diese Bestimmungen sind aber nicht ganz genau, da ein Theil des Ammoniumsalzes im Rohöl gelöst bleibt. So wurden z. B. bei der Rectification des Rohöls II. aus einzelnen Fractionen noch im Ganzen 6.8 g Salz abgeschieden. Es bleibt natürlich zweifelhaft, wie viel hiervon auf ursprünglich gebildetes und gelöstes, wie viel auf während der Destillation neu gebildetes Salz zu rechnen ist.

Bei der Rectification des Rohöls mussten die nicht in Reaction getretenen Ingredientien (Brompropionester: Sdp. 162.5°, Dimethylanilin: Sdp. 192°) im Vorlauf, das Substitutionsproduct:

Methylanilinopropionsäureäthylester,

$C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, Sdp. 260—265°¹⁾

in den höher siedenden Antheilen zu suchen sein.

Die Rectificationen liessen sich ohne grössere Verluste durchführen.

	Fraction 1. und 2.:	Fraction 3., 4. und 7.:
1. 100—180°: 23.5 g	5. 100—180°: 11.5 g	8. 200—210°: 5.3 g
2. 180—200°: 21.5 »	6. 180—200°: 23.5 »	9. 210—230°: 8.5 »
3. 200—230°: 11.5 »	7. Rückstand: 10.0 »	10. 230—260°: 10.5 »
4. 230—270°: 19.5 »	45.0 g	11. 260—270°: 10.0 »
Rückstand: 5.0 »		Rückstand: 6.0 »
Verlust: 2.2 »		Verlust: 0.7 »
Rohöl: 83.2 g		40.8 g

Nachdem aus 8. und 9. noch 3 g vom Siedeintervall 230—270° heraus destillirt waren, betrug demnach die Ausbeute an Substitutionsproduct (diese 3 g und Fractionen 10 und 11): 23.5 g, während aus der erhaltenen Menge Ammoniumsalz sich 21 g Methylanilinopropionester berechnen liessen.

Die Rectification des Rohöls II. wurde in analoger Weise durchgeführt und ergab schliesslich 41.1 g zwischen 240—270° Siedendes, während aus dem Ammoniumsalz sich 40.3 g Ester berechnen. Es steht daher die Bildung des Letzteren im normalen Verhältniss zu der Bildung des Trimethylphenylammoniumbromids. Andere Producte waren nicht zu beobachten.

Der Ester erwies sich in seinen Eigenschaften — schwach gelb gefärbtes Oel — im Geruch und nach der Analyse als identisch mit dem früher aus Monomethylanilin erhaltenen.

$C_{13}H_{17}O_2N$. Ber. C 69.57, H 8.21.
Gef. » 69.50, » 8.37.

Da hier grössere Mengen des Esters zur Verfügung standen, wurden die früher resultatlos verlaufenen²⁾ Verseifungsversuche wiederholt. Diese hatten wenigstens den Erfolg, dass das erwartete

¹⁾ Diese Berichte 30, 3175. ²⁾ l. c. 3176.

Methylphenylalanin, $C_9H_9 \cdot N(CH_3) \cdot OH(CH_3) \cdot COOH$.

als ein zähes braunes Oel isolirt wurde. Einige Male in Sodatlösung aufgenommen, mit Schwefelsäure vorsichtig freigemacht und mit Aether ausgeschüttelt, erwies sich das Oel, welches nach dem Trocknen der Aetherlösung mit Chlorcalcium und nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb, als »analyserein«.

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. C 67.03, H 7.26, N 7.81.

Gef. » 67.03, » 7.67, » 7.70.

B) Hr. Grünberg studirte die Umsetzung des Dimethylanilins mit α -Brombuttersäureäthylester. Hier hätte der früher beschriebene

Methylanilinobuttersäureäthylester,

$C_8H_9 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$ (Sdp. 270—275°¹⁾,

entstehen können. Es ist aber früher gezeigt worden, dass sich schon, wenn man vom Methylanilin ausgeht, die Ausbeute bedeutend verschlechtert, sobald man vom Propionderivat (bei 100°: 89.5 bzw. 91.1 pCt. Umsetzung) zum Buttersäurederivat (bei 100°: 65.4 pCt. Ausbeute) fortschreitet. Da nun sub A) selbst bei 162.5° (vgl. oben) nur 42 bzw. 50 pCt. umgesetzt waren, so war anzunehmen, dass hier die Ausbeuten viel geringer würden. Dass dem so ist, ergeben die folgenden Beobachtungen.

Als 2 Mol.-Gew. Base und 1 Mol.-Gew. Ester auf dem Wasserbad erwärmt wurden, trat zwar Trennung in zwei Schichten, aber keine Krystallausscheidung ein, bei 130° im Oelbad zeigten sich wenig Krystalle, deren Menge nicht zunahm bei 8—9-stündigem Erhitzen. Die Flüssigkeit hatte sich in zwei Schichten getrennt. Die obere, leichter bewegliche, sowie die untere, schmierige liessen weder beim directen Versetzen mit Aether, Chloroform, Ligroin, Benzol, noch auch nach dem Lösen in Alkohol und darauffolgenden Fällungsversuchen mit den genannten Solventien Krystalle ausfallen. Es war daher offenbar nur spurenweise das Trimethylphenylammoniumbromid entstanden. Die obere Schicht wurde an der Luft, die untere im Vacuum destillirt. Erstere lieferte die zwischen 150—210° aufgefundenen Ausgangsmaterialien, in denen sich bald weisse Krystalle des erwarteten Ammoniumsalzes (Zersetzungspunkt 203°) absetzten, aber nur in dem zwischen 150—210° übergegungenen Antheil, Vorläufe und Nachläufe lieferten keine Krystalle.

Offenbar war das Salz erst beim Destilliren entstanden, die Umsetzungstemperatur fällt mithin mit dem Siedeintervall der Ingredienten zusammen. Die untere Schicht, bei 30 mm zwischen 60 und 200° übergehend, lieferte in den von 60—150° aufgefundenen Antheilen krystallinisches Ammoniumsalz.

¹⁾ Diese Berichte 30, 3175.

Die erwartete Umsetzung war also eingetreten, da aber die Umsetzungstemperatur so nahe dem Zersetzungspunkt des Ammoniumsalzes war, musste auf eine quantitative Bestimmung desselben verzichtet werden. Um nun zu constatiren, dass nicht etwa eine Spaltung des α -Brombuttersäureesters in Crotonsäureester eintritt, wurde ein Versuch zwischen 105–175° angestellt: es ergab sich kein ungesättigter Ester (vgl. unten das Verhalten des Bromisobuttersäureesters). Der neben dem Bromid der quaternären Base zu erwartende Methylänilinobuttersäureester war nach der Fractionsausbeute in sehr geringer Menge entstanden; um die Bildung ergiebiger zu gestalten, wurden noch 3 Versuche unter Druck angestellt. Bei 200–205° war nach 5-stündigem Erhitzen die Menge Ammoniumsalz sehr gering, bei 205–210° trat überhaupt kein Salz mehr auf, letzteres zersetzt sich, wie oben angegeben, bei 205–214°. Auch die Destillation der öligen Reactionsmasse (zwei Schichten) lieferte nun keine Krystalle mehr, aber auch nur geringe Mengen hochsiedender Antheile. Schliesslich wurde im Autoclaven das Ingredientengemisch 7 Stunden auf 174–184° erhitzt, wobei ein constanter Druck von 17 Atmosphären auftrat. Der Inhalt bestand diesmal aus einer einzigen, zähen, schwarzrothen, schmierigen Masse, die in Chloroform löslich war. Aether musste ihr das Substitutionsproduct entziehen. Die Ausbeuten an letzterem sind aber sehr gering. Aus 45 g Base und 36 g Ester wurden an ätherlöslichen Antheilen erhalten:

205–210°: 2.2 g	225–230°: 2 g	245–250°: 1 g
210–215°: 1.7 »	230–235°: 1 »	250–255°: 1 »
215–220°: 3.0 »	235–240°: 1 »	255–300°: 2 »
220–225°: 2.4 »	240–245°: 1 »	

Eine Reinigung der letzten Fraction war wegen der geringen Menge derselben ausgeschlossen. Die Vorläufe oberhalb 200° bestanden grösstentheils noch aus Dimethylanilin:

$C_8H_{11}N$.	Ber. C 79.34, H 9.09, N 11.57.
Gef. 215–220°	» 78.37, » 9.57, » 11.59.
» 225–230°	» 78.31, » 9.51, » 11.76.

C) Hr. Brodsky untersuchte die Umsetzung des Dimethylanilins mit α -Bromisobuttersäureäthylester.

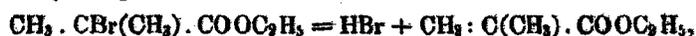
62 g Base (2 Mol.-Gew.), 51 g Ester (1 Mol.-Gew.) wurden 30 Stunden auf 170° erhitzt. Es war hierbei kein Gewichtsverlust durch Gasentwicklung (CH_3Br) eingetreten. Die Destillation ergab ($b = 760\text{ mm}$):

40–140°: 3.8 g	170–180°: 6.1 g	Rückstand 27.7 g
140–150°: 3.4 »	180–190°: 24.4 »	Verlust . . 2.6 »
150–160°: 3.3 »	190–195°: 24.1 »	Summa . . 113.0 g
160–170°: 2.8 »	195–197°: 14.8 »	

Vom Ausgangsmaterial, Sdp. 162° bzw. 192°, waren mithin ungefähr 78 g = ca. 70 pCt. regenerirt, ein Beweis für die Trägheit der

Reaction. Beim Siedintervall des Methacrylsäureesters (115—120°) war nichts zu erhalten, das Reactionsproduct war aber im Rückstand enthalten; da sich dieser nicht destilliren liess und zähfest war, konnte er auch das normale Verkettungsproduct: den Methylanilinoäbuttersäureäthylester, nicht enthalten. Er wurde in Alkohol gelöst, worauf durch Ligroin geringe amorphe Antheile ausgeschieden wurden. Die Ligroin-Alkohol-Lösung hinterliess beim Verdampfen ein dickes, gelbbraunes Oel, welches durch heisse Kalilauge nur spurenweise angegriffen wurde. Der in Kalilauge unlösliche Theil wurde in Aether gelöst und hinterliess nach dem Verdampfen des Aethers eine durchscheinende, amorphe Masse, welche sich als stickstofffrei erwies und identisch war mit dem Polymerisationsproduct des Methacrylsäureäthylesters (s. u.). Die Abweichung in der Analyse erklärt sich daraus, dass man den Körper nicht weiter reinigen konnte (ber. C 63.16, gef. 60.4, ber. H 8.77, gef. 8.32 pCt.).

Da mithin keine Verkettung eingetreten war, sondern lediglich eine Spaltung des α -Bromisobuttersäureesters:



wurden noch drei Versuche mit äquimolekularen Mengen von Dimethylanilin und Ester angestellt und zwar 1. bei 130° (50 Stunden), 2. bei 160° (20 Stunden), 3. bei 170° (80 Stunden), die wesentlich alle denselben Verlauf nahmen. Aus einzelnen Fractionen war stets eine sehr geringe Menge des Trimethylphenylammoniumbromids zu isoliren. Ich beschränke mich darauf, den dritten Versuch genauer zu beschreiben, da er zweimal durchgeführt und das erste Mal durch Destillation, das zweite Mal durch Lösungs- bzw. Fällungs-Mittel die Producte aufgearbeitet wurden.

Der Gewichtsverlust der verwendeten 203.5 g betrug nur 4.5 g, also auch bei Anwendung von nur einem Mol.-Gew. Bass war kein Bromwasserstoff oder Brommethyl ausgetreten. Die Reaktionsmasse bestand aus zwei Schichten: obere 112.7 g, untere 75.4 g. Verlust beim Scheiden der zähen Massen 10.9 g. Destillation bei 25 mm:

Obere Schicht:		Untere Schicht:	
1.	— 70°: 3.7 g	1.	— 75°: 4.3 g
2.	70—80°: 4.9 »	2.	75—85°: 3.8 »
3.	80—90°: 23.1 »	3.	85—95°: 4.7 »
4.	90—100°: 3.9 »	4.	95—105°: 3.4 »
5.	100—110°: 3.7 »	5.	105—115°: 2.6 »
6.	110—120°: 4.2 »	6.	115—125°: 5.8 »
7.	120—130°: 3.0 »	7.	125—135°: 3.4 »
8.	130—180°: 9.2 »	8.	135—185°: 9.9 »
9.	180—185°: 0.7 »	9.	185—190°: 3.7 »
	Rückstand: 41.7 »		Rückstand: 28.8 »
	Verlust: 4.6 »		Verlust: 5.0 »

Oberhalb 125° traten weisse Nebel auf, und der Druck stieg in Folge dieser Gasentwicklung. Das Destillirbare war in beiden Schichten unzersetztes Ausgangsmaterial. In der Kälte traten bei Fraction 3, 4 und 5 der oberen Schicht durchsichtige, gelatinöse, bei 6 und 7 geringe krystallinische Ausscheidungen auf. No. 8 blieb ölig. Die Fractionen 1, 2, 7 der unteren Schicht lieferten sehr geringe Krystallmengen, 3, 4, 5, 6 weisse, theilweise durchscheinende, gelatinöse Massen, No. 8 und 9 blieben klar. Da in letzteren das normale Verkettungsproduct hätte enthalten sein müssen, die Siedeintervalle aber wegen der zuvor erwähnten Gasbildung zu hoch schienen, wurden die Fractionen 8 der oberen und 8 und 9 der unteren Schicht vereinigt und nochmals bei 25 mm rectificirt (21.8 g). Folgendes Bild zeigt, dass kein Verkettungsproduct, das bei etwa 160–170° hätte sieden müssen, entstanden war:

90–130°: 11 g	150–160°: 0.6 g	180–187°: 1.0 g
130–140°: 0.4 »	160–170°: 0.4 »	Rückstand: 4.0 »
140–150°: 0.5 »	170–180°: 0.6 »	Verlust: 2.5 »

Die Destillationsrückstände, welche bei der oberen Schicht 36, bei der untern 39 pCt. betragen, stellen neben Dimethylanilinbromhydrat polymere Modificationen des Methacrylsäureesters dar, deren Trennung sehr schwierig ist. Ein besonderer Versuch zeigte, dass diese Körper nicht erst bei der Destillation, sondern schon während der Reaktionsdauer sich bildeten. Die verschiedenen, durch Lösen in Alkohol, fractionirtes Fällen mit Aether bezw. Ligroin erhaltenen Antheile zeigen dieselbe Zusammensetzung, aber verschiedene Schmelz- bezw. Zersetzungs-Punkte: z. B. a) Sintern 165°, blasig 212°, Zusammenschmelzen 218°; b) Aufblähen 177°, Schmelzen 180°. Auf diese Polymethacrylsäureester, die ich auch bei der Einwirkung verschiedener Natriumalkoholate auf α -Bromisobuttersäureester erhielt, werde ich seiner Zeit bei der Mittheilung der Verkettungserscheinungen der Alkohole noch ausführlicher zu sprechen kommen.

D) Die Umsetzung mit α -Bromisovaleriansäureäthylester wurde mit verschiedenen Mengen Base vorgenommen.

I. Nach Weinig¹⁾ wurden 42 g Ester, 63 g Dimethylanilin 6 Stunden im Oelbad im Sieden erhalten, die überschüssige Base mit verdünnter Salzsäure entfernt; der ätherlösliche Theil im Vacuum destillirt (b = 34 mm).

1. –50°: 0.05 g	90–100°: 1.3 g
2. 50–60°: 0.22 »	100–110°: 1.22 »
3. 60–70°: 0.40 »	110–x°: 2.2 »
4. 70–80°: 8.29 »	Rückstand: 1.23 »
5. 80–90°: 4.75 »	Summe 17.46 g

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 252.

Die Hauptfractionen 4 und 5 unterschieden sich vom Bromisovalerianester durch Geruch und spezifisches Gewicht. Sie enthielten nur wenig Brom und erwiesen sich bei der (s. u.) vorgenommenen Rectification als Dimethacrylsäureester.

II. 42 g Ester, 24.2 g Base (1 Mol.-Gew.), wie oben erhitzt, zeigten nach 1 Stunde zwei Schichten. Die Temperatur des Dampfes betrug anfangs 182° und sank allmählich auf 165°, ein Zeichen, dass niedrig siedende Producte entstanden. Der Gewichtsverlust betrug 9.7 g. Aether zerlegte das Reactionsproduct in zwei Schichten:

a) Schweres Oel, unlöslich (Salz)	. 26.5 g
b) Lösliches Rohöl 26.75 "
Harziger Rückstand 2 "
	55.25 g

	Destillation von	
	a) bei 30 mm	b) bei 34 mm
70—80°:	0.41	1.80
80—90°:	0.84	1.54
90—100°:	1.10	1.60
100—110°:	0.67	1.95
110—120°:	1.88 ¹⁾	0.45
120—130°:	1.20	0.30
130—140°:	1.87 ²⁾	0.25
140—150°:	0.04	0.10
150—160°:	0.17	0.20
160—170°:	0.12	0.56
170—180°:	—	0.84
180—225°:	2.94	—
Rückstand:	3.88	1.17
Verlust:	9.00 ³⁾	7.95

Bei b) waren ausserdem 6.60 g Vorlauf in den Vacuumapparat durch Verdunstung aus dem Fractionsgläschen übergegangen.

Die höchste Fraction von a) wurde fest und erwies sich durch Schmp. 270°, Krystallform und Bromgehalt als Anilinbromhydrat.



Ein Controllversuch ergab, dass Methylanilinbromhydrat bei der Destillation in Dimethylanilin und Anilinbromhydrat, Schmp. 278° (Br: ber. 45.9, gef. 45.6 pCt.) überging. Es war also bei obiger Reaction das Dimethylanilin theilweise gespalten worden (vgl. a. unten sub III). Die Rectification der niedrig siedenden Anthelle von b) wurde vorgenommen, nachdem dieselben mit den analog siedenden des Versuches III vereinigt worden waren.

III. 42 g Ester, 48.4 g Base (2 Mol.-Gew.), wie oben erhitzt. Der Siedepunkt fiel von 186° auf 181°. Der Gewichtsverlust betrug 10.4⁴⁾g.

¹⁾ b = 100 mm. ²⁾ b = 90 mm. ³⁾ Bromwasserstoff beobachtet.

Für ein Molekül abgespaltenes Methylbromid berechnen sich 9.5 g. Ein Controllversuch ergab, dass in der That Brommethyl entweicht: nachgewiesen durch Einleiten in ätherische Dimethylanilinlösung, aus der sich farblose Krystalle des Trimethylphenylammoniumbromids, Zersetzungspunkt 215° (Br 36.79, ber. 27.03 pCt.), absetzten.

Die Rectification der durch Aether getrennten Reactionsproducte ergab ein ähnliches Bild wie sub II, nur wurden natürlich ($b = 45$ mm) zwischen $90-120^{\circ}$ grössere Mengen Dimethylanilin (39 g) zurückgewonnen. Der in Aether lösliche Theil enthielt ferner im Vorlauf: Dimethylacrylsäureester, durch Spuren des Bromisovaleriansäureesters verunreinigt: ($b = 760$ mm).

Fraction: $145-150^{\circ}$: 0.58 pCt. Brom

151 $^{\circ}$: 0.78 » »

151-155 $^{\circ}$: 1.50 » »

Die höchste Fraction ergab bei der Rectification ($b = 58$ mm) ein zwischen α) $170-180^{\circ}$ bzw. ρ) $180-190^{\circ}$ übergehendes, gelbliches Oel, welches nach Siedepunkt und Analysen sehr wohl das, allerdings in sehr geringer Menge entstandene, normale Verkettungsproduct:

α -Methylanilinoisovaleriansäureäthylester,



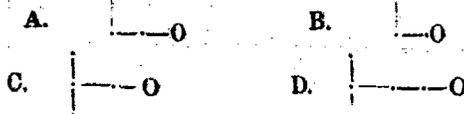
sein kann.

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 71.49, H 8.94.

Gef. α) » 70.22, » 8.25.

» ρ) » 70.62, » 8.78.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass Dimethylanilin sämtliche vier α -Bromfettsäureester angreift, dass Propionsäureester A ein Substitutionsproduct:



C und D der Hauptsache nach ungesättigte Ester (Ausweichproducte) liefern, während B weder zu der einen, noch der andern Reaction in quantitativ nennenswerther Menge befähigt ist. Auch hier äussert sich demnach der Unterschied in den Positionen 1-4 und 1-5 sehr deutlich:



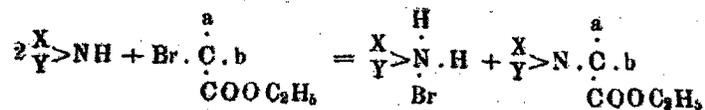
Hrn. Dr. Bernhard danke ich auch an dieser Stelle bestens für die bei den sub D beschriebenen Versuchen geleistete, werthvolle Hilfe.

509. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
 XXXII. Vergleich der mit den α -Bromfettsäureestern in
 Reaction gebrachten aromatischen Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von
 Hrn. R. Stelzner.)

Nachdem nun meine Versuche über die nach dem Schema:



verlaufenden Verkettungen abgeschlossen sind, will ich im Folgenden die Resultate etwas allgemeiner formuliren. Das Ziel der Arbeit war die Aufklärung des indirecten Einflusses von X, Y, a und b auf den quantitativen Verlauf der Reaction. Soweit eine Umsetzung überhaupt stattfand, war auch die Verkettung eingetreten: ein Uebergang eines α -Bromfettsäureesters unter Bromwasserstoffabspaltung in ein Derivat der Akrylsäurereihe war weder bei den primären, noch bei den secundären Basen beobachtet worden. Zu der eben charakterisirten Reaction gab nur die tertiäre Base, Dimethylanilin, und zwar beim α -Bromisobuttersäure- und α -Bromisovaleriansäure-Ester Veranlassung¹⁾.

Der Einfluss des ersten Substituenten a wurde beim Brompropionsäureester (a = CH₃), Brombuttersäureester (a = C₂H₅), Bromisovaleriansäureester [a = CH(CH₃)₂] und Bromphenylessigsäureäthylester (a = C₆H₅) verfolgt. In allen Fällen ergab sich beim Vergleich der analogen, aber bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuche, dass höhere Temperatur die Umsetzung erhöht. Die Fehler, welche der angewendeten Methode naturgemäss anhaften, dürften auf etwa 5 pCt. veranschlagt werden, sodass also nur grössere Abweichungen als wirkliche Verschiedenheiten berücksichtigt werden können.

Bei der nachträglichen Controlle einiger Versuchszahlen haben sich gegenüber den früher mitgetheilten Zahlen Veränderungen ergeben, die ich kurz hier anführen will.

Ortho-Toluidin (5.35 g), mit α -Brompropionsäureester (4.5 g) 4 Stdn. auf 100° erhitzt, ergaben a) 80.5, b) 80.0 pCt. Umsetzung. Dass früher²⁾ nur 54.2 pCt. gefunden waren, beruht darauf, dass zur Reinigung des Toluidinbromhydrats Chloroform verwendet worden war. Darin aber ist das Salz stärker löslich, als in den sonst benutzten Waschflüssigkeiten, wie folgender Versuch zeigt.

¹⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung.

²⁾ Diese Berichte 30, 2464.

2.5 g Salz, mit je 50 com Lösungsmittel bei 18° dreiviertel Stunden im Schüttelapparat geschüttelt, filtrirt, mit 10 com nachgespült, ergaben bei

	Chloroform	Aether	Benzol	Ligroin (56—60° Sdp.)
Ungelöst:	1.8376	2.4812	2.4895	2.4795
Gelöst:	0.5752	0.0370	0.0050	0.0030
Mithin:	23.0 pCt.	1.48 pCt.	0.2 pCt.	0.13 pCt.

m-Toluidin setzt sich unter den früher ¹⁾ angegebenen Bedingungen mit α -Bromisovaleriansäureester zu 43.51 pCt. um.

Aethylanilin wurde nachträglich auch bei 100° bestimmt ²⁾. Die Umsetzungen betragen mit α -Brombuttersäureester: 22.5 pCt.; mit α -Bromisobuttersäureester: 5.3 pCt.; mit α -Bromisovaleriansäureäthylester: 2.0 pCt.

Dass die l. c. sub 4 angegebene Zahl durch 14.6 zu ersetzen ist, habe ich bereits in der XXVII. Abhandlung (über Benzylanilin) mitgetheilt.

Für den Fall $a = CH_3$ (Propionderivate) ordnen sich die Basen folgendermaassen, wobei mit den nahezu den theoretischen Werth der Umsetzung zeigenden begonnen werde:

	X	Y	bei 100°	120—130°
Benzylamin	$C_6H_5 \cdot CH_2$	H	98 pCt.	—
Anilin	C_6H_5	H	95 „	95 pCt.
<i>m</i> -Toluidin	$CH_3 \cdot C_6H_4$	H	94 „	—
<i>p</i> -Toluidin	$CH_3 \cdot C_6H_4$	H	92 „	93 pCt.
<i>m</i> -Xylidin	$(CH_3)_2 \cdot C_6H_3$	H	91 „	96 „
Piperidin	$(CH_2)_5$	H	91 „	—

Es folgen:

	X	Y	100°	120—130°
<i>p</i> -Chloranilin	$Cl \cdot C_6H_4$	H	92 pCt.	—
Methylanilin	C_6H_5	CH_3	90 „	—
<i>m</i> -Chloranilin	$Cl \cdot C_6H_4$	H	87 „	—
Aethylanilin	C_6H_5	C_2H_5	79 „	96 pCt.
<i>o</i> -Toluidin	$CH_3 \cdot C_6H_4$	H	80 „	96 „
Nitrotoluidin (1,2,4)	$NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	H	71 „	88 „
<i>o</i> -Chloranilin	$Cl \cdot C_6H_4$	H	61 „	—
<i>m</i> -Nitranilin	$NO_2 \cdot C_6H_4$	H	59 „	87 pCt.
<i>p</i> -Nitranilin	„	„	5 „	80 „
Benzylanilin	C_6H_5	$CH_2 \cdot C_6H_5$	0 „	50 „
Nitrotoluidin (1,2,5)	$NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	H	0 „	42 „
<i>o</i> -Nitranilin	$NO_2 \cdot C_6H_4$	H	0 „	14 „
Nitrotoluidin (1,3,4)	$NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$	H	0 „	7 „
Diphenylamin	C_6H_5	C_6H_5	0 „	0 „

¹⁾ l. c. 2468 sub 14.

²⁾ l. c. 3179.

Die soeben aufgestellte dynamische Scala gilt auch, soweit untersucht, für $a = C_2H_5$:

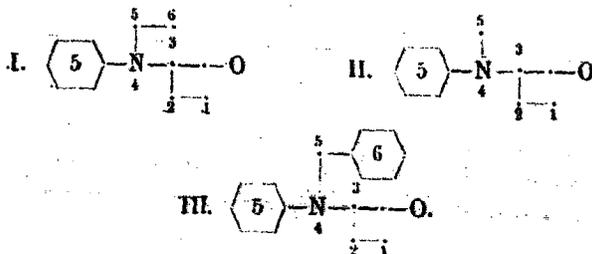
	bei 120–130°
Benzylamin	94 pCt.
<i>p</i> -Toluidin	93 »
<i>m</i> -Xylidin	89 »
<i>m</i> -Toluidin	87 »
Anilin	86 »
<i>o</i> -Toluidin	81 »

Die Unterschiede sind hier also sehr gering, gross dagegen z. B. bei den secundären Basen:

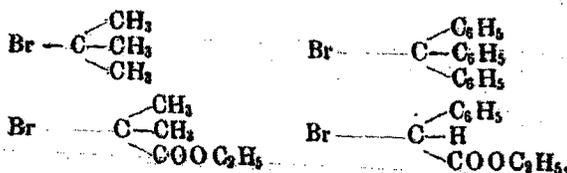
	bei 120–130°
Aethylanilin	66 pCt.
Benzylanilin	13 »

	bei 100°
Piperidin	88 pCt.
Methylanilin	65 »
Aethylanilin	22 »

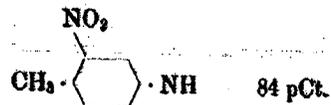
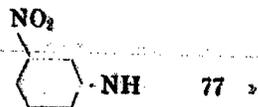
Kein Werth ist grösser, als der entsprechende für $a = CH_3$. Besonders auffallend ist das starke Sinken von Aethylanilin (I) gegen Methylanilin (II) bei 100° und von Benzylanilin (III) gegen Aethylanilin bei 120–130°. Der »räumliche Factor« scheint hier in der kritischen Position 1–6 zu Tage zu treten, wie folgende Bezifferung zeigt:



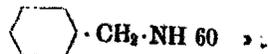
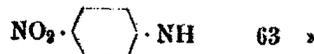
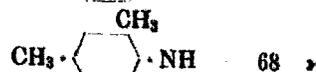
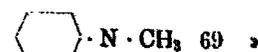
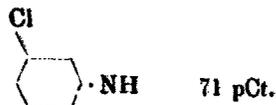
Ein ganz anderes Bild erhält man dagegen für $a = C_6H_5$. Es war ja von vornherein zu erwarten, dass das reagierende Bromatom im Phenylbromessigester lockerer sitzen würde, als in den Alkylbromessigestern. Räumlich-dynamisch lässt sich dies Verhältnis mit den früher bei den Verkettungen des Malonesters beschriebenen vergleichen:



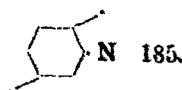
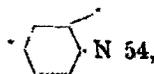
d. h. in den relativ wasserstoffarme oder sauerstoffreiche Reste enthaltenden Molekeln schwingt das Bromatom an einer exponierteren Stelle, als in den wasserstoffreichen und sauerstoffärmeren Gebilden. Für das Zustandekommen der Verkettung ist aber nicht allein die lockere Stellung des Bromatoms, sondern auch der Bau der zu verkettenden Base von Bedeutung. Hier tritt nun ein bemerkenswerther Einfluss jener Metasubstituenten zu Tage, welche die Nitrogruppe enthalten. Diese erhöhen die Umsetzung im Vergleich mit der des Anilins:



Dem Anilin nahe stehen:



Auffallend erscheint, dass das Xylidin mit 68 pCt. die folgende Gruppe und insbesondere das *o*-Toluidin (43 pCt.) überragt. Dieser Fall steht nicht vereinzelt da: er wiederholt sich, wie unten gezeigt wird, bei der Verkettung mit α -Bromisobuttersäureester: 61 bzw. 47 pCt., und ein ähnliches Verhältniss hat N. Menschutkin¹⁾ bei der Umsetzung der Basen mit Allylbromid gefunden:



Man ersieht daraus, dass der »hemmende« oder »schützende« Einfluss der Orthosubstituenten sich durchaus nicht immer gleichartig äussert. Insbesondere werde ich später bei meinen Studien über die Phenole Analoges mittheilen und dann auch der Frage näher treten, wie weit die meist angenommene Symmetrie des Benzolringes durch Einfügung zweier Gruppen, insbesondere bei verschiedenen Temperaturen, verändert zu werden scheint.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2966—2975.

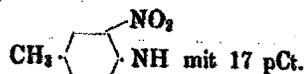
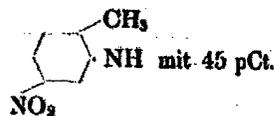
Es folgt nun eine Gruppe von Basen, die sich mit 40--50 pCt. verkotten, bei denen mithin keine speciellen Unterschiede auftreten:

Piperidin mit 51 pCt.

o-, *m*-, *p*-Toluidin mit 43, 48, 43 pCt.

o-Chloranilin, Aethylanilin, Benzylanilin mit 49, 47, 40 pCt.

Ferner *o*-Nitranilin mit 42 pCt. und das dem *o*-Toluidin entsprechende Nitrotoluidin:



Am ungünstigsten erweist sich das zuletzt formulierte Isomere, während das Diphenylamin mit 27 pCt. die vorletzte Stelle einnimmt. Die zuletzt genannten Basen waren ja auch, wie oben gezeigt wurde, für $\alpha = \text{CH}_3$ die ungünstigsten. — Ordnet man die Basen nach der Art ihrer Substituenten in fünf Gruppen, so ergibt sich folgendes Bild:

I. Alkylierte Aniline:

o-Toluidin 43 pCt. *p*-Toluidin 43 pCt. *m*-Toluidin 48 pCt. *m*-Xylidin 68 pCt.

II. Chloraniline:

ortho 49 » para 72 » meta 71 »

III. Nitroaniline:

ortho 42 » para 63 » meta 77 »

IV. Nitrotoluidine:

-NH	1	}	1	45	}	1	84
-CH ₃	4	17	2	}	4	}	3
-NO ₂	2		5				

V. Secundäre Basen:

Phenylanilin 27 pCt. Benzylanilin 40 pCt. Aethylanilin 47 pCt.
Piperidin 51 » Methylanilin 69 »

Von den 20 untersuchten Fällen ist bei 12 Basen der Einfluss von Phenyl statt Methyl ungünstiger, bei 8 dagegen günstiger. Letztere sind die sämtlichen Nitrobasen und die beiden secundären Basen: Benzylanilin und Diphenylamin, erstere die Alkyl- und Chlor-Derivate. Es ist also hier eine ähnliche Scheidung in zwei Gruppen aufgetreten, wie sie den bekannten Substitutionsregeln der Benzolreihe zu Grunde liegt: offenbar eine merkwürdige Aeusserung der ›indirecten Wirkungen‹.

Für den Fall $\alpha = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, α -Bromisovaleriansäureäthylester, ergaben sich ganz allgemeine Erschwerungen der Verkettungen. Die secundären Basen reagiren, ausser Piperidin (49 pCt. bei 100°), fast garnicht. Bei 100° Methylanilin 0; Aethylanilin 2 pCt. Bei 120–130° Aethylanilin 8; Benzylanilin 0; Diphenylamin 0 pCt.

Die doppelte Verzweigung am Kohlenstoff (Isopropylradical) in Combination mit der doppelten Verzweigung am Stickstoff äussert sich mithin, wie erwartet, dynamisch höchst ungünstig. Beim Piperidin allein ist diese, gegenüber dem sich nähernden Verkettungsrest als rückstossend anzusehende Wirkung der Zweige dadurch vermindert, dass diese selbst einem Ringe angehören, mithin nicht in den ausgedehnten Bahnen zu schwingen vermögen, wie die unter einander nicht verketteten, beiden Zweige der andern Basen. — Von den primären Basen überragt auch hier das Benzylamin mit 88 pCt. bei 120–130° alle andern:

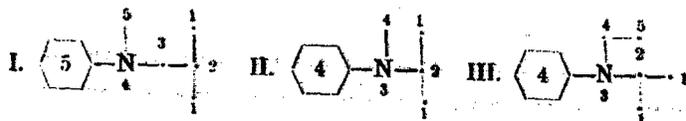
m-Toluidin 44, *p*-Toluidin 38,
Anilin 23, *o*-Toluidin 14.

Hier schliesst sich endlich auch das dem *o*-Toluidin analog gebaute Xylidin mit 14 pCt. an. —

Der Fall $a = \text{CH}_3$ und $b = \text{CH}_3$ gestaltet sich wieder günstiger, was einmal mit der früher öfters charakterisirten, intermolekularen Umlagerung:

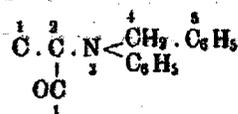


— Verkettung in der β - statt in der α -Stelle — zusammenhängt, da hierbei der zweite Methylzweig verschwindet, ferner aber auch im Sinne der Collisionshypothese gedeutet werden kann: bei Isovaler-(I) ist die kritische Position 1 und 1 zu 5, bei Isobutter-(II) um 1 und 1 zu 4 vorhanden:



Die dynamische Wirksamkeit von X und Y zeigt ein ähnliches Bild, wie die oben für Propionderivate ($a = \text{CH}_3$; $b = \text{H}$) aufgestellte. Nur Aethylanilin (III) verschiebt sich um zwei Plätze nach unten, was offenbar mit der hier hinzutretenden Collision (1 und 1 zu 5) zusammenhängt.

	bei 100°	bei 120–130°
Benzylamin	— pCt.	90 pCt.
<i>m</i> -Toluidin	62 »	81 »
Piperidin	56 »	— »
<i>p</i> -Toluidin	38 »	77 »
Anilin	24 »	67 »
<i>p</i> -Chloranilin	23 »	— »
<i>m</i> -Xylidin	19 »	61 »

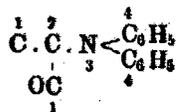


bei 100°

bei 120°

0 pCt.

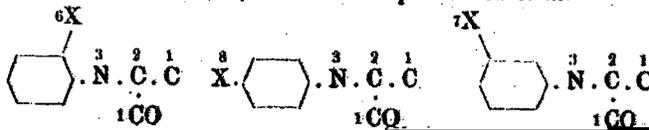
50 pCt.



0 »

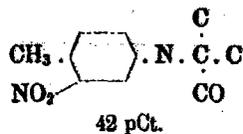
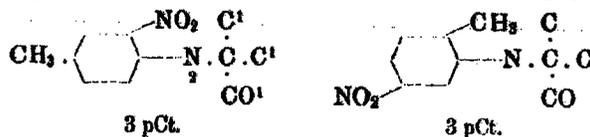
0 »

Schwieriger gestaltet sich die Illustration der im Benzolkern vorhandenen Substituenten, da wir ja leider über die Configuration dieses Kerns noch garnichts wissen. Klar tritt auch hier, wie sonst oft beobachtet, der deprimirende Einfluss der Orthostelle hervor im Gegensatz zur Parastelle; z. B. für Propionsäurederivate:

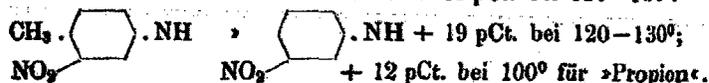
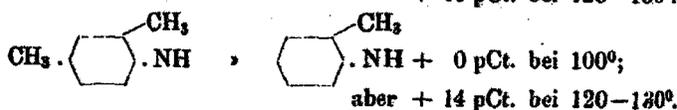
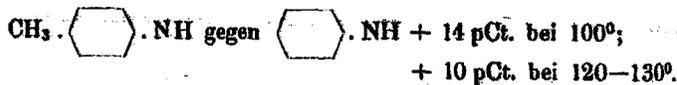


X = NO₂ { 0 » 5 » 59 » »
14 » 80 » 87 » bei 130°

Die Trisubstitutionsproducte mit besetzter Orthostelle sind die ungünstigsten, z. B. für Isobuttersäurederivate bei 120–130°:



Besonders auffallend ist endlich der erhöhende Einfluss, den in den 3 studirten Fällen die paraständige Methylgruppe ausübt, z. B. für »Isobuttersäurederivate«:



Durch solche Fingerzeige, die ich für die Auswahl des Verkettungsmaterials bei meinen im Gange befindlichen Studien über die Phenole verfolgen werde, hat sich mir mehr und mehr die Ueberzeugung aufgedrängt, dass die sechs Benzolkohlenstoffatome in den Benzolderivaten stark aus den symmetrischen Schwingungsbahnen, die sie in Benzol selbst durchlaufen mögen, herausgedrängt sind, wie ich dies schon vor einigen Jahren in meinem »Handbuch der Stereochemie«¹⁾ erörtert habe.

509. Georg Heyl: Ueber Oxydiphenylketon.

(Eingegangen am 23. November.)

Vor einigen Jahren hat Staedel²⁾ ein Oxydiphenylketon (Oxyfluorenon) durch eine eigenthümliche Reaction, nämlich innere Condensation eines Benzophenonabkömmlings, erhalten. Ich habe eine Anzahl von Derivaten desselben dargestellt, die ich im Folgenden kurz beschreibe.

Als Ausgangsmaterial diente *o-o*-Dinitrobenzophenon (Schmp. 133°), welches durch Reduction mittels Eisenpulver und Eisessig nahezu quantitativ in *o-o*-Diamidobenzophenon (Schmp. 132—133°) verwandelt wurde.

Bei dieser Reduction wurde das *o-o*-Nitroamidobenzophenon aufgefunden. Lange, braungelbe Nadeln. Schmp. 149—150°.

Von Derivaten des *o-o*-Diamidobenzophenons wurden dargestellt:

Diacetverbindung,
$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \quad \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \end{array}$$
 Schwachgrünliche, durchsichtige, derbe Krystalle. Schmp. 154°.

o-o-Dijodbenzophenon,
$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{J} \quad \text{C}_6\text{H}_3\text{J} \end{array}$$
 Weisse, glänzende Blättchen. Schmp. 106—107°.

Feste Diazoverbindung,
$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H} \end{array}$$
 Weisse Nadelchen. Verpufft beim Erhitzen. Im Capillarröhrchen bei 111—112° Zersetzung unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Mit α -Naphthol prachtvolle Carmoisinrothfärbung.

¹⁾ S. 788 ff.

²⁾ Diese Berichte 27, 3363; 28, 111 und Ann. d. Chem. 288, 176.

Aus dem mittels Aethylnitrit gewonnenen Diazoprodukt des *o*-Diamidobenzophenons wurden durch Zersetzen mit heissem Wasser Xanthon und Oxydiphenylenketon erhalten, die durch ihr Verhalten zu Alkalien zu trennen sind.

Reines Oxydiphenylenketon, $\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CO}}{\text{C}_6\text{H}_5}\cdot\text{OH}$, bildet gelbe Nadeln. Schmp. 115°. Dasselbe wurde durch die folgenden Derivate charakterisirt:

Oxim, $\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{C:N.OH}}{\text{C}_6\text{H}_5}\cdot\text{OH}$. Schwach gelbgefärbte Nadeln. Schmp. 169—170°.

Hydrazon, $\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{C:N.NH.C}_6\text{H}_5}{\text{C}_6\text{H}_5}\cdot\text{OH}$. Goldgelbe Nadeln. Schmp. 173—174°.

Acetylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CO}}{\text{C}_6\text{H}_5}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$. Weisse Blättchen oder Nadeln. Schmp. 130—131°.

Benzoylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CO}}{\text{C}_6\text{H}_5}\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})$. Gelbe Nadeln. Schmp. 128—129°.

Benzylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CO}}{\text{C}_6\text{H}_5}\cdot\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)$. Gelbliche Nadeln. Schmp. 93—94°.

Methylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CO}}{\text{C}_6\text{H}_5}\cdot\text{OCH}_3$. Gelbe Nadeln. Schmp. 141.5—142.5°.

Aethylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CO}}{\text{C}_6\text{H}_5}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$. Hellgelbe Blättchen. Schmp. 99—100°.

Phenylcarbaminsäureester des Oxydiphenylenketons, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\overset{\text{CO}}{\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5}$. Gelbe, seidenglänzende Nadelchen. Schmp. 148—149°.

Die Kalischmelze des Oxydiphenylenketons liefert, wie schon berichtet¹⁾,

o-Phenylsalicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_3-\overset{\text{COOH}}{\text{OH}}$.

Die *o*-Phenylsalicylsäure ähnelt sehr der Salicylsäure, mit der sie auch den gleichen Schmelzpunkt (159°) hat. Die Lösungen beider

¹⁾ Staedel, diese Berichte 28, 132.

Säuren werden durch Eisenchlorid violett, durch Kupfersulfat grün gefärbt. Sie unterscheiden sich durch ihr Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd: *o*-Phenylsalicylsäure löst sich in kalter Schwefelsäure mit tief weinrother Farbe auf und erleidet dabei rasch innere Condensation, sodass nach kurzer Zeit durch Wasserausatz das zurückgebildete Oxydiphenylketon ausgeschieden werden kann. Salicylsäure, in Soda gelöst, giebt mit Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt intensive Rothfärbung, während *o*-Phenylsalicylsäure, analog behandelt, keine Farbenveränderung zeigt.

Von Salzen der *o*-Phenylsalicylsäure wurden das Silbersalz und das Kaliumsalz dargestellt.

Methylester, $C_6H_5 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} COOCH_3 \\ OH \end{matrix}$. Bis jetzt nur als Flüssigkeit erhalten.

Aethylester, $C_6H_5 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ OH \end{matrix}$. Weisse Blättchen. Schmp. 46—47°.

o-Phenylmethylnsalicylsäure, $C_6H_5 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} COOH \\ OCH_3 \end{matrix}$, durch Aufspaltung des Methoxyldiphenylketons erhalten. Flüssig. Silbersalz analysirt.

o-Phenyläthylsalicylsäure, $C_6H_5 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} COOH \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, analog aus Aethoxyldiphenylketon. Flüssig. Silbersalz analysirt.

Durch Reduction des Oxydiphenylketons entsteht eine Substanz, welche weisse Nadeln vom Schmp. 201—201.5° bildet und

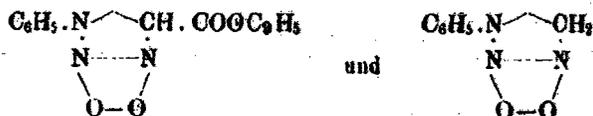
wahrscheinlich den Oxyflaorenalkohol, $C_6H_4 - \overset{CH(OH)}{\underset{|}{C_6H_3}}$, darstellt.

Darmstadt. Chemisches Institut der Grossh. Techn. Hochschule.

510. Milorad Z. Jovitschitch: Zweite Mittheilung
über Verbindungen, welche einen bis jetzt unbekanntem
Ring enthalten.

(Eingegangen am 7. November.)

Die im vorigen Jahre mit den Constitutionsformeln:



beschriebenen Körper hatten nach den Eigenschaften einiger Salze das doppelte Molekulargewicht vermuthen lassen. Hr. Prof. Siegfried in Leipzig, dem ich auf das Herzlichste danke, hat die Güte gehabt, die Molekulargewichtsbestimmungen von dem durch die erste Formel bezeichneten Körper auszuführen, deren Resultate jedoch für das einfache Molekulargewicht sprechen.

Alkohol 15.75 g.

Substanz a) 0.1718 g

• b) 0.3910 "

$t_0 = 1.201$

$t_1 = 1.260$

$t_2 = 1.315$

$d_1 = 0.059$

$d_2 = 0.114$

Mol.-Gew. Ber. 237. Gef. 225, 250.

Ebenso ist es mir gelungen, durch den Silbergehalt des Silbersalzes dieser Substanz, das einfache Molekulargewicht zu bestätigen. 0.1082 g von dem rothen Silbersalze ergaben 0.0837 g Silber, was in Procenten 31.24 statt 31.35 ausmacht.

Die nähere Untersuchung des Verseifungsproductes, welchem ich die zweite Formel zugeschrieben habe, zeigte, dass man es hier nicht mit einer einheitlichen Substanz zu thun hat. Vielmehr entstehen bei der Verseifung des sich mit Alkalien intensiv violett färbenden Körpers, je nach der Reactionsdauer und der Concentration der Alkalien, mehrere Körper, von denen drei isolirt und erkannt werden konnten.

Durch meine Privatangelegenheiten für längere Zeit verhindert, die Untersuchung fortzusetzen, sehe ich mich veranlasst, diese kurze Notiz zu veröffentlichen.

*) Diese Berichte 30, 2426.

511. K. Auwers und A. J. Walker: Ueber Constitution und kryoskopisches Verhalten von *o*-Cyanphenolen.

(Eingegangen am 25. November.)

Durch umfangreiche Untersuchungen¹⁾ ist festgestellt worden, dass das kryoskopische Verhalten substituierter Phenole in Benzol, Naphtalin, und analogen Lösungsmitteln in gesetzmässiger Weise von der Constitution der einzelnen Verbindungen abhängt. Als wichtigste Regel hat sich ergeben, dass Phenole mit einem zum Hydroxyl orthoständigen negativen Substituenten sich kryoskopisch normal verhalten, während die isomeren Meta- und Para-Derivate anormal sind.

Nur eine einzige Ausnahme von dieser Regel war bis jetzt beobachtet worden. Das Salicylsäurenitril oder *o*-Cyanphenol sollte wie der Salicylaldehyd, die Ester der Salicylsäure und ähnliche Substanzen kryoskopisch normal sein, verhält sich aber thatsächlich abnorm; in höherem Maasse sogar, als das gleichfalls stark abnorme *p*-Cyanphenol²⁾.

Diese auffallende Abweichung liess die Frage aufwerfen, ob die Constitution des *o*-Cyanphenols wirklich der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{matrix}$ entspricht. Schon früher ist diese Frage von V. Meyer³⁾ gestreift worden, der die desmotrope Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{C:NH} \end{matrix}$ in Betracht zog.

Diese Formel würde geeignet sein, das kryoskopische Verhalten des *o*-Cyanphenols verständlich zu machen, da man in der sauren Imidogruppe die Ursache für die kryoskopische Anomalie erblicken könnte.

Da V. Meyer zwar Versuche zur Entscheidung zwischen den beiden Formeln in Aussicht gestellt, jedoch nichts darüber veröffentlicht hat, haben wir diese Aufgabe aufgenommen und legen im Folgenden die Ergebnisse unserer Arbeit vor.

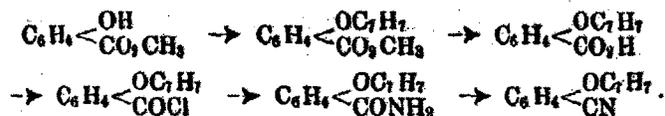
Zunächst haben wir geprüft, ob das *o*-Cyanphenol vielleicht zu den desmotropen Körpern gehöre und sich von ihm zwei Reihen von Aethern ableiten, wie es bei anderen desmotropen Substanzen der Fall ist. Zu diesem Zweck wurde der Benzyläther des *o*-Cyanphenols einmal aus dem Silbersalz dieses Phenols und Benzyljodid unter Ausschluss von Feuchtigkeit, das andere Mal aus dem Natriumsalz in alkoholischer Lösung dargestellt. Beide Producte waren identisch, was nicht zu Gunsten der Existenzfähigkeit einer desmotropen Nebenform spricht.

¹⁾ Auwers und Innes, Zeitschr. für phys. Chem. 18, 595; Auwers und Orton, ibid. 21, 337. Vergl. auch diese Berichte 28, 2878.

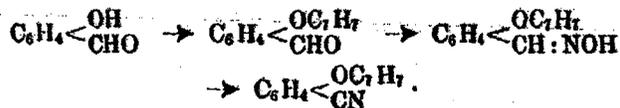
²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 21, 354.

³⁾ Diese Berichte 20, 3239.

Um zu entscheiden, ob der erhaltene Aether ein *o*- oder ein *N*-Benzyläther sei, wurde versucht, die Verbindung $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OC_7H_7 \\ CN \end{smallmatrix}$, ausgehend vom Gaultheriöl auf folgendem Wege darzustellen:



Leider liess sich der letzte Uebergang nicht genügend glatt bewerkstelligen. Dagegen gelangte man durch die folgende Reihe von Umwandlungen ohne Schwierigkeit zu der gewünschten Verbindung:



Das Endproduct erwies sich als identisch mit dem durch Benzylirung von *o*-Cyanphenol erhaltenen Körper, der somit ein *o*-Benzyläther ist.

Wenn auch nach bekannten zahlreichen Beobachtungen aus der Constitution eines Aethers kein sicherer Schluss auf die Structur der Stammsubstanz gezogen werden kann, so ergeben diese Versuche doch jedenfalls, dass vom chemischen Standpunkt aus kein Grund vorliegt, die gebräuchliche Formel des *o*-Cyanphenols durch eine desmotrope zu ersetzen.

Parallelversuche mit *p*-Cyanphenol verliefen analog.

Zu dem gleichen Ergebnis führten ähnliche Versuche mit dem Benzoesäureester des *o*-Cyanphenols.

Erwähnt sei noch, dass auch Versuche über die Einwirkung von Jodmethyl und salpetriger Säure auf das genannte Phenol keine Anhaltspunkte für die Anwesenheit einer Imidogruppe in dem Körper lieferten.

Bei der Reduction nach Mendius entstand das bekannte *o*-Oxybenzylamin.

Neben diesen Versuchsreihen haben wir uns bemüht, auch auf kryoskopischem Wege die Constitution des *o*-Cyanphenols festzustellen.

Entspricht das *o*-Cyanphenol der Formel



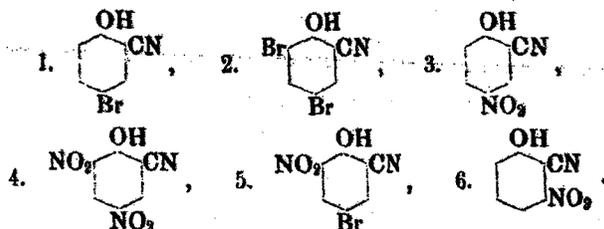
so war auf Grund bekannter Gesetzmässigkeiten zu erwarten, dass bei Eintritt eines weiteren negativen Substituenten, etwa eines Bromatoms oder einer Nitrogruppe, in *m*- oder *p*-Stellung zum Hydroxyl die kryoskopische Anomalie erhalten bleiben, bei Eintritt in *o*-Stellung

dagegen aufgehoben oder wenigstens stark abgeschwächt werden würde. Ist dagegen die Formel



oder eine ähnliche richtig, so war voranzusehen, dass auch sämtliche Substitutionsproducte des *o*-Cyanphenols, sofern sie analoge Constitution wie die Stammsubstanz haben, kryoskopisch abnorm sein würden.

Aus diesem Grunde wurden folgende, theils bekannte, theils neue Derivate des *o*-Cyanphenols dargestellt und in Naphtalin kryoskopisch untersucht:



No. 3 war leider in Naphtalin nicht genügend löslich; auch von No. 6 konnte nur eine Bestimmung ausgeführt werden, aus der sich jedoch mit grosser Wahrscheinlichkeit ergibt, dass die Substanz kryoskopisch abnorm ist. Ebenso ist No. 1 anormal; die übrigen, 2, 4 und 5, sind normal.

Diese Beobachtungen schliessen nach den bisherigen Erfahrungen auf kryoskopischem Gebiete die Imidoformel aus und stehen im Einklang mit den Hydroxylformeln.

Chemische wie kryoskopische Forschung führen somit gleichmässig zu dem Resultat, dass das *o*-Cyanphenol und seine Derivate echte Phenole sind. Damit ist aber erwiesen, dass diese Körper thatsächlich eine Ausnahme von den sonst für Phenole geltenden kryoskopischen Gesetzmässigkeiten bilden.

Was der Grund dieser Abweichung ist, lässt sich vorläufig nicht sagen, so lange man über die Ursache der kryoskopischen Anomalien im Allgemeinen noch nicht im Klaren ist. Nur auf einen Punkt sei hingewiesen. Unter allen negativen Substituenten, die bisher auf ihre kryoskopische Wirksamkeit geprüft worden sind, besitzt die Cyangruppe das geringste Gewicht. Wenn nun, wie vielfach angenommen wird, die bei Phenolen beobachteten kryoskopischen Anomalien auf eine Association der gelösten Moleküle zurückzuführen sind, dann ist es denkbar, dass die Raumerfüllung der orthoständigen leichten Cyangruppe nicht ausreicht, um die Association zu verhindern, während schwerere Substituenten in gleicher Stellung dies zu thun vermögen. Dies würde mit der Beobachtung übereinstimmen, dass von den Hala-

genen — abgesehen vom Fluor, dessen Wirkung noch nicht geprüft worden ist — Chlor die kryoskopische Anomalie eines beliebigen Phenols am wenigsten, Jod sie am stärksten beeinflusst.

Experimenteller Theil.

Versuche mit *o*-Cyanphenol.

Die Darstellung des *o*-Cyanphenols geschah nach der Vorschrift von Bone und V. Meyer¹⁾ aus Salicylaldehyd. Das Rohproduct wurde einige Male aus Ligroin umkrystallisirt.

Ammoniumsalz. Löst man das Phenol in einem geringen Ueberschuss 20-procentiger Ammoniumcarbonatlösung unter gelindem Erwärmen auf, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in hübschen, weissen Krystallen aus, die in Alkohol leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer und in Aether unlöslich sind. Bei 139—141° schmilzt die Substanz unter lebhafter Entwicklung von Ammoniak. Dasselbe Salz entsteht, wenn man in eine benzolische Lösung von Salicylnitril trocknes Ammoniakgas einleitet.

Silbersalz. Auf Zusatz von Silbernitrat zu einer lauwarmen, wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes fällt das Silbersalz als schwerer, weisser Niederschlag aus. Man wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether und trocknet ihn auf dem Wasserbade. Am Licht färbt sich der Körper etwas dunkel.

0.3520 g Sbst.: 0.1675 g Ag.

C_7H_5AgNO . Ber. Ag 47.79. Gef. Ag 47.58.

Benzyläther. Benzylchlorid wirkt auf das Silbersalz auffallend schwer ein, denn selbst bei Temperaturen von 140—160° ist die Umsetzung sehr unvollkommen, gleichgültig, ob man Aether, Benzol oder Xylol als Verdünnungsmittel anwendet. Dagegen entsteht der Benzyläther rasch und in guter Ausbeute, wenn man das Silbersalz mit einer benzolischen Lösung der äquivalenten Menge Benzyljodid einige Zeit auf dem Wasserbade unter Rückfluss kocht, bis die stechenden Dämpfe des Jodids verschwunden sind. Man filtrirt das Jodsilber ab, dampft das Filtrat zur Trockne und krystallisirt den festen Rückstand aus Ligroin um.

Der Aether bildet weisse Nadelchen vom Schmp. 71—72° und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0.3541 g Sbst.: 21.2 ccm N (23°, 748 mm).

$C_{11}H_{11}NO$. Ber. N 6.70. Gef. N 6.64.

Derselbe Körper entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen *o*-Cyanphenolnatrium und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade digerirt, die Lösung in Wasser giesst und die ausgeschiedene weisse Masse aus Ligroin umkrystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1254.

Darstellung des Benzyläthers aus Benzylsalicylaldehyd. Salicylaldehyd wurde nach der Vorschrift von Perkin¹⁾ benzylirt und das Product zur Reinigung im Vacuum überdestillirt. Der Benzylsalicylaldehyd siedet unter 13-mm Druck bei 196°.

Zur Darstellung des Oxims wurden äquivalente Mengen Benzylsalicylaldehyd und salzsaures Hydroxylamin in alkoholisch-wässriger Sodafösung eine Stunde digerirt, die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol zum grössten Theil verdampft und der Rückstand mit Aether extrahirt. Es hinterblieb ein Oel, das über Nacht im Eisschrank erstarrte.

Aus heissem Ligroin krystallisirt das Oxim in weissen Blättchen, die wie das Nitril bei 71.5° schmelzen. Auch seine Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich, nur löst es sich in wässrigem Alkali, während das Nitril darin unlöslich ist.

0.4154 g Sbst.: 21.9 ccm N (16°, 764 mm).

$C_{14}H_{13}NO_2$. Ber. N 6.17. Gef. N 6.18.

Durch siedendes Essigsäureanhydrid wurde das Oxim in ein Nitril verwandelt, das sich als identisch mit dem Benzyläther des *o*-Cyanphenols erwies.

Der Benzoesäureester des Salicylnitrils ist schon von Beckmann²⁾ durch Schütteln des Nitrils mit Benzoylchlorid und Natronlauge gewonnen worden und bildet nach seinen Angaben Nadeln vom Schmp. 105°. Einen Körper von gleichen Eigenschaften erhielten wir, als wir das Silbersalz des *o*-Cyanphenols mit einer ätherischen Lösung von Benzylchlorid einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen liessen und den nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibenden Rückstand aus Eisessig umkrystallisirten.

Versuche mit *p*-Cyanphenol.

In ähnlicher Weise, wie oben beschrieben, wurde der Benzyläther des *p*-Cyanphenols einmal aus dem Silbersalz des Phenols und Benzyljodid in ätherischer Lösung, ein zweites Mal aus dem Natriumsalz und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung dargestellt. Beide Präparate waren identisch.

Der Benzyläther krystallisirt aus heissem Ligroin in weissen Nadeln, schmilzt bei 94–94.5° und ist im Allgemeinen leicht löslich.

0.4121 g Sbst.: 22.5 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{14}H_{11}NO$. Ber. N 6.70. Gef. N 6.37.

Um die Constitution des Aethers festzustellen, wurde *p*-Oxybenzaldehyd benzylirt, dann in das Oxim verwandelt und dieses durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Nitril übergeführt. Auch dieses Präparat erwies sich als mit den beiden anderen identisch; der

¹⁾ Ann. d. Chem. 148, 24.

²⁾ Diese Berichte 26, 2625.

Benzyläther ist also, wie nicht anders zu erwarten war, gleichfalls ein *O*-Äther.

Das bei dieser Gelegenheit dargestellte Oxim des *p*-Oxybenzaldehydbenzyläthers lässt sich aus heissem Ligroin in hübschen Krystallen gewinnen, die bei 110—111.5° schmelzen.

0.2205 g Sbst.: 12.5 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{11}H_{13}NO_2$. Ber. N 6.17. Gef. N 6.47.

Substitutionsproducte des *o*-Cyanphenols.

5-Bromsalicylnitril¹⁾. Da verschiedene Versuche, diesen Körper durch Bromirung von Salicylnitril direct zu gewinnen, nicht vollkommen reine Präparate lieferten, wurde zur Darstellung des bromirten Nitrils der Umweg über den entsprechenden Aldehyd eingeschlagen.

Die Bromirung des Salicylaldehyds wurde nach der von Paal²⁾ für die Darstellung des Brom-*p*-oxybenzaldehyds gegebenen Vorschrift ausgeführt. Der in guter Ausbeute erhaltene 5-Bromsalicylaldehyd schmolz bei 103—104°. Piria³⁾ und Bradley⁴⁾ geben 104—105° an.

Das in üblicher Weise dargestellte Oxim wurde aus siedendem Ligroin in weissen Nadeln erhalten, die constant bei 125—126° schmolzen.

0.1804 g Sbst.: 10.4 ccm N (20°, 756 mm).

$C_7H_5BrNO_2$. Ber. N 6.43. Gef. N 6.56.

Diese Verbindung ist gleichzeitig von Visser⁵⁾ dargestellt worden, der den Schmelzpunkt bei 129° fand.

Die Umwandlung des Oxims in das 5-Bromsalicylnitril wurde in bekannter Weise durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Verseifen der zunächst entstandenen Acetylverbindung bewirkt. Das Nitril lässt sich aus verdünntem Alkohol oder Benzol gut umkrystallisiren, bildet weisse Nadelchen und schmilzt constant bei 153—159°.

0.1899 g Sbst.: 0.1798 g AgBr.

0.3651 g Sbst.: 24.2 ccm N (19.6°, 744 mm).

C_7H_4BrNO . Ber. Br 40.40, N 7.07.

Gef. » 40.29, » 7.44.

3.5-Dibromsalicylnitril. Das Dibromderivat entsteht, wenn man auf trocknes, gepulvertes *o*-Cyanphenol Brom tropfen lässt, bis

¹⁾ Die Ziffern entsprechen der in Beilstein's Handbuch angewandten Bezeichnungsweise.

²⁾ Diese Berichte 28, 2409. ³⁾ Ann. d. Chem. 30, 171.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 1136. ⁵⁾ Chem. Centralbl. 1897, II, 1075.

sich keine Bromwasserstoffsäure mehr entwickelt, und dann das überschüssige Brom auf dem Wasserbade verjagt. Aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin krystallisirt der Körper in dünnen, seidenglänzenden Nadeln, aus Alkohol oder Benzol in derben Prismen. Beide Modificationen schmelzen constant bei 167—168°, vermischt man sie aber, so sinkt der Schmelzpunkt auf 163° herab.

0.1702 g Sbst.: 0.2298 g AgBr.

$C_7H_5Br_2NO$. Ber. Br 57.76. Gef. Br 57.45.

Das 5-Mono- und 3,5-Dinitro-Salicylnitril wurden nach den Angaben von Bone¹⁾ und V. Meyer²⁾ dargestellt. Das Biderivat wurde ohne Schwierigkeit in guter Ausbeute gewonnen. Schmelzpunkt 177°, nach Bone 175°. Dagegen waren die Ausbeuten an reiner Monoverbindung sehr gering, da sich, auch wenn bei niedriger Temperatur gearbeitet wurde, regelmässig gleichzeitig Biderivat bildete. Zur Trennung wurde das Rohproduct mit kaltem Benzol verrieben, welches das Dinitrosalicylnitril bedeutend leichter aufnimmt. Das zurückbleibende Monoderivat wurde schliesslich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen gereinigt. Der Schmelzpunkt lag bei 194—196°; Bone fand 190°.

3-Nitro-5-Bromsalicylnitril. Das oben beschriebene 5-Bromsalicylnitril wurde bei gewöhnlicher Temperatur in rauchender Salpetersäure gelöst, das Nitirungsproduct nach 10 Minuten durch Wasser ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwer in Ligroin, bildet feine, gelbe Nadeln und schmilzt bei 119—120°.

0.1955 g Sbst.: 20.2 ccm N (18°, 762 mm).

$C_7H_3BrN_2O_3$. Ber. N 11.52. Gef. N 11.97.

6-Nitrosalicylnitril. Nach der Methode von Lobry de Bruyn³⁾ wurde durch Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf *m*-Dinitrobenzol die Verbindung



dargestellt. Die Verseifung dieses Phenoläthers zu dem gewünschten Phenol bot Schwierigkeiten. Am besten, doch gleichfalls gering, war die Ausbeute, wenn gleiche Gewichtsmengen Phenoläther und fein gepulvertes, frisch bereitetes Aluminiumchlorid etwa 4 Stunden mit Schwefelkohlenstoff unter Rückfluss gekocht wurden. Der Schwefelkohlenstoff wurde darauf abdestillirt, die zurückbleibende Aluminium-

¹⁾ Chem. Soc. Trans. 1898, 1346. ²⁾ Diese Berichte 20, 1255.

³⁾ Rec. 2, 210.

doppelverbindung durch Wasser zerstört, das Reaktionsgemisch alkalisch gemacht, filtrirt und aus dem Filtrat das 6-Nitrosalicylnitril durch Salzsäure gefällt. Zur Reinigung wurde es in wässriger Lösung längere Zeit mit Thierkohle gekocht und dann mehrfach aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Das Nitril bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 207° — 208° , ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin.

0.0380 g Sbst.: 5.8 ccm N (20° , 746 mm).

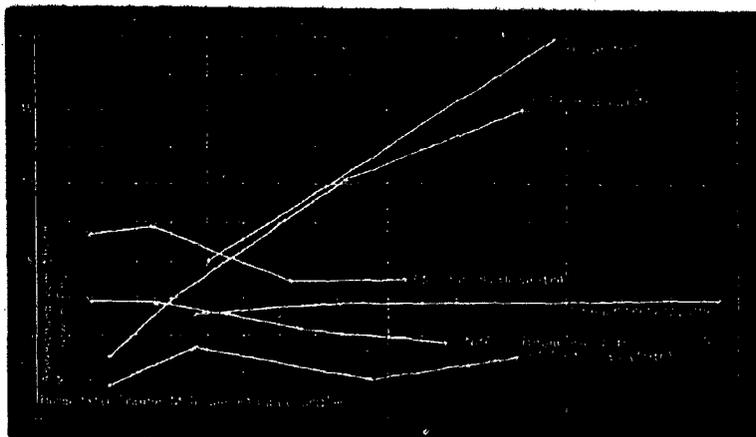
$C_7H_4N_2O_5$. Ber. N 17.08. Gef. N 17.13.

Bemerkt sei noch, dass es trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, dieses Nitril in die noch unbekannte 6-Nitrosalicylsäure überzuführen; denn entweder blieb das Nitril unverändert oder es wurde polymerisirt. Diese Versuche beweisen auf's Neue, dass die Verseifung aromatischer Nitrile durch orthoständige Substituenten sehr erschwert oder gänzlich verhindert werden kann.

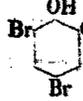
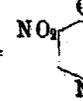
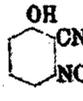
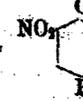
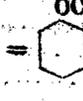
Kryoskopische Versuche.

Im Folgenden sind die kryoskopischen Bestimmungen zusammengestellt, die mit den in der Einleitung genannten *o*-Cyanphenolen ausgeführt worden sind. Ausserdem ist auch der Benzylester des Salicylnitrils kryoskopisch untersucht worden, um festzustellen, dass, wie in analogen Fällen, die Anomalie verschwindet, wenn das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe substituiert wird.

Zur besseren Uebersicht sind die erhaltenen Resultate auf der beigegebenen Figur graphisch dargestellt. Die Einrichtung der Tabelle und die Construction der Curven entspricht den von Auwers und Orton¹⁾ früher gemachten Angaben.



¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 339.

g Naph- talin	g Substanz	Beobachtete Erniedrigung	Mol. 100 Substanz auf 100g Lösungsmittel	Gefund. Mol.- Gewicht	Abweichung vom theor. Mol.-Gew. in Proc.
1. 5-Bromsalicylnitril =  = C ₇ H ₄ BrNO = 198.					
10.0	0.0437	0.1550	0.22	195	- 1.5
10.0	0.0794	0.2700	0.40	203	+ 2.5
10.0	0.1775	0.5590	0.99	219	+ 10.6
10.0	0.2734	0.8260	1.38	228	+ 15.2
2. 3,5-Dibromsalicylnitril =  = C ₇ H ₂ Br ₂ NO = 277.					
10.0	0.0488	0.1125	0.17	296	+ 6.9
10.0	0.0981	0.2275	0.35	297	+ 7.8
10.0	0.2008	0.4825	0.72	287	+ 3.6
10.0	0.2913	0.6975	1.05	288	+ 4.0
3. 3,5-Dinitrosalicylnitril =  = C ₇ H ₃ N ₃ O ₆ = 209.					
10.0	0.0458	0.1565	0.22	202	- 3.4
10.0	0.0957	0.3190	0.46	207	- 0.8
10.0	0.1948	0.6680	0.98	208	- 2.9
10.0	0.2850	0.9550	1.36	206	- 1.4
4. 6-Nitrosalicylnitril =  = C ₇ H ₄ N ₂ O ₃ = 164.					
10.0	0.0278	0.1060	0.17	181	+ 10.4
5. 3-Nitro-5-Bromsalicylnitril =  = C ₇ H ₃ BrN ₂ O ₃ = 248.					
10.0	0.0400	0.1110	0.16	249	+ 2.4
10.0	0.0876	0.2425	0.36	249	+ 2.4
10.0	0.1846	0.5225	0.76	244	+ 0.4
10.0	0.2808	0.8025	1.16	242	- 0.4
6. Salicylnitrilbenzyläther =  = C ₁₄ H ₁₁ NO = 209.					
10.0	0.0977	0.3185	0.47	212	+ 1.4
10.0	0.2020	0.6500	0.97	214	+ 2.4
10.0	0.4055	1.3050	1.94	214	+ 2.4
10.0	0.6014	1.9135	2.88	217	+ 3.8

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

512. C. Engler und J. Weissberg: Ueber Activirung
des Sauerstoffs.

[2. Mittheilung ¹⁾: Der active Sauerstoff des Terpentinsöls.]
(Eingeg. am 23. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die activirende Wirkung, welche das Terpentinsöl auf gewöhnlichen Sauerstoff ausübt, ist schon seit langer Zeit Gegenstand der Untersuchung gewesen, ohne dass es gelungen wäre, die Rolle, die das Terpentinsöl dabei spielt, und die Form, in welcher der Sauerstoff zur Wirkung kommt, vollständig aufzuklären.

Schönbein ²⁾ führt die stark oxydirenden Eigenschaften des Terpentinsöls auf Bildung bezw. Gehalt an Ozon und Antozon zurück, während Berthelot ³⁾ drei Arten von Sauerstoff darin annimmt: gelösten gewöhnlichen Sauerstoff, ozonisirten Sauerstoff in Form einer losen Verbindung und Sauerstoff als Terpentinharz; auch Houzeau ⁴⁾ nimmt eine Verbindung mit lose gebundenem Sauerstoff an. Radonowitsch ⁵⁾ erklärt die oxydirende Wirkung der Dämpfe durch gebildetes Ozon und des flüssigen Terpentinsöls durch darin gelöstes Wasserstoffsperoxyd. Schär ⁶⁾, welcher Terpentinsöl mit Wasser destillirte, nahm in dem wässrigen Destillat Wasserstoffsperoxyd, in dem Oeldestillat Ozon an, Kingzett ⁷⁾ führt die oxydirenden Eigenschaften des Oeles auf ein sauerstoffreiches Peroxyd zurück, welches mit Wasser Wasserstoffsperoxyd u. a. Producte bildet, Löw ⁸⁾ nimmt atomistischen Sauerstoff an, der mehr physikalisch als chemisch gebunden, »noch mit der Wärmehülle umgeben im Oele gelöst« ist etc. Auch ein Blick in die neuesten Lehrbücher und Handbücher der Chemie beweist, wie wenig geklärt diese Frage ist. Dasselbe gilt natürlich auch hinsichtlich der Frage nach Activirung des Sauerstoffs durch andere ätherische Oele, Aether, Aldehyde, Petroleum etc.

Die stark oxydirenden Wirkungen des mit Sauerstoff in Berührung gewesenen Terpentinsöls, sowie die seiner Dämpfe sind bekannt, und auch ganz frisches Oel besitzt in hohem Grade die Eigenschaft der Autoxydation, das heisst, den gewöhnlichen Sauerstoff scheinbar zu activiren und ihn auf sonst nicht direct oxydable Körper zu über-

¹⁾ Als 1. Mittheilung siehe Engler und Wild, Ueber sogenannte Activirung des Sauerstoffs und über Saperoxydbildung. Diese Berichte 30, 1669.

²⁾ Verhandl. d. Naturf.-Ges. Basel I, 501.

³⁾ Annal. d. Chim. Phys. (3) 58, 445. Instit. 1859, 227.

⁴⁾ Comt. rend. 50, 829. Instit. 1860, 163.

⁵⁾ Journ. d. Russ. chem. Ges. 1873, 5, 347.

⁶⁾ Diese Berichte 6, 406.

⁷⁾ Journ. Chem. Soc. (2) 12, 511.

⁸⁾ Zeitschr. für Chem. (2) 6, 609. Chem. Contr. 1870, 821 (hier wird fälschlich Löw statt Loow citirt).

tragen, wenn diese mit demselben und mit gewöhnlichem Sauerstoff (Luft) in Berührung sind. Indigolösung wird gebleicht, Jod aus Jodkalium ausgeschieden, arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt etc.

Um uns zu überzeugen, ob diese activirende Wirkung den Terpenen selbst und nicht vielleicht Beimischungen zukomme, wurden vergleichende Versuche mit ungereinigtem Terpentinöl und mit Pinen durchgeführt, deren Resultate weiter unten mitgetheilt sind und die, wenn auch keine absolute Uebereinstimmung, immerhin doch soviel ergeben haben, dass in beiden Fällen die Wirkung des Sauerstoffs im Wesentlichen dieselbe ist.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Wild zu beweisen versucht, dass bei den Autoxydationsversuchen nicht einzelne Sauerstoffatome, sondern immer ganze Sauerstoffmoleküle aufgenommen werden, indem unter Lösung einer Doppelbindung des Sauerstoffmoleküls dieses sich mit der autoxydierend wirkenden Substanz zu einem Superoxyd vereinigt, welches seinerseits dann die Hälfte dieses Sauerstoffs, also je 1 Atom zu weiterer Oxydation abgibt. Hiernach wäre der »activirte« Sauerstoff nicht Sauerstoff in Form freier Atome, wie van't Hoff und Jorissen annehmen, sondern chemisch gebundener, aber leicht abspaltbarer Sauerstoff.

Wir glauben auf einige älteren Thatsachen kurz hinweisen und auch einige neuere Versuche von uns anführen zu können, welche beweisen, dass auch beim Terpentinöl die activirende Wirkung auf einer solchen Superoxydbildung beruht.

Der active Sauerstoff des Terpentinöls besteht weder aus Ozon noch aus atomistischem Sauerstoff. »Ozonisirtes Terpentinöl«, d. h. Terpentinöl, welches durch Berührung mit Luft stark oxydierende Eigenschaften angenommen hat, behält diese Eigenschaften bei Aufbewahrung im Dunkeln (auch unter Luftabschluss) jahrelang bei. Es kann aber nicht angenommen werden, dass Gase von der stark oxydierenden Wirkung des Ozons oder des atomistischen Sauerstoffs sich jahrelang in einer Flüssigkeit von der leichten Oxydirbarkeit des Terpentinöls erhalten können, ohne dasselbe zu oxydiren und dabei selbst zu verschwinden.

Ferner hat schon Berthelot²⁾ darauf hingewiesen, dass durch andere Gase aus dem mit Luft behandelten Terpentinöl nur der gelöste gewöhnliche Sauerstoff, nicht aber der activirte ausgetrieben werden könne.

Wir haben durch je ca. 100 ccm Terpentinöl, welches vorher an der Luft unter Mitwirkung des Lichtes stark »ozonisirt« war, Stunden lang

¹⁾ Diese Berichte 30, 1669.

²⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 58, 426. Jahresber. d. Chem. 1859, 58.

einmal Kohlensäure, das andere Mal Wasserstoffgas hindurchgeleitet, ohne eine merkbare Abnahme des activirten Sauerstoffes wahrzunehmen. Wäre der activirte Sauerstoff als Gas in irgend einer Form, als Ozon oder atomistischer Sauerstoff, nur gelöst, so müsste er durch andere indifferentere Gase ausgetrieben werden.

Dass etwas anderes als Ozon im oxydirten Terpentingöl enthalten ist, beweist auch das Verhalten gegen schwefelsaure Titansäurelösung, welche gelb, und gegen Vanadinsäure, welche braun gefärbt wird; ein Verhalten, welches den meisten Superoxyden, nicht aber dem Ozon zukommt.

Dass es sich aber auch nicht um gelösten atomistischen Sauerstoff handeln kann, geht schon daraus hervor, dass dann auch viele andere activirte Substanzen denselben atomistischen Sauerstoff enthalten und demgemäss — bei gleicher Menge — auch gleich stark oxydirend wirken müssten, was aber, wie schon Moritz Traube gefunden hat, nicht der Fall ist. Die Intensität der oxydirenden Wirkung verschiedener activirter Stoffe ist vielmehr verschieden.

Endlich darf noch erwähnt werden, dass der Rückstand, welcher hinterbleibt, wenn man stark activirtes Terpentingöl im Vacuum verdunstet oder destillirt, immer noch sehr stark oxydirende Wirkung besitzt. Gelöste Gase hätten dabei verflüchtigt sein müssen.

Der active Sauerstoff des Terpentingöls besteht auch nicht aus Wasserstoffsuperoxyd. Schon Kingzett¹⁾ weist nach, dass es unmöglich ist, dem activirten Terpentingöl die oxydirenden Eigenschaften durch Schütteln mit Wasser unter Luftabschluss zu nehmen, während er andererseits zeigt, dass man aus einer künstlichen Mischung von Terpentingöl und Wasserstoffsuperoxyd letzteres mit Wasser ausschütteln, also dem Terpentingöl entziehen kann. Auch macht er auf das verschiedene Verhalten der im activirten Terpentingöl enthaltenen Substanz und des Wasserstoffsuperoxyds gegen Chlorzink bei 60—70° aufmerksam, von denen Erstere unter diesen Bedingungen zerstört wird, Letzteres aber beständig ist.

Löw²⁾ weist darauf hin, dass oxydirtes Terpentingöl aus Jodkalium beim Schütteln, auch bei Abwesenheit von Säure, direct starke Jodausscheidung zeigt, eine Eigenschaft, die das Wasserstoffsuperoxyd nicht besitzt.

Wir haben dazu noch folgenden Versuch angestellt. Bekannt ist, dass die meisten Superoxyde, auch das Wasserstoffsuperoxyd, mit Titansäure Gelbfärbung zeigen, aber nur für das Wasserstoffsuperoxyd ist bis jetzt bekannt, dass es mit Chromsäure und Aether Blaufärbung giebt. Versetzt man nun aber ein Terpentingöl, welches mit Titansäure starke Gelbfärbung giebt, mit verdünnter Chromsäurelösung und mit

¹⁾ Journ. Chem. Soc. [2] 12, 511; 13, 210.

²⁾ a. a. O.

Aether, so erhält man keine Blaufärbung. Dass das Ausbleiben der Reaction nicht auf eine störende Wirkung noch vorhandenen unoxydirten Terpentinsöls zurückzuführen ist, erhellt daraus, dass bei Zusatz einer ganz geringen Menge von Wasserstoffsuperoxyd zu derselben Reaktionsmischung der Aether blau gefärbt wird. Auch sei bemerkt, dass ein sehr verdünntes Wasserstoffsuperoxyd von gleicher Stärke der Wirkung auf Titansäure (Gelbfärbung) wie das zu obigen Versuchen verwendete Terpentinsöl die Aether-Chromsäure-Reaction noch deutlich erkennen lässt.

Wenn trotzdem viele Chemiker bei der Selbstoxydation ätherischer Öle schon Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen haben, so erklärt sich dies, wie wir beim Studium der Versuchsbedingungen erkennen konnten, dadurch, dass bei den Versuchen das Terpentinsöl entweder ausdrücklich schon mit Wasser oder mit äusserer Luftfeuchtigkeit einige Zeit in Berührung war, oder dass sich Reactionswasser, welches sich bei langem Stehen oxydirten Terpentinsöls am Lichte bildet, darin befand. Dass und auf welche Weise sich aus oxydirtem Terpentinsöl mit Wasser allmählich Wasserstoffsuperoxyd bildet, ist am Ende dieser Mittheilung näher ausgeführt.

Zur Beantwortung der Frage nach der Wirkungsweise des Sauerstoffes auf Terpentinsöl müsste eigentlich zuerst die Vorfrage entschieden sein, ob für den Autoxydationsprocess die Anwesenheit von Wasser oder doch Feuchtigkeit erforderlich ist oder nicht. Nef¹⁾ hat bekanntlich den Satz aufgestellt, dass bei langsamen Verbrennungen der Sauerstoff der Luft nie direct aufgenommen oder activirt werde, sondern dass er immer nur indirect durch Aufnahme von aus Wasser gebildetem Wasserstoff in die Reaction eintrete. Wenn demgegenüber feststeht, dass es zweifellos Oxydationsvorgänge nicht allein bei höherer, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur giebt, bei denen die Anwesenheit von Wasser nicht erforderlich ist, so sieht man nicht ein, warum nicht auch bei langsamen Verbrennungen dasselbe möglich sein soll.

Auch Moritz Traube²⁾ giebt zu, dass Kalium und Natrium ohne Feuchtigkeit verbrennen, und dasselbe beweisen Erdmann und Kötheuer³⁾ für das Rubidium, selbst für gewöhnliche Temperatur. Ebenso geht die Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff nach Emich⁴⁾ in völlig trockenem Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Ferner hat Dixon nachgewiesen, dass ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff durch den elektrischen Funken zur Explosion gebracht werden kann, und auch Kohlenoxyd und Sauerstoff verbinden sich ohne Gegenwart von Feuchtigkeit, wenn man

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 298.

²⁾ Diese Berichte 26, 1474.

³⁾ Ann. d. Chem. 294, 66.

⁴⁾ Monatshefte f. Chem. 13, 86.

kräftige elektrische Funken wiederholt durch das Gemisch schlagen lässt. Lothar Meyer¹⁾ hat nachgewiesen, dass Feuchtigkeit die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff nur dadurch begünstigt, dass Wasser und Kohlenoxyd sich in Wasserstoff und Kohlensäure umsetzen, wodurch eine kleine Menge des viel leichter reagirenden Sauerstoff-Wasserstoff-Gemisches gebildet wird. Nach Versuchen im hiesigen Laboratorium²⁾ setzen sich Kohlenoxyd und Wasser in der That schon gegen 300° theilweise in Kohlendioxyd und Wasser um.

Hinsichtlich der Sauerstoffaufnahme durch Terpentinöl liegen bis jetzt keine sicheren Beobachtungen darüber vor, ob für dieselbe die Anwesenheit von Feuchtigkeit erforderlich ist oder nicht. Wir haben deshalb einige Versuche unter Anwendung der grössten Vorsichtsmaassregeln hierüber angestellt.

Das Terpentinöl wurde über Natrium und über wasserfreier Phosphorsäure getrocknet, im trocknen Kohlensäurestrom destillirt und direct in die ebenfalls absolut trocknen Glaskugeln gefüllt. Zur Ausführung des Versuches dienten ca. $\frac{1}{2}$ m lange, 3–3.5 cm weite Glasröhren, die beiderseits in lange Spitzen ausgezogen und mit vorgelegten Trockenapparaten, die nächstliegenden mit Phosphorsäureanhydrid, in Verbindung gesetzt waren. Diese Röhren wurden vor dem Ausziehen der zweiten Spitze mit Glaskugeln mit je ca. 2 ccm trocknem Terpentinöl beschickt und in Verbindung mit den Trockenapparaten durch einen lange hindurch geleiteten trocknen Luftstrom unter wiederholtem Erwärmen völlig ausgetrocknet. Hierauf wurde das eine Ende zugeschmolzen, die Röhre zuerst mit der Wasserstrahlpumpe, dann während 24 Stunden mit der Quecksilberluftpumpe evacuirt und dabei ebenfalls wiederholt erwärmt. Schliesslich wurde sorgfältigst getrockneter Sauerstoff eingelassen, das andere Röhrende zugeschmolzen und die Glaskugel mit dem Terpentinöl zertrümmert. Nach stattgehabter Einwirkung wurde die Röhre unter Wasser geöffnet und an dem eingesaugten Wasser der absorbirte Sauerstoff gemessen.

1. Versuch: bei gewöhnlicher Zimmertemperatur während 20 Tagen 22 ccm absorbirt.

2. Versuch: bei 40–50° 10 Tage: 120 ccm Sauerstoff absorbirt.

3. Versuch: bei 100–110° 3 Stunden: 54 ccm Sauerstoff absorbirt.

Aus diesen Versuchen darf geschlossen werden, dass trocknes Terpentinöl auch trocknen Sauerstoff absorbirt.

Die Activität des Terpentinöls, das heisst die oxydirende Wirkung des mit Luft behandelten Oeles nimmt nicht proportional dem

¹⁾ Diese Berichte 19, 1099.

²⁾ Engler und Grimm, diese Berichte 30, 2924.

absorbirten Sauerstoff zu. Man hat vielmehr zu beachten, dass immer ein Theil des aufgenommenen Sauerstoffs auf die innere Oxydation des Terpentinöls selbst verwendet wird. Je höher die Temperatur, desto stärker ist dieser innere Sauerstoffverbrauch.

Die folgenden Versuche sollen zeigen, in welchem Verhältniss die Bildung activen Sauerstoffs mit steigender Temperatur zu- bzw. abnimmt. Dabei wurden je 10 ccm Terpentinöl in gleichgeformten Glasflaschen zu $\frac{1}{2}$ L Inhalt bei verschiedenen Temperaturen, also unter sonst gleichen Bedingungen je 1 Stunde lang dem hellen Tageslicht ausgesetzt und alsdann der active Sauerstoff des Oeles mit Zinnchlorür und Jod titirt. In einer zweiten Versuchsreihe wurden ebenfalls je 10 ccm Terpentinöl in gleichen Flaschen über je 50 ccm einer ganz verdünnten Indigolösung (Farbe ungefähr die einer conc. Kupfervitriollösung) geschichtet, bei verschiedenen Temperaturen dem Licht ausgesetzt und dabei die Zeiten beobachtet, welche zur Entfärbung des Indigos erforderlich waren.

In einer dritten Versuchsweise wurde der Gesamtsauerstoff dem Volumen nach bestimmt, welcher bei verschiedenen Temperaturen während einer Stunde von je $\frac{1}{2}$ ccm Terpentinöl oder Pinen aufgenommen wurde; dann auf 1 ccm umgerechnet.

Temp. des Oeles	Je 10 ccm Terp.-Oel enthielten act. O entsprechend folgenden ccm $\frac{1}{100}$ N-Jodlösung	Zur Entfärbung von 50 ccm Indigolösung verbrauchte Zeit ¹⁾	Von 1 ccm Terp.-Oel absorbirter Sauerstoff in ccm	Von 1 ccm Pinen absorbirter Sauerstoff in ccm
0°	—	—	0.2	—
20°	15 ccm	65 Minuten	1.6	0.4
40°	20 »	42 »	2.2	2.0
60°	30 »	20 »	5.6	3.6
80°	42 »	13 »	16.2	10.4
100°	100 »	10 »	39.8	21.8
120°	82 »	—	48.8	40.4
140°	28 »	—	56.4	56.0
160°	0 »	—	74.8	69.6

Aus vorstehenden Resultaten ist zu ersehen, dass das Terpentinöl bei ca. 100° den Sauerstoff am raschesten activirt, dass über dieser Temperatur der active Sauerstoff wieder abnimmt und dass bei 160° kein activer Sauerstoff mehr gebildet, der vorher gebildete vielmehr vollständig zerstört wird. Die zweite Versuchsreihe bestätigt die zunehmende Activirung bis 100°, da bei dieser Temperatur die Indigolösung von der gleichen Menge Terpentinöl am raschesten entfärbt wird. Die absolute Menge des vom Terpentinöl aufgenommenen

¹⁾ Diese Versuche konnten wegen eintretenden Siedens der Indigolösung nur bis 100° durchgeführt werden.

Sauerstoffs nimmt (siehe dritte und vierte Versuchsreihe) von 0—100° ebenfalls rasch zu, geht aber auch von da ab entsprechend der Temperatur weiter rasch in die Höhe, sodass bei 160° vom Terpentinöl ungefähr das Doppelte, vom Pinen das Dreifache des bei 100° absorbierten Gesamtsauerstoffs aufgenommen wird.

Schon hieraus muss der Schluss gezogen werden, dass bei niederen Temperaturen activirter Sauerstoff bei steigender Temperatur auf die innere Oxydation verbraucht wird; bis 100° überwiegt aber die Neuproduction an activem Sauerstoff den Verbrauch; erst über 100° wird dieser Verbrauch grösser, als die nacherzeugte Menge, und es nimmt deshalb der active Sauerstoff ab, bis bei 160° gar keiner mehr erzeugt wird, oder richtiger gesagt, der neuerzeugte momentan weiter verbraucht wird.

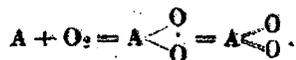
Aber auch wenn man stark activirtes Terpentinöl einige Stunden unter Sauerstoff-Abschluss auf 80° oder auf 100° erwärmt, verliert es seine Activität, das heisst der in stark activem Zustand, wahrscheinlich als Superoxyd vorhandene Sauerstoff wird ganz zur inneren Oxydation des Terpentinöls verwendet und, je höher die Temperatur, desto rascher verschwindet der active Sauerstoff. Dass er dabei nicht allenfalls aus dem Superoxyd austritt und frei wird, zeigen die folgenden Analysen 1. eines stark activirten Terpentinöls, 2. desselben Terpentinöls nach Erwärmen unter Luftabschluss auf 120°.

	Activirtes Terpentinöl	Dasselbe nach dem Erhitzen auf 120°	
C	84.11	84.37	84.38
H	11.47	11.73	11.44
O	4.42	4.00	4.18

Activer Sauerstoff ist nach dem Erhitzen nicht mehr vorhanden, er ist also zur inneren Oxydation des Terpentinöls verwendet worden und findet sich in dem Oxydationsproduct in gewöhnlicher Bindung.

Dieser Vorgang kann als typisch für alle langsamen Verbrennungen angesehen werden: der Sauerstoff lagert sich an und zwar, wie noch an weiteren Beispielen gezeigt werden soll, in molekularer Form; es bildet sich ein Superoxyd, welches sich entweder intramolekular zu gewöhnlichen Oxyden umlagert, oder aber auf andere Moleküle derselben, noch nicht oxydirten Substanz oxydirend einwirkt, womit das Superoxyd — der »active Sauerstoff« — verschwindet. Nimmt auch mit steigender Temperatur die Anlagerung von Sauerstoffmolekülen zu Superoxyden zu, so steigert sich aber auch jener secundäre innere Oxydationsprocess, ja dieser nimmt von einer bestimmten Temperatur rascher zu als jener, der Gehalt an activem Sauerstoff (Superoxyd) geht zurück und endlich wird — wie beim Terpentinöl bei 160°, so wohl bei jeder Substanz — eine Temperatur erreicht, bei welcher der active Theil des angelagerten Sauerstoffmoleküls unmittelbar nach seiner Bindung wieder entweder

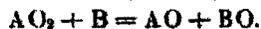
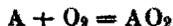
intramolekular umgelagert oder weitergegeben wird. Bezeichnet man das Terpentinöl mit A, so wäre der einfachste Ausdruck für die beiden einander mehr oder weniger rasch folgenden Vorgänge:



wobei $O_1 = O_n$ werden kann; oder



Noch andere, später zu erörternde Gründe sprechen beim Terpentinöl mehr für diese Art der Wirkung. So aber wie das oxydirte Terpentinöl auf sich selbst wirkt, kann es auch auf andere Körper wirken, damit also den Sauerstoff übertragen. Wir haben in dem Terpentinöl nur ein schönes, typisches Beispiel einer Substanz, bei welcher sich Aufnahme (Activirung) und Abgabe (Uebertragung) des Sauerstoffs zeitlich beliebig lang trennen lassen. Den Sauerstoff, den das Terpentinöl heute aufnimmt, kann es, im Dunkeln aufbewahrt, erst nach Jahren an hinzukommende oxydable Körper (B) abgeben. Die Abgabe beginnt sofort mit der Aufnahme, wenn beide Flüssigkeiten von vornherein beisammen sind, doch nur langsam bei niedriger Temperatur, rascher bei höherer, und schliesslich fallen Aufnahme und Abgabe scheinbar zusammen. Doch gilt auch hierfür der Ausdruck:



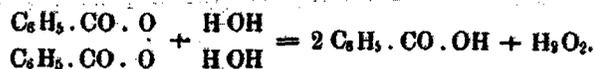
Zahlreiche Stoffe, die an der Luft nicht oder nur ganz langsam oxydirt werden, lassen sich auf diese Weise bekanntermaassen leicht und rasch oxydiren: organische Farbstoffe, Zinnoxidulsalze, Jodkalium unter Jodausscheidung, arsenige Säure etc.; auch Metalle, besonders Blei, desgleichen Quecksilber u. A. nehmen unter Vermittelung des Terpentinöls Sauerstoff auf. Bei der Oxydation des Bleies geht ein erheblicher Theil des Metalls in Lösung, indem die bei der Oxydation des Oeles gebildete harzartige Säure mit dem Bleioxyd eine lösliche Seife bildet¹⁾. Aber alle diese Prozesse verlaufen nach dem obigen Schema.

Ganz anders muss die Umsetzung des oxydirten Terpentinöls mit Wasser aufgefasst werden. Eine directe Oxydation dieses halten auch wir, mit Traube u. A., für unmöglich; es zeigt sich hier vielmehr das allgemeine Verhalten vieler organischer Superoxyde, sich mit Wasser unter Bildung von Wasserstoffperoxyd umzusetzen. So bilden Acetylsuperoxyd und Butyrylsuperoxyd nach Brodie²⁾ mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd, desgleichen nach v. Pechmann und Vanino³⁾

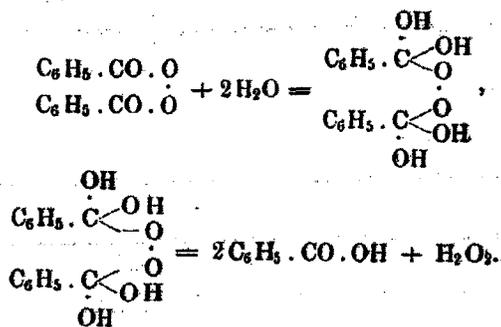
¹⁾ Engler und Kneis, »Sauerstoffübertragung und lösende Wirkung von flüssigen Kohlenwasserstoffen auf Metalle«, Dingler's Polyt. Journ. 263, 193.

²⁾ Ann. d. Chem., Suppl. 3, 214. ³⁾ Diese Berichte 27, 1512.

bei Gegenwart von Alkali das Phtalylsuperoxyd und nach Berthelot¹⁾ das Aethylsuperoxyd. Auch das Benzoylsuperoxyd setzt sich nach unseren Wahrnehmungen mit Wasser um, denn wenn man Benzoylsuperoxyd, welches für sich die Titansäurereaction nicht giebt, in ätherischer Lösung unter Luftabschluss mit schwefelsaurer Titansäurelösung stehen lässt, so tritt schon nach einem Tage Gelbfärbung der Titansäure ein. Acetylsuperoxyd zeigt unter gleichen äusseren Bedingungen die Gelbfärbung fast sofort. Der Reaktionsverlauf ist aber dabei nicht als eine directe Oxydation des Wassers — Wasser ist nicht direct oxydationsfähig —, vielmehr als eine Umsetzung etwa in folgendem Sinne aufzufassen, wobei das Wasser als H- und OH-Ionen zur Wirkung kommt:



Damit soll indessen nur der summarische Vorgang ausgedrückt sowie der Thatsache des leichten Zerfalles des Wassers in Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen Rechnung getragen sein. Gewisse Erscheinungen weisen deutlich darauf hin, dass der Mechanismus des Vorganges complicirter ist; zumal der langsame Eintritt der Titansäurereaction spricht für eine wahrscheinliche Zwischenbildung von Superoxyhydraten, wofür auch die Analogie mit den anorganischen Superoxyden, sowie das Verhalten des activirten Terpentins spricht, welches nach Wahrnehmungen, die Kneis im hiesigen Laboratorium machte²⁾, beim Schütteln mit Wasser zuerst eine andere Superoxydverbindung bildet und an Wasser abgibt, als Wasserstoffsuperoxyd, sodass letzteres nur als Product einer secundären Reaction gebildet wurde. Der Vorgang wäre dann in folgender Weise zu interpretiren:



Die Frage, welche Zusammensetzung und Constitution die bei der Oxydation des Terpentins zuerst entstehende Verbindung be-

¹⁾ Bull. soc. chim. 36, 72.

²⁾ Inauguraldissertation, S. 53.

sitz, ist immer noch nicht klar gestellt. Kingzett¹⁾ glaubt zwar dabei die Verbindung $C_{10}H_{14}O_2$ annehmen zu sollen, die dann mit Wasser Camphorsäure bildet, indessen ist damit das Verhalten des Oxydationsproductes keineswegs erklärt. Zahlreiche Versuche, die wir in dieser Richtung angestellt haben, führten bis jetzt zu keinem befriedigenden Resultat. Die Versuche werden aber fortgesetzt.

513. C. Engler und J. Weissberg: Ueber Activirung des Sauerstoffs.

[3. Mittheilung: Die Vorgänge bei der Oxydation und der activirenden Wirkung des Triäthylphosphins.]

(Eingeg. am 23. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ des Einen von uns in Gemeinschaft mit Wild wurde die activirende Wirkung des Triäthylphosphins auf die Zwischenbildung eines Superoxydes zurückgeführt. Die Darstellung des Superoxydes selbst gelang nicht. Nach den bei unseren Versuchen mit Terpentinöl gemachten Erfahrungen sind wir der Ansicht, dass jenes negative Ergebniss nichts Auffälliges hat; denn wenn in der That auch im ersten Stadium der Einwirkung des Sauerstoffs Triäthylphosphinsuperoxyd entsteht, so muss dies bei der ungemein leichten Oxydirbarkeit des Phosphins sofort wieder umgesetzt, desoxydirt, werden. Was man beim Terpentinöl erst über 140° wahrnimmt, dass der angelagerte active Sauerstoff durch weitere Moleküle Terpentinöl oder intramolekulare Umlagerung momentan in Anspruch genommen wird, sodass man bei 160° im Terpentinöl trotz energischer Sauerstoffabsorption gar keinen activen Sauerstoff nachweisen kann, das tritt beim Triäthylphosphin schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei Abkühlung ein. Vergleicht man die immer noch sehr rasche Sauerstoffabsorption des Triäthylphosphins, auch noch in der Kälte, mit der erheblich langsameren des Terpentinöls selbst in der Wärme, so bedarf es für das rasche Verschwinden des Superoxydes im ersteren Falle weiter keiner Erklärung.

Sofern diese Annahme richtig ist, lässt sich eine Superoxydreaction in dem sich oxydirenden Phosphin erst ganz am Ende einer Oxydationsoperation erwarten, dann erst nämlich, wenn bei Oxydation der letzten Reste des Triäthylphosphins das gebildete Superoxyd keine Triäthylphosphinmoleküle mehr vorfindet, an die es seinen activen Sauerstoff abgeben kann. Unsere neuesten Versuche haben diese Voraussetzung bestätigt.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. (2) 13, 210. ²⁾ Diese Berichte 30, 1669.

Man giebt in einen gut getrockneten Kolben von 2 L. Inhalt 0.3—0.6 g Triäthylphosphin und lässt durch einen aufgeschliffenen Glasaufsatz mit Chlorcalcium- und Phosphorsäureanhydrid-Röhrchen die äussere Luft nach innen communiciren. Sofern man dabei zu Anfang nicht gut kühlte, erwärmt sich das Phosphin rasch und kann explodiren. Später ist Kühlung nicht nothwendig. Man lässt so 2—3 Tagen zuerat im zerstreuten, ganz zuletzt im Sonnenlicht stehen, worauf die Oxydation beendigt, der Geruch nach Triäthylphosphin völlig verschwunden und durch einen esterartigen Geruch ersetzt ist. Die wässrige, schwach opalisirende Lösung dieses Oxydationsproductes giebt mit Titansäure Gelbfärbung, mit Vanadinsäure Braunfärbung, mit Jodkalium Jodausscheidung. Dasselbe Oxydationsproduct gab noch nach wochenlanger Aufbewahrung die Superoxydreaction. Zeigt aber das Product nur noch einen minimalen Geruch nach Triäthylphosphin, so bleiben die Superoxydreactionen aus, wobei bemerkt sein mag, dass die Oxydation der letzten Spuren des Phosphins mittels des Luftsauerstoffs in der starken Verdünnung nur sehr allmählich erfolgt. Dieselben Versuche wurden mit gleichem Erfolg wiederholt durchgeführt.

Dass die Superoxydreaction nicht von gebildetem Wasserstoffsuperoxyd herrühren kann, erkennt man an der leichten Jodausscheidung. Wasser war übrigens bei der Oxydation selbst nicht zugegen, es könnte sich also Wasserstoffsuperoxyd erst nachträglich aus einem Superoxyd des Phosphins mit dem zur Lösung verwendeten Wasser gebildet haben.

Um die entstehenden Producte der Autoxydation des Triäthylphosphins und damit auch den Verlauf der Reaction genauer studiren zu können, wurde eine grössere Menge Triäthylphosphin in Portionen von 5—10 g oxydirt. Als Apparat dient am besten eine etwas umgeänderte Spritzflasche mit Glasstopfen, an deren kurze Röhrle (zum Einlassen der Luft) man ein Chlorcalciumröhrchen anschmilzt, während man die längere Röhrle (die sonst zum Ausspritzen des Wassers bestimmt ist) in gleicher Weise mit einem guten Trockenapparat und dann mit einem Gasometer verbindet, aus dem man Luft oder Sauerstoff zuleiten kann. Die ca. 2 Ltr. fassende Flasche wird gegen Explosionsgefahr gut gekühlt, das Triäthylphosphin eingegeben und ganz langsam Luft, besser Sauerstoffgas, durchgeleitet. Etwa 12 Stunden lang muss die Temperatur auf ca. 0° gehalten werden, worauf man dann noch mindestens ebenso lange Luft oder Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur einführt. Hierbei kann das Durchleiten rascher erfolgen, weil das Triäthylphosphin schon fast völlig oxydirt und damit die Gefahr der Entzündung und Explosion beseitigt ist.

Das Einwirkungsproduct darf nicht mehr nach Triäthylphosphin riechen; es ist bei -10° eine von durchsichtigen Krystallen durchsetzte

Flüssigkeit oder bildet eine feste, krystallinische Masse, die aber bei gewöhnlicher Temperatur flüssig wird. Die Analyse ergab:

	I.	II.	III.	Berechnet für	
				OP (C ₂ H ₅) ₃	O ₂ P (C ₂ H ₅) ₃
C	48.80	49.01	49.06	53.73	48.00
H	10.30	10.49	10.26	11.19	10.00
P	20.75	—	—	23.14	21.33

Man ersieht aus diesen Analysen, dass jedenfalls mehr als 1 Atom Sauerstoff an das Phosphin getreten ist, dass aber auch nicht glatt 2 Atome sich angelagert haben. In der That liegt ja auch, wie schon oben bemerkt, keine einheitliche Substanz, sondern die Mischung einer krystallinischen Masse mit einer Flüssigkeit vor.

Die von der Flüssigkeit durch Abgiessen und Abaugen nach Möglichkeit getrennte Krystallmasse ergab zwar bei der Verbrennung keine genau auf die Formel OP (C₂H₅)₃ stimmenden Werthe (gefunden C 52.72, H 11.28), was auf noch anhaftende, wegen Zerfliesslichkeit der Krystalle schwer ganz zu beseitigende Reste des flüssigen Productes zurückzuführen ist; allen ihren Eigenschaften nach können sie aber nur aus Triäthylphosphinoxyd bestehen. Besonders die bei 99° schmelzende Doppelverbindung mit Jodzink ist charakteristisch.

Der flüssige Theil des Oxydationsproductes wurde destillirt und ging der Hauptmenge nach von 170—220° über, als Rückstand wurde noch etwas festes Phosphinoxyd erhalten. Durch weitere, 2—3-malige Rectification erhält man ein Oel, welches beim Abkühlen auf -15° kein Phosphinoxyd mehr ausscheidet und selbst beim Abkühlen in Aether und fester Kohlensäure flüssig bleibt, dabei nur schwach opalisirende Trübung zeigt.

C	46.62	46.69
H	10.46	10.22
P	20.37	—

Diese Zahlen stimmen auf ein Gemisch von Diäthylphosphinsäure-Monäthylester und von Aethylphosphinsäure-Diäthylester. Auch die Anwesenheit von Phosphinsäure-Triäthylester ist nicht ausgeschlossen.

	Berechnet auf		
	O:P < $\begin{matrix} (C_2H_5)_3 \\ O C_2H_5 \end{matrix}$	O:P < $\begin{matrix} (C_2H_5) \\ (OC_2H_5)_2 \end{matrix}$	O:P (OC ₂ H ₅) ₃
C	48.00	43.37	39.56 pCt.
H	10.00	9.04	8.24 "
P	20.67	18.67	17.03 "

Dem analytischen Befund nach kann das Triäthylphosphat höchstens in ganz geringer Menge vertreten sein, und das flüssige Oxydationsgemisch dürfte der Hauptsache nach aus dem Monoäthyl- und Diäthyl-Ester bestehen.

Schon Jørisson¹⁾ hat gefunden, dass das Product der Autoxydation des Triäthylphosphins Diäthylphosphinsäure-Aethylester enthält. Es steht nun aber fest, dass auch noch höhere Oxydationsstufen darin enthalten sind. Dass es sich auch dabei in der Hauptsache um Ester handelt, geht aus folgenden Versuchen hervor.

Verseift man das flüssige Product der langsamen Selbstoxydation des Triäthylphosphins durch Kochen mit Barytwasser am Rückflusskühler während ca. 4 Stunden, so bemerkt man dabei deutlich den Geruch nach Triäthylphosphin; doch kann es sich nur um ganz geringe Mengen handeln.

Destillirt man von dem Verseifungsproduct einen kleinen Theil ab, so lässt sich darin deutlich Aethylalkohol als Jodoform und als Aethylbenzoat nachweisen. Ausserdem zeigt das Destillat reducirende Eigenschaften: es giebt mit ammoniakalischer Silberlösung nach einiger Zeit graue Ausscheidung von Silber, mit etwas Natronlauge und schwach alkalischer Lösung von Diazobenzolsulfosäure eine fuchsinähnliche Färbung, die besonders intensiv wird auf Zusatz von etwas Natriumamalgam, mit fuchsin-schweriger Säure Fuchsinrothfärbung. Diese Reactionen treten nur schwach auf, doch sprechen sie für die Anwesenheit von Verbindungen, die aldehydartige Eigenschaften besitzen. Auch das Rohproduct der Autoxydation des Triäthylphosphins zeigt diese Reactionen, enthält also ganz geringe Mengen aldehydähnlicher Körper.

Aus dem nicht destillirten Theil des Verseifungsproductes wird der Baryt mit Kohlensäure entfernt, das Filtrat eingeengt, mit Aether wiederholt ausgeschüttelt und im Vacuumexsiccator zur Krystallisation gebracht. Es resultiren dicke Tafeln, die beim Trocknen schon bei gewöhnlicher Temperatur ihr Krystallwasser verlieren und in ein weisses, hygroskopisches Pulver zerfallen. Es sind die Baryumsalze der Estersäuren. Die mit den Salzen zweier verschiedener Oxydationsoperationen durchgeführten Analysen ergaben:

Gefunden:				Berechnet:	
I.	IIa.	IIb.	IIc.	$O:P \begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ Oba \end{matrix}$	$O:P \begin{matrix} C_2H_5 \\ (Oba)_2 \end{matrix}$
C 25.19,	24.06,	24.18,	24.41.	25.38	23.36
H 5.41,	5.29,	5.55,	5.48.	5.28	4.87

Während sonach die aus der ersten Oxydationsoperation stammenden Krystalle (I.) sich als ziemlich reines Barymsalz der Diäthylphosphinsäure erwiesen, enthalten die aus der zweiten Operation (II a, b, c) auch Monäthylphosphinsäure.

Der Vorgang der Autoxydation des Triäthylphosphins dürfte sich sonach in folgender Weise abspielen: Zuerst bildet sich durch Anlagerung von Sauerstoffmolekülen an das Phosphin ein Superoxyd,

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 22, 35.

$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right) \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, welches sich aber sofort entweder zu dem Aethyl-

ester umlagert oder auch mit weiterem Triäthylphosphin, vielleicht auch mit Triäthylphosphinoxyd, Mono- oder Di-Aethyl ester bildet.

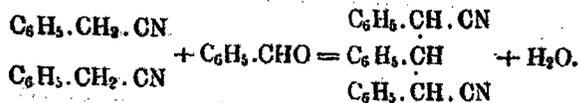
Die entsprechenden Analysen des rohen Oxydationsproductes des Triäthylphosphins bestätigen ausserdem auch noch, dass gemäss unserem früheren Befunde etwas weniger als je 1 Mol.-Gew. Sauerstoff auf 1 Mol.-Gew. Triäthylphosphin aufgenommen wird. Wir fanden damals ¹⁾ nur 93–94 pCt. der für 1 Mol.-Gew. Sauerstoff berechneten Menge und führten dieses darauf zurück, dass sich schon etwas Triäthylphosphin vor dem beginnenden Versuch an der Luft oxydirt hatte. Die obigen Analysen mit im Mittel 48.96 Kohlenstoff, 10.35 Wasserstoff und 20.37 P entsprechen aber ziemlich genau einer Aufnahme von 15 O₂ durch 16 Mol. Phosphin (berechnet: 48.65 C, 10.14 H, 20.95 P); es wird also in der That trotz stärkster Abkühlung auf 1 Mol.-Gew. Triäthylphosphin etwas weniger als 1 Mol.-Gew. O₂ aufgenommen, wohl daher rührend, dass ein kleiner Theil Phosphin (6–7 pCt. = ca. $\frac{1}{16}$) auch nicht primär von aussen durch Sauerstoff, sondern durch vorher gebildetes Superoxyd oxydirt wird. Offenbar verschiebt sich dieser letztere, secundäre Oxydationsprocess mit der Temperatur, und die von Jorissen früher gefundene geringere Sauerstoffaufnahme rührt wahrscheinlich nur daher, dass er bei anderer, höherer Temperatur gearbeitet hat, als wir.

514. M. Henze: Condensationen von Benzylcyanid mit aromatischen Aldehyden.

Ueber die symmetrische Triphenylglutarsäure.

(Eingegangen am 24. November).

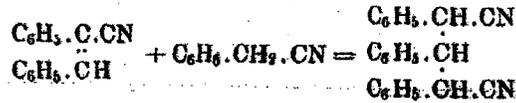
Nach den Beobachtungen von V. Meyer²⁾ condensirt sich Benzylcyanid unter dem Einflusse von Natriumäthylat äusserst leicht mit Benzaldehyd oder anderen aromatischen Aldehyden zu ungesättigten Nitrilen, d. h. es tritt dabei stets ein Molekül des Benzylcyanids mit einem Molekül des Aldehyds in Reaction, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Bisher sind jedoch keine Verbindungen bekannt, die durch Zusammen-
tritt von 2 Molekülen Benzylcyanid mit 1 Molekül Aldehyd entstanden wären, z. B.:



¹⁾ Diese Berichte 30, 1674.

²⁾ Ann. d. Chem. 250, 156.

Die Bildung derartiger Condensationsproducte war um so wahrscheinlicher, wenn man in Erwägung zog, dass sich nach den Untersuchungen von Michael¹⁾, Auwers²⁾ und Knoevenagel³⁾ Körper mit einer sauren Methylengruppe an ungesättigte Verbindungen anlagern. Da nun die Methylene-Gruppe im Benzylecyanid im Allgemeinen analog derjenigen im Acetessigester oder Malonester etc. reagirt, so war vor Allem zu erwarten, dass sich Benzylecyanid an die oben erwähnten einfachen Condensationsproducte von V. Meyer anlagern lassen müsste. So würde der Vorgang:



das Benzylidenbisbenzylecyanid oder das Nitril der symmetrischen Triphenylglutarsäure geben, indem die Anlagerung im Sinne des positiv-negativen Salzes von Michael⁴⁾ erfolgt.

Die Reaction, die zu den gewünschten Producten führt, vollzieht sich in der That auch nur im letzteren Sinne. Bringt man nämlich die Ingredientien in dem Verhältniss von 1 Molekül Aldehyd zu 2 Molekülen Benzylecyanid zusammen und giebt etwas Natriumäthylat hinzu, so erstarrt die Flüssigkeit sehr schnell unter bedeutender Erwärmung zu Körpern, die sich als die von V. Meyer beschriebenen ungesättigten Nitrile erwiesen. Erst nach tage- und wochen-langem Stehen fand allmählich ein Umkrystallisiren statt, wobei, wie sich herausstellte, die Anlagerung des zweiten Moleküls Benzylecyanid erfolgte. Die Dinitrile wurden deshalb stets auf die Weise bereitet, die bei dem unten beschriebenen Triphenylglutarsäurenitril zum Ziel führte.

Bisher wurden nur die Condensationen von je zwei Molekülen Benzylecyanid mit je einem Molekül Benzaldehyd (Schmp. 173°) und je einem Molekül Furfurof (Schmp. 160°) ausgeführt. Ebenso scheinen sich jedoch *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd zu verhalten. Beim *o*-Nitrobenzaldehyd und Zimmtaldehyd finden augenscheinlich sterische Hinderungen statt.

Von näherem Interesse schien das

Nitril der symmetrischen Triphenylglutarsäure.

Zu dessen Darstellung wurde zunächst stets das Benzalbenzylecyanid vom Schmp. 86° nach V. Meyer bereitet, das zu dem folgenden Zwecke nicht weiter gereinigt zu werden braucht. Dieses wird sodann in der Wärme in soviel Alkohol gelöst, dass es sich beim Erkalten zum grössten Theil wieder ausscheiden würde. Dies

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 35, 349. ²⁾ Diese Berichte 21, 307.

³⁾ Diese Berichte 26, 444. Ann. d. Chem. 281, 31.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 37, 522.

geschieht jedoch nicht, sobald man ein zweites Molekül Benzyleyanid sowie einige Cubikcentimeter Natriumäthylatlösung (ca. 5 pCt.) hinzufügt. Die klare Lösung bräunt sich bald etwas, und man beobachtet nach längerer Zeit, wie sich zwei Schichten bilden. Aus der unteren beginnen sich dann Krystalle abzuscheiden, und nach Verlaaf etlicher Tage ist der Boden des Gefässes mit einem harten Krystallkuchen von Triphenylglutarsäure-Nitril bedeckt. Die Ausbeuten sind sehr gut. Das Rohproduct wird mit Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Aus einem Gemisch von Alkohol und Aether wurden wunderschöne, bis zu 1 cm grosse, wohlausgebildete Krystalle erhalten. Sie sind scheinbar monoklin und zeigen sehr schöne Zwillingbildungen.

Die Verbrennung im geschlossenen Rohr gab folgende Zahlen:

0.2450 g Sbst.: 0.7693 g CO₂, 0.1243 g H₂O.

0.2292 g Sbst.: 18.0 ccm N (17°, 759 mm).

C₂₃H₁₈N₂. Ber. C 85.71, H 5.59, N 8.69.

Gef. » 85.63, » 5.63, » 9.10.

Das Nitril schmilzt bei 137—138° zu einem durchsichtigen, erstarrenden Firniss.

Wird es im Fractionirkolben erhitzt, so beginnt von etwa 320° ab eine dickliche Flüssigkeit überzugehen, die in der Vorlage erstarrt. Bei näherer Untersuchung erwies sich das Product als ein Gemisch von Benzylidenbenzyleyanid und von Benzyleyanid. Gleichzeitig wird auch etwas Blausäure abgespalten. Die Spaltung des Nitrils beim Erhitzen erfolgt danach genau so, wie dies Klingemann¹⁾ bei dem analog constituirten Benzamaron beobachtet hat, welches entsprechend in Benzylidendesoxybenzoïn und in Desoxybenzoïn zerfällt.

Da Knoevenagel²⁾ die Existenz zweier isomerer Benzamarone nachgewiesen hat, suchte ich mit grosser Sorgfalt auch das Triphenylglutarsäurenitril in einer zweiten Modification zu erhalten. Die Bemühungen waren bisher vergebens. Aus den Mutterlaugen, von der Darstellung des Nitrils herrührend, wurde allerdings in ganz minimalen Mengen ein Körper vom Schmp. 153—155° erhalten, der sich eventuell noch als ein Isomeres erweisen könnte, falls er in besserer Ausbeute zu erhalten ist.

Triphenylglutarsäure.

Das Nitril verseift sich ausserordentlich schwer. Die besten Erfolge, wenn auch auf etwas umständliche Weise, erzielte ich dadurch, dass ich das Nitril in kleinen Portionen mit überschüssiger, rauchender Salzsäure im Einschlussrohr ca. 6 Stunden lang auf 180—200° erhitzte. Das geschmolzene Reactionsproduct löst sich nach dem Zer-

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 59.

²⁾ Diese Berichte 26, 436.

reiben leicht in Alkalicarbonat. Aus dieser Lösung fällt beim Ansäuern die Säure in weissen Flocken aus. Die Säure muss durch Umkrystallisiren gereinigt werden, da namentlich bei etwas höherem Erhitzen im Bombenrohr ein ebenfalls alkalilöslicher Körper entsteht, der dann aber in den Mutterlaugen zurückbleibt. Da er schwer zu reinigen ist, indem er Schmierer giebt und nur in ganz geringer Menge entsteht, blieb er bisher unberücksichtigt.

Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 236—237° (uncorr.). Sie ist unlöslich in Wasser, Benzol, Aether und Ligroin, löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester. Am besten krystallisirt sie aus mässig verdünntem Alkohol und zwar in verfilzten Nadelchen. Sie enthält aber dann 1 Mol. Krystallalkohol, was längere Zeit zu Irrthümern Anlass gab.

Im Trockenschrank bei ca. 100° entweicht der Alkohol.

0.2210 g der aus Alkohol umkrystallisirten Säure verloren bei 100° 0.0246 g an Gewicht

d. h. 11.13 pCt. Alkohol,
berechn. 11.33 „ „

Die Verbrennungen der getrockneten Säure im geschlossenen Rohr ergaben dann:

0.2089 g Sbst.: 0.5853 g CO₂, 0.1118 g H₂O.
C₂₃H₂₀O₄. Ber. C 76.67, H 5.56.
Gef. » 76.41, » 5.94.

Die krystallalkoholhaltige Säure ergab:

0.1906 g Sbst.: 0.5159 g CO₂, 0.1105 g H₂O.
0.1464 g Sbst.: 0.3970 g CO₂, 0.0884 g H₂O.
C₂₃H₂₀O₄ + C₂H₆O. Ber. C 73.89, H 6.40.
Gef. » 73.82, 73.95, » 6.44, 6.33.

Zur Verbrennung wurde die Säure übrigens erst benutzt, nachdem sie durch das Silbersalz gereinigt worden war. Letzteres entsteht durch Fällung der in der gerade zureichenden Menge Ammoniak gelösten Säure mit Silbernitrat. Das Salz, welches sich im Lichte langsam schwärzt, wurde gut mit Wasser und Alkohol gewaschen, dann in Alkohol suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Säure zeigte den gleichen Schmp. 236—237° unter Zersetzung.

Das bei 100° getrocknete Salz ergab:

0.2643 g Sbst.: 0.4664 g CO₂, 0.0772 g H₂O.
C₂₃H₁₈O₄Ag₂. Ber. C 48.09, H 3.12.
Gef. » 48.13, » 3.25.

Silberbestimmung:

0.2862 g Sbst.: 0.1078 g Ag.
0.2668 g Sbst.: 0.0995 g Ag.
Ber. Ag 37.64. Gef. Ag 37.66, 37.29.

Eine Titration mit $\frac{n}{10}$ KOH zeigte auch, dass eine zweibasische Säure vorlag.

0.1964 g Sbst. brauchten 0.0645 g KOH, ber. 0.0611 g.

Erwähnt sei noch, dass auch Versuche angestellt wurden, das Nitril durch Verseifen mit Alkali in alkoholischer Lösung in die Säure überzuführen. Hierbei fanden jedoch Zersetzungen statt, scheinbar in gleichem Sinne, wie beim Erhitzen des Nitrils. Es wurde wenigstens bei einem Versuche Phenylacessigsäure nachgewiesen. Ausserdem scheint eine Säure vom Schmp. 188—190° zu entstehen, worüber weitere Versuche angestellt werden sollen.

Dass das Nitril übrigens durch Alkalien Spaltungen erleidet, geht unzweifelhaft aus dem unten beschriebenen Versuche hervor, der angestellt wurde, um durch Reduction zum Diamin zu gelangen.

Isomere Anhydride.

Als substituirte Glutarsäure musste die neue Säure ein Anhydrid geben. Dies geschieht in der That sehr leicht, und zwar scheint sich hierbei die phenylirte Glutarsäure ähnlich den alkylirten Glutarsäuren zu verhalten, die ja auch bei weitem leichter zu anhydrisiren sind, als die normale Glutarsäure.

Wird die Triphenylglutarsäure in viel überschüssigem Acetylchlorid gelöst, wobei Erwärmen ganz unnöthig ist, so krystallisirt beim Stehen über Kalk im Exsiccator das Anhydrid in schönen, rechteckigen Täfelchen aus. Werden dieselben gewaschen, so zeigen sie scharf den Schmp. 198—199°. Die Verbrennung im geschlossenen Rohr ergab:

0.2039 g Sbat.: 0.6032 g CO₂, 0.1036 g H₂O.
 C₂₃H₁₈O₄. Ber. C 80.70, H 5.26.
 Gef. » 80.69, » 5.67.

Zur Umkrystallisation eignet sich am besten Aceton, dem nach Belieben Petroläther zugesetzt wurde. Hierbei beobachtete man, dass das angewandte, völlig scharf bei 198—199° schmelzende Anhydrid, nachdem seine Acetonlösung einige Zeit im Sieden gehalten war, sich in zwei Krystallfractionen zerlegen liess. Die eine bestand aus den rechteckigen Täfelchen des Anhydrids vom Schmp. 198°. Die andere Fraction, und das war die weitaus grössere, bildete meist concentrisch gruppirte Kryställchen, mitunter auch lange Nadeln, die völlig einheitlich erschienen. Der Schmelzpunkt war nicht scharf. Etwas über 170° liess sich bereits ein Sintern wahrnehmen. Steigerte man die Temperatur langsam, so war bei ca. 180° Alles klar geschmolzen. Einige Zeit bei dieser oder etwas höherer Temperatur erhalten, erstarrte die Schmelze allmählich wieder, namentlich beim Berühren mit einem festen Körper. Die erstarrte Masse schmolz nunmehr erst bei 196—198°. Es fand also eine Umlagerung des tiefer schmelzenden Körpers in den höher schmelzenden durch Erhitzen statt. Der Versuch wurde mehrfach, auch in etwas grösserem Maassstab, ausgeführt. Die gepulverte Schmelze schmolz bei 197°. Als aus Acetyl-

chlorid umkrystallisirt wurde, erhielt man in der Hauptsache nur die Tafelchen des Anhydrids vom Schmp. 198 — 199°.

Dass der tiefschmelzende Körper wirklich ein isomeres Anhydrid vorstellt, zeigt die Verbrennung im geschlossenen Rohr:

0.2202 g Sbst.: 0.6515 g CO₂, 0.1129 g H₂O.

0.1630 g Sbst.: 0.4820 g CO₂, 0.0800 g H₂O.

C₂₃H₁₈O₃. Ber. C 80.70, H 5.26.

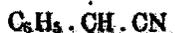
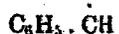
Gef. » 80.65, 80.69, » 5.45, 5.69.

Das tiefschmelzende Anhydrid ist übrigens gegen Acetylchlorid ganz beständig. Es lässt sich daraus unverändert umkrystallisiren, selbst wenn längere Zeit mit Acetylchlorid gekocht wird. Ebenso beständig ist es, soweit bis jetzt beobachtet wurde, gegen Essigsäureanhydrid. Es fand keine Umlagerung statt.

Obwohl es keinem Zweifel unterliegt, dass hier zwei isomere Anhydride vorliegen, wie aus der Verschiedenheit des Schmelzpunktes und der Krystallform hervorgeht, so erhielt man doch aus beiden Anhydriden nur dieselbe Triphenylglutarsäure vom Schmp. 235—236°. Da die Anhydride sehr beständig gegen Wasser sind, selbst wenn längere Zeit damit gekocht wird, so wurde die Säure durch mässiges Erwärmen mit Natronlauge regenerirt.

Der Aethylester.

Es wurde zunächst versucht, den Ester direct durch Verseifung des Nitrils in alkoholischer Lösung zu erhalten. Weder die am häufigsten angewandte Methode, d. h. Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die siedende, wässrig-alkoholische Lösung des Nitrils, noch Erhitzen desselben mit gesättigter, alkoholischer Salzsäure im Rohre auf ca. 100—120° führte zum Ziele. Im ersteren Falle entstand zwar ein aus Alkohol gut krystallisirender Körper, der indess noch Stickstoff enthielt, und dessen Analysen Zahlen gaben, die in ihm etwa einen Körper von folgender Constitution:



vermuthen lassen.

Die Analysen im geschlossenen Rohr gaben:

0.2242 g Sbst.: 0.6670 CO₂, 0.1288 g H₂O.

0.2240 g Sbst.: 16.5 cem N (18°, 752 mm).

C₂₃H₂₀ON₂. Ber. C 81.18, H 5.89, N 8.23.

Gef. » 81.14, » 6.38, » 8.41.

Der Ester wurde schliesslich aus der freien Säure erhalten, indem längere Zeit Salzsäuregas in ihre alkoholische Lösung eingeleitet wurde. Giesst man das Reactionsproduct nun in Eiswasser, so scheiden sich weisse Flocken aus, die jedoch nach kurzer Zeit in

eine dicke Schmiere verwandelt sind. Wurde letztere in Aether aufgenommen und die Lösung nach dem Trocknen über Kaliumsulfat langsam verdunstet, so blieb die gleiche unerquickliche Schmiere zurück. In demselben Zustand erhielt man den Ester beim Erhitzen des Silber-salzes der Säure mit Jodäthyl. Aus keinem Lösungsmittel liess sich ein krystallinischer Körper erhalten. Schliesslich erzielte ich dadurch einigermaassen eine Reinigung, dass ich die Lösung des Esters in wenig eiskaltem Chloroform mit tiefsiedendem Petroläther fällte. Es schied sich der Ester flockig ab. Diese Procedur wurde einigemal wiederholt. Der Schmelzpunkt war nicht scharf. Bei etwa 95° beginnt die Substanz zu sintern und verwandelt sich langsam bis gegen 110° in die Schmiere. Letztere entsteht auch sogleich wieder, wenn der wie oben gereinigte Ester mit Lösungsmitteln zusammenkommt, namentlich beim schwachen Erwärmen.

Zur Verbrennung wurde der Ester im Vacuum getrocknet, wobei er noch ziemlich an Gewicht verliert. Die Resultate waren folgende:

0.1606 g Sbst.: 0.4611 g CO₂, 0.0915 g H₂O.

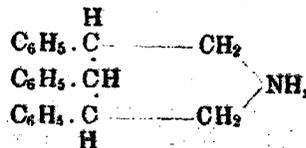
0.1418 g Sbst.: 0.4064 g CO₂, 0.0780 g H₂O.

C₂₇H₂₈O₄. Ber. C 77.89, H 6.73.

Gef. » 78.30, 78.16, » 6.83, 6.11.

Versuch zur Reduction des Nitrils.

Die Versuche wurden angestellt, um nach Ladenburg's Methode¹⁾ mittels Natrium in heisser alkoholischer Lösung das Nitril in das zugehörige Diamin resp. das Triphenylpiperidin,



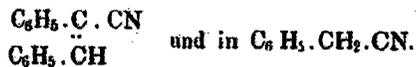
zu verwandeln.

Es wurde wie folgt verfahren: In eine am Rückflusskühler schwach siedende Lösung von 10 g Triphenylglutarsäurenitril in 130 g absolutem Alkohol wurden möglichst schnell 12 g Natrium eingetragen. Nachdem letzteres völlig gelöst war, wozu noch etwas Alkohol erforderlich war, wurde die Reaktionsflüssigkeit in Salzsäure-haltiges Wasser gegossen. Es entwich hierbei viel Blausäure. Obenauf schwamm ein in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel, welches weder in Alkalien noch Säuren löslich war. Aus Aether krystallisirte der Körper in prächtigen Krystallen, die sich als Dibenzyl, C₆H₅ · CH₂ · CH₂ · C₆H₅, vom Schmp. 52—53° erwiesen. Die saure Flüssigkeit wurde zunächst mehrmals ausgeäthert, um das Dibenzyl

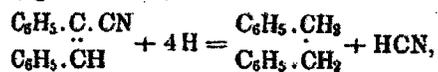
¹⁾ Diese Berichte 28, 2956.

völlig zu entfernen. Nachdem auf dem Wasserbad eingedampft worden war, wurde mit überschüssiger Kalilauge versetzt und im Dampfstrom destillirt. Dabei ging ein eigenartig riechender Körper über, der mit Aether aufgenommen wurde. In diesen getrockneten ätherischen Auszug wurde Salzsäuregas eingeleitet, wobei eine Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten eintrat. Die untere erstarrte bald krystallinisch. Der Körper liess sich aus concentrirter Salzsäure umkrystallisiren und schied sich in feinen Nadelchen aus. Sein Schmelzpunkt lag bei 188°. Es war salzsaures Phenyläthylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$.

Die Bildung von Cyanwasserstoff, Dibenzyl und Phenyläthylamin erklärt sich folgendermaassen: Das Alkali bewirkt jedenfalls zunächst Spaltung des Nitrils in



Ersteres zerfällt durch Reduction, namentlich wenn dieselbe, wie oben angegeben, geleitet wird, nach Freund und Remse¹⁾ wie folgt:



d. h. in Dibenzyl und Cyanwasserstoff. Das zweite Spaltungsproduct, also das Benzylcyanid, wird einfach reducirt zu β -Phenyläthylamin.

Ich werde nun zunächst versuchen, ob in diesem Falle die Reduction des Nitrils in saurer Lösung zu den gewünschten Resultaten führt, da es so beständig gegen Säuren ist. Ferner möchte ich versuchen, ob sich auch Cyanessigester mit aromatischen Aldehyden im Verhältniss von 2 Mol. zu 1 Mol. condensirt. Mit Benzaldehyd würde sich jedenfalls so die β -Phenylglutarsäure²⁾ gewinnen lassen. Die Condensationen von gleichen Molekülen Cyanessigester und Aldehyd sind im Laboratorium von E. v. Meyer von Carrick³⁾ und zuletzt von Riedel⁴⁾ ausgeführt worden.

Leipzig, I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.
October 1898.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2859.

²⁾ Dieselbe hat bereits Michael, Journ. für prakt. Chem. 35, 352, beschrieben.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 45, 500.

⁴⁾ ebenda 45, 533.

515. Al. Wolkoff und B. N. Menschutkin: Zur Umwandlung des Trimethylens in Propylen¹⁾.

(Eingegangen am 2. December.)

I.

Im Jahre 1896 ist eine Abhandlung des Hrn. S. Tanatar erschienen »Die Umwandlung des Trimethylens in Propylen«²⁾, in welcher er aus seinen Versuchen schliesst, dass Trimethylen beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Propylen übergeht. Da uns solch eine leichte Sprengung des Trimethylens unter alleiniger Wirkung der Hitze zweifelhaft erschien, so wiederholten wir, durch Hrn. Prof. N. Menschutkin veranlasst, diese Arbeit.

Trimethylen wurde nach dem Verfahren von G. G. Gustavson, durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine alkoholische Lösung von Trimethylenbromid, bereitet. Da aber G. Wagner³⁾ zeigte, dass derart dargestelltes Trimethylen etwas Propylen enthält und reines Trimethylen von Permanganat nicht angegriffen wird, so leiteten wir das aus fractionirtem und bei 164—166° siedendem Trimethylenbromid bereitete Gas wiederholt durch 500 ccm 4-proc. Permanganatlösung. Dabei erwies es sich, dass selbst ein 10-maliges Durchleiten nicht alles Propylen entfernen konnte; Trimethylen kann man ganz frei von Propylen nur nach dem Durchleiten des Gases durch Brom erhalten.

Bei dem Ausführen obiger Versuche bemerkten wir, dass im Trimethylen, nach dem Verfahren von G. G. Gustavson bereitet, immer Propylen vorhanden ist. Der Procentgehalt des Letzteren schwankte zwischen 39.5 pCt. und 13 pCt. des erhaltenen Gases; gewöhnlich sind 20—25 pCt. vorhanden; am wenigsten Propylen bildet sich bei Anwendung von 96 pCt. Alkohol für die Reaction des Zinkstaubs auf Trimethylenbromid. Freilich verbindet sich bei dem Durchleiten des Gases durch Brom mit diesem auch ein Theil des Trimethylens: Das Bromid enthält nebst Propylenbromid eine beträchtliche Menge von Trimethylenbromid. Die Quantität des Letzteren beträgt ungefähr 1 g pro L durchgeleiteten Trimethylens; damit sind die früheren Angaben von A. Freund⁴⁾ und G. G. Gustavson⁵⁾,

¹⁾ Mitgetheilt von den Verfassern in den Sitzungen der chemischen Abtheilung der Russischen phys.-chem. Gesellschaft am 4. December 1897 und 8. October 1898 und am 24. August 1898 auf dem X. Congress der Russischen Naturforscher und Aerzte in Kieff. Die ausführliche Arbeit ist in No. 6 des Journals der Russischen phys.-chem. Gesellschaft, Jahrgang 1898, S. 559, veröffentlicht.

²⁾ Diese Berichte 20, 1297.

³⁾ Diese Berichte 21, 1236.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 26, 370.

⁵⁾ Journ. der Russischen chemischen Gesellschaft 19, 495.

die ein langsames Einwirken von Trimethylen und Brom im Dunkeln beobachteten, vollkommen bestätigt.

Demnach verfährt man folgendermaassen, um reines Trimethylen darzustellen: 10 g Trimethylenbromid, 12.5 g Zinkstaub und 20 cem 96-procentiger Alkohol werden auf dem Wasserbade mit einem Rückflusskühler auf 70–80° erwärmt. Das ausströmende Gas wird durch zwei Waschflaschen mit Brom, dann durch eine Lösung von Aetznatron und endlich durch eine Waschflasche mit einer schwachen Lösung von Permanganat ($\frac{1}{2}$ proc.) geleitet; letztere soll sich nicht entfärben. — Mit auf diese Weise präparirtem und mit Permanganatlösung nicht reagirendem Trimethylen haben wir dann folgende Versuche ausgeführt.

Zunächst untersuchten wir noch die Einwirkung von starker Schwefelsäure auf Trimethylen. Es erwies sich, dass bei dem Zersetzen der Propylschwefelsäure durch Schnee nur Propylalkohol entsteht; so war der Zweifel, den S. Tanatar bezüglich dieser Reaction ausgesprochen hat, gehoben, und die früheren Angaben von G. G. Gustavson¹⁾ völlig bestätigt.

Nach diesen vorbereitenden Versuchen gingen wir zum Durchleiten des Trimethylens durch ein glühendes Rohr über. Dabei hielten wir uns möglichst genau an die von S. M. Tanatar beschriebenen Vorschriften. Reines Trimethylen wurde durch ein großes Chlorcalciumrohr und ein U-Rohr mit Aetzkali (um etwaige Spuren von Salzsäure, die immer im Chlorcalcium vorhanden sind, zu entfernen) getrocknet und durch ein glühendes Rohr aus Jenaer Glas, auf einem Verbrennungsofen von Dr. Fuchs erhitzt, durchgeleitet. Die Geschwindigkeit des Durchleitens betrug $1\frac{1}{2}$ L Trimethylen in 1 Stunde (bei S. Tanatar 4 L in $1\frac{3}{4}$ Stunden). Das ausströmende Gas wurde in einem Gasometer gesammelt und dann untersucht. Dazu wurde es entweder in abgekühltes Brom oder in kalte Schwefelsäure geleitet. Die Ergebnisse mehrerer Versuche, in beiden Richtungen hin ausgeführt, waren absolut identisch: in dem einen Falle war nichts aufser einigen Tropfen des bei 164°–166° siedenden Trimethylenbromids, im zweiten nur Propylschwefelsäure entstanden. Dadurch war bewiesen, dass reines Trimethylen beim Durchleiten durch ein bis zur dunklen Rothgluth erhitztes Rohr nicht in Propylen übergeführt werden kann.

Bei allen diesen Versuchen bemerkten wir, dass das aus dem glühenden Rohre entweichende Gas stets einen eigenthümlichen, dem Oxymethylen täuschend ähnlichen Geruch hatte; auch war die innere Oberfläche des Rohres mit einer braunen, theilweise auch weisslichen Substanz bedeckt. Diese Letztere zeigte alle Eigenschaften von Oxy-

¹⁾ Journ. der Russischen chemischen Gesellschaft 19, 495.

methylen. Da letzteres nur durch Luft, welche in den Trockenapparaten, dem Rohre u. s. w. vorhanden war, erzeugt sein konnte, so liessen wir durch ein glühendes Rohr ein Gemisch von Trimethylen und Luft streichen. Das entweichende Gas wurde dann durch eine Drechsel'sche Waschflasche mit Ammoniak geleitet; letzteres besitzt bekanntlich die Eigenschaft, Formaldehyd vollständig zu absorbiren; aus dieser Lösung wurde Hexamethylentetramin und später sein für Oxymethylen charakteristisches Tetrabromid gewonnen. Solch' ein Uebergang eines Kohlenwasserstoffes in Oxymethylen steht nicht vereinzelt da; Schützenberger ¹⁾ bemerkte dessen Entstehen beim Durchleiten einer Mischung von Aethylen und Sauerstoff durch ein glühendes Rohr. In beiden Fällen kann man den Uebergang erklären, wenn man annimmt, dass ein Molekül Aethylen oder Trimethylen unter Wirkung der Hitze in CH_2 -Gruppen zerfällt, die Oxymethylen liefern; dies kann als ein weiterer Beweis für die Constitution des Trimethylens:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{ gelten.}$$

Da S. M. Tanatar sein Trimethylen nur einmal durch eine Permanganatlösung streichen liess, und da oben gezeigt ist, dass sogar ein 10-maliges Durchleiten durch 4-procentige Permanganatlösung nicht genügend ist, um alles Propylen zu entfernen, so ist anzunehmen, dass das von ihm nachgewiesene Propylen im Trimethylen von vornherein enthalten war; nimmt man an, dass die ganze Quantität der bei 82° – 96° siedenden, von ihm erhaltenen Flüssigkeit Isopropylalkohol war, was wohl der Wirklichkeit nicht entspricht, da Isopropylalkohol bei 82.5° siedet, so kann man leicht ausrechnen, dass das Trimethylen Tanatar's im Maximum 21.4 pCt. Propylen enthielt, was unseren Zahlen entspricht.

In der Sitzung der Russischen chemischen Gesellschaft, wo wir über diese Arbeit berichteten, wurde hervorgehoben, dass vielleicht das Erhitzen nicht genügend war, um die Isomerisation zu bewirken. Darum machten wir noch Versuche, indem wir reines Trimethylen durch ein möglichst stark erhitztes Rohr durchleiteten. Die Hitze, in einem grossen Erlenmeyer'schen Ofen erzeugt, war so gross, dass nicht nur das Rohr, sondern auch die Kacheln bis auf Orangegegluth erhitzt waren. Das ausströmende Gas wurde in einem Gasometer gesammelt und später durch Brom geleitet; das so erhaltene Bromid, von welchem eine beträchtliche Menge gebildet war, erwies sich nach dem Schmelzpunkt ($+9^\circ$), Siedepunkt (131°) und Analyse (Brom gefunden 85.04 pCt., für $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ berechnet 85.10 pCt.) als Aethylenbromid. Das noch zurückbleibende Gas leiteten wir dann durch Schwefelsäure, die nichts aufnahm; somit konnte es nur Kohlen-

¹⁾ Bull. de la Société chim. de Paris 31, 492.

wasserstoffe der Grenzreihe und Wasserstoff enthalten. Durch ein Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd durchgelassen, zeigte es ein Verhältniss zwischen Kohlenstoff zu Wasserstoff wie $C_1:H_3$; also kann man schliessen, dass ein Gemisch von Wasserstoff und wahrscheinlich Methan, den Zersetzungsproducten des Aethylens, vorhanden war. Ausserdem muss hinzugefügt werden, dass die ganze innere Oberfläche des Rohres, durch welches Trimethylen durchgeleitet war, mit einer glänzenden Schicht graphitartiger Kohle bedeckt, und das Glas des Rohres undurchsichtig und porzellanartig geworden war. Selbst bei dieser Hitze wurden also keine Spuren von Propylen gebildet.

II.

Die Ergebnisse all' dieser Versuche kann man somit in folgender Weise zusammenfassen:

1. Beim Erhitzen zur dunklen Rothgluth bleibt reines Trimethylen unverändert und giebt nur ein wenig Oxymethylen.

2. Beim Erhitzen zur Orangegebluth zerfällt das Trimethylen vollständig in Aethylen und in die Zersetzungsproducte desselben.

II. Da, wie wir gesehen haben, im Trimethylen, welches nach dem Verfahren von G. G. Gustavson bereitet ist, immer beträchtliche Mengen von Propylen vorhanden sind, so richteten wir zunächst unsere Aufmerksamkeit auf die Ursache der Entstehung des Propylens.

Erst dachten wir, dass hier eine Isomerisation von Trimethylenbromid in Propylenbromid unter Einwirkung von Zinkbromid eintritt, wie die von G. G. Gustavson beobachtete Isomerisation bei der Einwirkung von Aluminiumbromid auf Trimethylenbromid. Bekanntlich¹⁾ geht hierbei Trimethylenbromid in der Kälte während des Verlaufes von 24 Stunden vollständig in Propylenbromid über. Allein alle Versuche in dieser Richtung blieben erfolglos: Trimethylenbromid ging nicht in Propylenbromid über.

Da wir aber auch bei der Destillation der Rückstände nach der Bereitung des Trimethylens aus Trimethylenbromid in alkoholischer Lösung und Zinkstaub kein Propylenbromid finden konnten, sondern nur einige Tropfen einer eigenthümlich riechenden, bei $146-152^\circ$ siedenden Flüssigkeit erhielten, so untersuchten wir die Einwirkung von Zinkbromid auf Trimethylenbromid in alkoholischer Lösung. Bei diesen Versuchen glückte es uns, dieselbe Substanz in fast theoretischer Ausbeute zu bereiten, von welcher wir vorher nur wenige Tropfen erhalten hatten.

Dazu wird folgendermaassen verfahren: 1 Gewichtstheil Zinkbromid, 10 Theile Trimethylenbromid und 10 Theile Aethylalkohol (96-proc.) werden in Röhren eingeschmolzen und 7 Tage lang in einem Wasserbade bis 100° erhitzt; nach beendigter Erhitzung waren in den

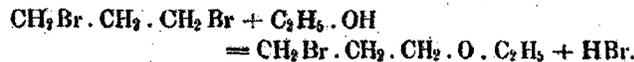
¹⁾ Journ. der Russischen chem. Gesellschaft 19, 497.

Röhren 2 Schichten bemerkbar. Der Inhalt derselben wird in Wasser gegossen und die untersinkende schwere Flüssigkeit von letzterem getrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und destillirt. Zuerst geht Aethyläther über und dann die neue Substanz, die anfangs bei 146—150° und bei wiederholter Destillation bei 147—148° siedet und das spec. Gewicht 1.2597 bei 0° besitzt.

C_3H_7OBr . Ber. C 35.9, H 6.58, Br 47.9.

Gef. » 35.8, » 6.59, » 47.8, 47.75.

Die Dampfdichtebestimmung (gef. Mol.-Gew. 169 und 173.8, berechnetes 167) und die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure (wobei Trimethylenbromid und Aethylenbromid entstanden) haben gezeigt, dass es 1-Brompropyläthyläther, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, ist. Seine Bildung kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:



Da es sich um eine Abspaltung von Bromwasserstoff handelt, so war es klar, dass diese Reaction auch durch Zinkoxyd hervorgerufen werden kann. Der Versuch bestätigte diese Annahme: Der Bromäther bildet sich auch unter denselben Umständen wie früher, wenn man statt Zinkbromid Zinkoxyd nimmt. Demnach ist es nicht zweifelhaft, dass dieselbe Reaction auch bei der Darstellung von Trimethylen aus Trimethylenbromid sich abspielt, denn bekanntlich enthält Zinkstaub bis 8 pCt. Zinkoxyd¹⁾.

Es lag jetzt nahe, zu ermitteln, ob der 1-Brompropyläthyläther Propylen liefern kann. Bei der Dampfdichtebestimmung des Bromäthers nach dem Verfahren von Victor Meyer in Dämpfen von Nitrobenzol hatten wir schon bemerkt, dass bei dieser Temperatur der Bromäther schon ganz zersetzt ist, da der gefundene Werth für die Dichte nur die Hälfte des berechneten betrug (2.83 statt 5.79). Aber das Erhitzen in eingeschmolzenen Röhren bis 200° blieb ohne Erfolg; der Bromäther verwandelte sich in eine schwarze Masse, ohne dass Propylen entstand; letzteres wurde nur gebildet, wenn wir Dämpfe des Bromäthers durch ein bis 250—300° erhitztes Rohr streichen liessen; dabei entstand eine kleine Menge von Propylen, das durch sein Bromid identificirt wurde. Offenbar konnte aber diese Reaction nicht bei der Gewinnung von Trimethylen stattfinden; darum gingen wir zur Wirkung von Zinkstaub auf eine alkoholische Lösung des Bromäthers über.

Der Versuch zeigte, dass diese Reaction vorzüglich verläuft. Der Bromäther liefert fast die theoretische Menge Propylen beim Erhitzen bis auf 60—70°. Die Rückstände dieser Reaction wurden sorgfältig destillirt. Dabei erhielten wir eine kleine Fraction 64—76°; dann

¹⁾ Vergl. Stäger, Sammlung chem. und chem.-technischer Vorträge 1, 80.

ging Alkohol und zuletzt einige Tropfen des noch vorhandenen Bromäthers über. Die erste Fraction siedete bei wiederholter Destillation bei 67–72°; aber ihre Menge war so gering, dass wir mit dieser Substanz nur einige qualitative Versuche machen konnten. Namentlich entfärbt diese Substanz Brom; reagirt mit Permanganatlösung und zeigt prachtvoll die Reaction von W. Solonina¹⁾. Bekanntlich zeigt diese die Anwesenheit von Aethern des Allylalkohols an, indem sich mit einer wässrigen Lösung von Schwefligsäure ein weisser Niederschlag bildet. Die bei 69–70° siedende Flüssigkeit konnte dem zu Folge nur Allyläthyläther sein.

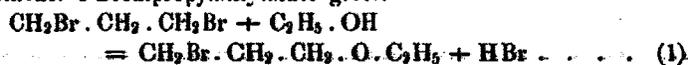
Demnach kann man sich die Bildung des Propylens aus 1-Brompropyläthyläther erklären, wenn wir annehmen, dass zuerst Allyläthyläther gebildet wird,



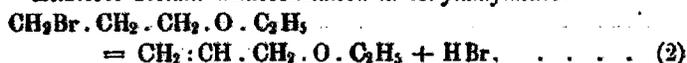
Denn N. Kijner²⁾ hat gezeigt, dass Allyläthyläther unter Einwirkung von Bromwasserstoff Allylbromid liefert; letzteres musste bei unseren Versuchen bei der Einwirkung von Zinkstaub Propylen geben.

In der Literatur konnten wir keine Angaben über die Einwirkung von Zink auf Allylbromid finden; man konnte nur denken, dass sie ähnlich der Wirkung von Zinkstaub auf Allyljodid sein muss. Der Versuch zeigte uns, dass dies der Fall ist. Allylbromid giebt in alkoholischer Lösung theoretische Quantitäten von Propylen bei Einwirkung von Zinkstaub. Man verfährt folgendermaassen: eine Mischung von 16 g Allylbromid, 30 g 95-procentigem Alkohol und 40 g Zinkstaub wird auf einem Wasserbade mit Rückflusskühler auf 60–70° erhitzt. Die Entwicklung von Propylen geht so regelmässig, dass man dieses Verfahren zur Darstellung desselben für Vorlesungszwecke empfehlen kann.

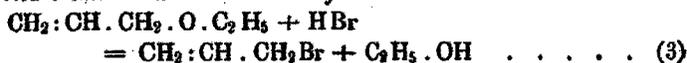
Die Zusammenfassung aller dieser Reactionen giebt uns einen Einblick in die »Isomerisation« von Trimethylen in Propylen. Diese Umwandlung vollzieht sich so, dass zuerst Trimethylenbromid mit Alkohol 1-Brompropyläthyläther giebt:



Letzterer zerfällt wahrscheinlich in Allyläthyläther:



welcher mit Bromwasserstoff Allylbromid liefert:



und schliesslich giebt Allylbromid mit Zinkstaub Propylen.

¹⁾ Journ. d. Russ. chem. Gesellsch. 19, 306.

²⁾ Journ. d. Russ. chem. Gesellsch. 22, 29.

Wir beabsichtigen jetzt 1. einige physikalische Eigenschaften des reinen Trimethylens von Neuem zu ermitteln, da alle Forscher bis jetzt Trimethylen, aus Trimethylenbromid und Zinkstaub dargestellt, für rein hielten; 2. die angegebene Darstellungsmethode auch zur Darstellung anderer gebromter Aether zu erweitern; 3. die gebromten Aether zu verschiedenen Synthesen zu verwenden, womit wir gegenwärtig beschäftigt sind.

St. Petersburg, Chemisches Universitätslaboratorium.

516. Franz Sachs: Ueber das Condensationsproduct aus Flavindulin und Desoxybenzoin als Vertreter einer neuen Farbstoffklasse.

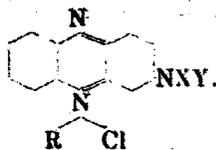
(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. December.)

In einer Reihe von Patentschriften der Actiengesellschaft für Anilinfabrication¹⁾ und von Kehrman²⁾ und in Arbeiten des letzteren Forschers und Witt's³⁾ sind Reactionen beschrieben worden, nach denen sich Azoniumbasen mit Ammoniak, primären und secundären Aminen der aliphatischen wie aromatischen Reihe, sowie deren Substitutionsproducten condensiren lassen, indem bei gleichzeitiger Oxydation, z. B. durch den Luftsaerstoff, das Amin in *p*-Stellung zum Azinstickstoff in einem Benzolkern eingreift, wie Kehrman bewiesen hat.

Es entstehen dabei also Verbindungen vom Typus



Herr Geh.-Rath Ehrlich hat nun bei seinen Untersuchungen, die die histologische und mikrochemische Verwerthung der Kehrman'schen Reaction bezweckten, eine Färbung erhalten, die sich nicht auf einen Amidorest zurückführen liess, sondern auf eine Reaction der Methylengruppe hinwies. Auf seine Anregung bin ich seit Anfang dieses Semesters mit dem Studium dieser Reaction be-

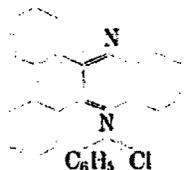
¹⁾ D. R.-P. 97118, 97365, 97395, 97396.

²⁾ D. R.-P. 97639. Diese Berichte 29, 2317.

³⁾ Diese Berichte 25, 2003.

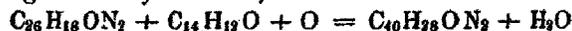
schäftigt. Da inzwischen Arbeiten von Möhlau¹⁾ und Liebermann²⁾ erschienen sind, die in der Reihe der Chinone und Indone ähnlich verlaufende Farbenreactionen behandeln, sehe ich mich schon jetzt veranlasst, meine bisherigen Resultate zu veröffentlichen.

Als Typus der Azoniumbasen habe ich bisher hauptsächlich das Flavindulin³⁾ benutzt:



Versetzt man die alkoholische Lösung äquivalenter Mengen dieses Azoniumchlorides und einer der unten aufgezählten Methylenverbindungen mit Alkali, so tritt meist schon in der Kälte ein vollkommener Farbumschlag ein; es bilden sich gewöhnlich intensiv grün gefärbte Verbindungen. Als reactionsfähige Verbindungen habe ich bis jetzt folgende erkannt: Acetessigester und dessen Substitutionsproducte, Cyanessigester, Malonsäureester, Malonitril, Acetylaceton, Phloroglucin und sonderbarer Weise auch Resorcin, ferner Benzylcyanid und Desoxybenzoïn.

Nur das Condensationsproduct mit letzterem ist schon etwas eingehender untersucht worden. Löst man 4.4 g Flavindulin (Handelsproduct mit ca. 13 pCt. Aschengehalt) in 300 ccm Alkohol, fügt 2 g Desoxybenzoïn in alkoholischer Lösung hinzu, versetzt dann mit der berechneten Menge Natronlauge und erhitzt bis zum Sieden des Alkohols, so wird die bis dahin dunkelorange gefärbte Flüssigkeit tiefgrün; gleichzeitig beginnt sich ein Körper in dunklen, permanganatglänzenden, feinen Krystallen abzuscheiden, dessen Menge beim Erkalten zunimmt. Nach 24-stündigem Stehen beträgt die abgeschiedene Masse ca. 50 pCt. der Theorie, während die Lösung braungelb geworden ist. Die Substanz ergab unter Abrechnung des Aschengehaltes folgende Analysenzahlen, die für ein im Sinne der Gleichung:



entstandenes Condensationsproduct ziemlich gut stimmen; ob der Wasserstoffgehalt etwa um zwei Atome höher ist als angenommen, ist bei der Grösse des Moleküls natürlich schwer zu entscheiden.

0.1626 g Sbst.: 0.5014 g CO₂, 0.0771 g H₂O.

C₄₀H₂₈N₂O₂. Ber. C 84.45, H 4.98.

Gef. » 84.08, » 5.32.

Der neue Körper ist nicht löslich in Wasser, Ligroïn, Petroläther, sehr schwer in Alkohol, etwas leichter in Aceton, Aether,

¹⁾ Diese Berichte 31, 2351.

²⁾ Diese Berichte 31, 2903.

³⁾ Ann. d. Chem. 292, 266.

Essigester, ziemlich leicht in Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Methylal. Die Farben der Lösungen sind grün, zum Theil etwas bläulich. Fügt man zu der Lösung der Base in Alkohol einige Tropfen Salzsäure, so tritt Bildung eines intensiv blau gefärbten Salzes ein, erwärmt man jedoch die Flüssigkeit, oder lässt einige Zeit stehen, wird sie orangeroth. Ein so gefärbtes Salz erhält man sofort, wenn man in die Lösung der Base in Toluol trockne Salzsäure einleitet; es fällt dann ein orangerotes Pulver aus, das sich indessen beim Erwärmen auf dem Wasserbade wieder dunkel färbt und nun wieder in Alkohol mit grünblauer Farbe löslich ist; vermuthlich liegen hier zwei isomere Salze vor¹⁾. Das orangerote Salz bildet mit Platin- und Goldchlorid krytallisirte, aus Alkohol ausfallende, sehr schwer lösliche orange-, resp. braun-gefärbte Salze, deren Analyse bestätigt, dass keine Spaltung in die Ausgangskörper eingetreten ist.

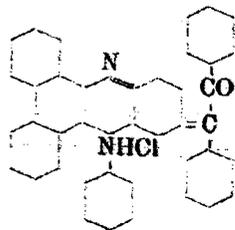
0.1566 g Sbst.: 0.0200 g Pt.

0.1536 g Sbst.: 0.3563 g CO₂, 0.0559 g H₂O.

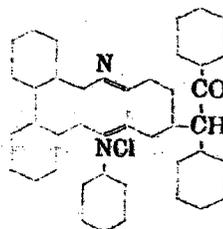
(C₄₀H₂₇N₂O)₂PtCl₆. Ber. Pt 12.90, C 63.58, H 3.61.

Gef. » 12.77, » 63.25, » 4.08.

Was die Constitution anbelangt, so spricht der verschiedene Farbcharakter der beiden Salze dafür, dass zwei verschiedene chromophore Configurationen vorhanden sein können, die dem Ortho- und Para-Chinontypus entsprechen dürften. Daraus kann man für die Salze folgende Formeln ableiten:



blau (labil)

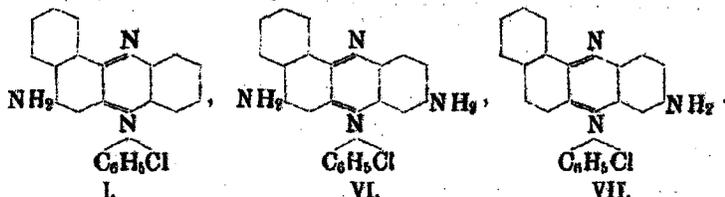


orange (Flavindulintypus).

Die Untersuchung soll auch noch auf andere Azoniumbasen, wie Phenylphenazonium, Naphtolblau, die Acetylverbindungen des Apocyanins und Indulinscharlachs, das Thiodiphenylimid und verwandte Körper ausgedehnt werden.

¹⁾ Vergl. Kehrman, diese Berichte 29, 2321.

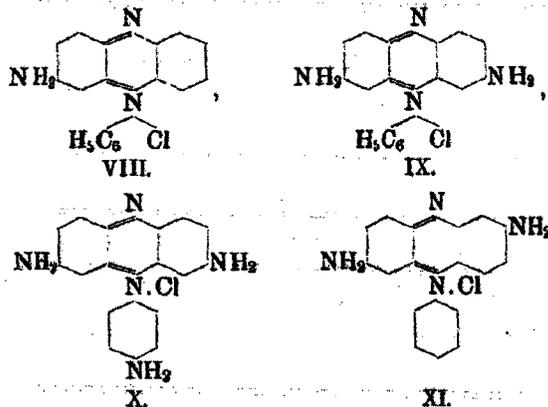
eine bedeutende Zunahme der Intensität und beträchtliche Verstärkung der Fluorescenz zur Folge.



Man kann nun das Naphtophenosafranin VI anstatt mit dem Rosindulin I auch mit dem Nietzki-Otto'schen Isorosindulin vergleichen (VII). Ersteres resultirt aus dem Letzteren durch Einführung einer Aminogruppe in den Naphtalinkern in Parastellung zum Azinstickstoff. Man erkennt dann, dass das Fuchsinroth des Isorosindulins hierdurch kaum beeinflusst wird, während Intensität und Fluorescenz stark zunehmen.

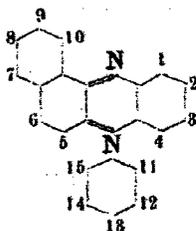
Soweit nun diese Thatsachen mit dem bisher von den Safraninen der Benzolreihe Bekannten vergleichbar sind, zeigt sich durchgehende Analogie.

Das dem Nietzki'schen Isorosindulin entsprechende fuchsinrothe, schwach fluorescirende Aposafranin (F. VIII) wird durch Einführung einer zweiten Aminogruppe in den Benzolkern in Parastellung zum Azinstickstoff, zum in der Nuance wenig abweichenden, jedoch viel intensiveren und stark fluorescirenden Phenosafranin (F. IX). Führt man in diesem eine dritte Aminogruppe in das Phenyl am Azoniumstickstoff ein, so wird seine Nuance nicht merklich beeinflusst¹⁾. (F. X). Man kann nun mit Sicherheit vorhersagen, dass das bisher unbekannte Isomere des Phenosafranins (F. XI), mit der zweiten Aminogruppe in Parastellung zum Azoniumstickstoff, ein violetter bis blauer Farbstoff ist.



¹⁾ C. Ris, diese Berichte 27, 3318.

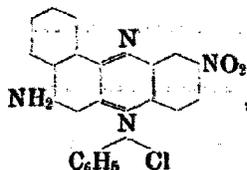
Falls man die Wasserstoffatome des am Azonium-Stickstoff gebundenen Phenyls mit den Ziffern 11—15 bezeichnet, erhält man das nachstehende vervollständigte Ziffernschema des Phenylisnaphtho-phenazoniums, welches nunmehr zur



Bezeichnung sämtlicher Substitutionsproducte dieses Körpers ausreicht. Wie ungeheuer gross hier die Anzahl der theoretisch möglichen isomeren Substitutionsproducte ist, mag man daraus entnehmen, dass sich, neben 13 isomeren Mono-Derivaten, 81 isomere Di-Derivate bei Gleichheit beider Substituenten ableiten und dass die Anzahl der Letztern auf 160 steigt, falls beide Substituenten verschieden sind. Da sich vom Phenylisnaphtho-phenazonium genau die gleiche Anzahl von Derivaten ableitet, so folgt daraus, dass es beispielsweise 26 Isomere des Rosindulins, 162 Isomere des Amino-Rosindulins und 360 Isomere des Nitro-Rosindulins geben sollte. Bei dem Vorhandensein von 3 Substituenten ergeben sich schon 644 isomere Diamino-rosinduline. Obwohl demnach allein zur Darstellung aller Mono- und Diamino-Derivate ein Menschenalter nicht ausreichen dürfte, so hoffen wir doch mit der Zeit wenigstens sämtliche Monamine nebst einer beträchtlichen Anzahl von Diaminen dieser Reihe darzustellen, da dieses der einzige Weg zur Aufklärung der interessanten Beziehungen zwischen Constitution und Farbe ist, welche die Azoniumkörper aufweisen.

Experimenteller Theil.

Darstellung und Eigenschaften des 2-Nitro-rosindulinchlorids,



sind bereits früher¹⁾ beschrieben.

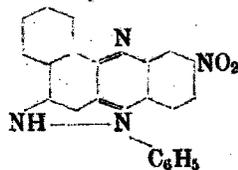
Die freie Base erhält man auf Zusatz von Natriumcarbonat-Lösung zur wässrigen Lösung des Chlorürs als anfangs flockigen,

¹⁾ Diese Berichte 80, 2637.

schnell krystallinisch werdenden, dunkelbraunrothen Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet und analysirt wurde:

$C_{29}H_{44}N_4O_2$. Ber. C 72.13, H 3.82, N 15.80.
Gef. » 71.62, » 3.83, » 15.17.

Es liegt demnach das Anhydrid der Formel:



vor. Der Zersetzungspunkt liegt gegen 242°.

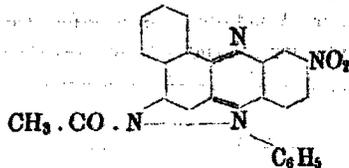
Das Platin-Doppelsalz bildet prachtvoll goldglänzende, in Wasser fast unlösliche, rubinrothe Blättchen. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{29}H_{44}N_4O_2)_2PtCl_6$. Ber. Pt 17.07. Gef. Pt 16.88.

Das Acetylderivat, durch Erwärmen des Chlorürs mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat, Fällen mit Wasser, Neutralisiren mit Ammoniak und Umkrystallisiren des gewaschenen und getrockneten Niederschlags aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol erhalten, bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol wenig lösliche, rothbraune Nadeln. Seine Salze mit Mineral Säuren sind etwas gelbstichiger, als diejenigen des Nitrosindulins. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-violetter Farbe. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

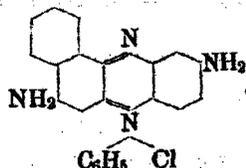
$C_{31}H_{46}N_4O_3$. Ber. C 70.38, H 3.92, N 13.72.
Gef. » 70.93, » 3.43, » 13.86.

Danach liegt auch hier die Base in der anhydrischen Form vor:



Bichromat, Nitrat, Jodür und Chloromercurat des Nitrosindulins sind in Wasser schwer lösliche bis unlösliche, rothe, krystallinische Niederschläge.

Amino-Rosindulin,



Das Chlorür, welches rationell als 2,6-Diaminophenylnaphtophenazoniumchlorid zu benennen ist, wurde in folgender Weise erhalten.

2 g Nitrochlorid wurden in wenig Alkohol suspendirt, die concentrirte Lösung von 3.3 g Zinnchlorür in starker Salzsäure hinzugefügt und erwärmt. Sobald Alles mit violetter Farbe in Lösung gegangen ist, lässt man erkalten und saugt das auskrystallisirte Zinn-doppelsalz des Reductionsproductes ab, welches man mit wenig stark verdünnter Salzsäure wäscht. Zur Verwandlung in das Chlorür erhitzt man es mit viel Wasser zum Sieden, indem man gleichzeitig die zum Ausfällen des Zinns eben nöthige Menge Ammoncarbonat hinzufügt. Die vom Zinnoxid abfiltrirte, violettblaue Lösung wird mit Salzsäure eben angesäuert, worauf während des Erkaltes das Chlorür in dunkelvioletten, kupferglänzenden Nadelchen grossentheils auskrystallisirt. Um das Salz absolut rein zu erhalten, löst man es in wenig siedendem Wasser und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Salzsäure.

Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{22}H_{17}N_4Cl$. Ber. C 70.87, H 4.56, N 15.03, Cl 9.51.

Gef. » 70.82, » 4.72, » 15.67, » 9.55.

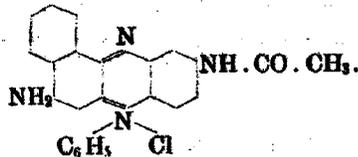
Leicht löslich in Wasser mit blauvioletter, in Alkohol mit rein blauer Farbe. Bildet mit Säuren drei Reihen von Salzen. Die grüne Lösung des dreisäurigen Salzes in englischer Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz zunächst gelblich roth, indem das zweisäurige Salz entsteht, welches die Farbe der Rosindulinsalze zeigt. Erst auf Zusatz von sehr viel Wasser oder nach dem Neutralisiren der überschüssigen Säure entsteht das einsäurige, violette Salz. Carbonate rufen in dessen Lösung bei genügender Verdünnung keinen Niederschlag hervor. Aetzkalkalien, aber nicht Ammoniak, fällen die Base als violettblauen, krystallinischen, in reinem Wasser löslichen Niederschlag, welcher an der Luft schnell in das Carbonat übergeht. Interessant ist, dass die Farbenfolge beim Verdünnen der grünen, dreisäurigen Salze mit Wasser genau die umgekehrte ist, wie bei dem isomeren Naphtophenosafranin, dem 3.6-Diaminophenylnaphtophenazonium.

Das Platindoppelsalz bildet ein dunkelblaues Krystallpulver, Es wurde bei 110° getrocknet.

$(C_{22}H_{17}N_4Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 17.95. Gef. Pt 17.98.

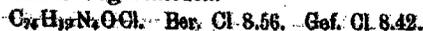
Acetylderivate.

2-Acetamino-6-aminophenylnaphtophenazoniumchlorid,

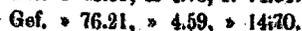
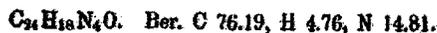


Entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die vorhergehende Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur.

Feingepulvertes Aminochlorid wird mit soviel Essigsäureanhydrid übergossen, dass ein dünner Brei entsteht. Nach 12 Stunden werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, und in heissem Wasser gelöst. Auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und Abkühlen fällt das Salz in feinen, braunen Nadelchen aus, welche sich in Wasser und Alkohol leicht mit fuchsinrother Farbe auflösen. Die alkoholische Lösung zeigt feuerrothe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in Roth übergeht. Zur Bestimmung des Chlors in diesem Salze wurde aus seiner wässrigen Lösung die Base in der Kälte mittels Natriumcarbonat gefällt und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die Salzsäure als Chlorsilber abgeschieden.

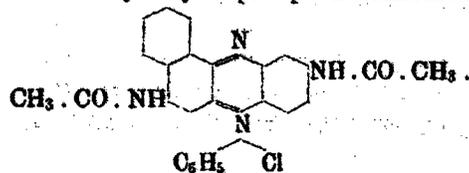


Die Base fällt mittels Natriumcarbonat in rothbraunen, bald krystallinisch werdenden Flocken, welche, in reinem Wasser etwas löslich, bei 110° getrocknet die Zusammensetzung des Anhydrids besitzen.



Die Uebereinstimmung der Farbenreactionen dieses Monacetylderivates mit denjenigen des Rosindulins beweist, dass nicht etwa die für letztere Substanz charakteristische Aminogruppe 6, sondern die in 2 befindliche acetyliert ist¹⁾.

2.6-Diacetaminophenylnaphtophenazoniumchlorid,



Erhitzt man das Chlorid des Aminorosindulins oder seines Monacetylderivates mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zum Sieden, so färbt sich die Masse hellroth und erstarrt zu einem Krystallbrei, welcher aus dem Chlorid des Diacetylkörpers besteht. Zur Isolirung desselben verdünnt man mit Wasser, erhitzt zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids zum Sieden, kühlt ab, setzt einige Tropfen verdünnte Salzsäure hinzu und saugt ab. Zur Reinigung löst man den mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag in viel siedendem Wasser auf und scheidet ihn durch Zusatz von etwas Salzsäure zur filtrirten Lösung

¹⁾ Im andern Falle müsste die Lösung in englischer Schwefelsäure violett gefärbt sein und durch Verdünnen mit Wasser in Rothgelb und dann in Blau übergehen.

wieder aus. Man erhält das Chlorid in Gestalt mikroskopischer Blättchen mit gelbem Metallglanz, welche sich in kaltem Wasser und Alkohol kaum, etwas besser darin in der Hitze mit hellrother Farbe und ziegelrother Fluorescenz auflösen. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab die folgenden Zahlen.

$C_{76}H_{91}N_4O_7Cl$. Ber. C 68.34, H 4.60, N 12.48, Cl 7.77.

Gef. » 65.55, » 4.94, » 12.98, » 7.88.

Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-violetter Farbe, welche durch Verdünnen in hellroth übergeht. Hierin und in der folgenden Reaction stimmt der Körper ganz mit dem Acetylderivat des Rosindulins überein. Auf Zusatz von Natriumcarbonat fällt die Base in Gestalt violetter Nadelchen aus, welche in kaltem Wasser kaum, leichter in heissem und in Alkohol mit violetter Farbe löslich sind und sich beim Liegen an feuchter Luft langsam in ein Carbonat umwandeln. Zur Analyse wurde dieselbe bei 110° getrocknet.

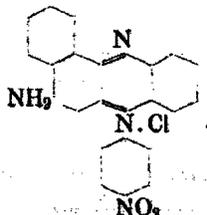
$C_{76}H_{90}N_4O_7$. Ber. N 13.33. Gef. 13.95.

Es liegt demnach das Anhydrid vor.

Das Platindoppelsalz bildet in Wasser unlösliche, rothbraune, mikroskopische Kryställchen, $(C_{26}H_{21}N_4O_2)PtCl_6$.

Ber. Pt 15.60. Gef. Pt 15.50.

13-Nitro-6-aminophenyl-naphthophenazoniumchlorid,



Zur Darstellung wurden 3 g desjenigen Nitroaminodiphenylamins (II), welches von Nietzki und Baum¹⁾ aus dem Dinitrodiphenylamin (I) durch Reduction mittels alkoholischem Schwefelammonium



erhalten worden ist, mit 2.2 g Oxynaphtochinonimid und 0.8 g 20-procentiger Salzsäure in 50 ccm Alkohol suspendirt und unter zeitweisem Umschütteln während dreier Monate bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, da sich gezeigt hatte, dass Erhitzen zur ausschliesslichen Bildung des entsprechenden Rosindons führte. Die Condensation verläuft sehr langsam und giebt nur mangelhafte Ausbeuten an dem gewünschten Rosindulin, indem das Rosindon Hauptproduct

¹⁾ Diese Berichte 28, 2976.

bleibt. Zur Trennung beider Producte wurde die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt, abgesaugt und der Niederschlag getrocknet. Wiederholtes Auskochen mit Benzol entzieht das Rosindon, welches aus der mit Thierkohle behandelten rothen Lösung in violettbraunen, körnigen Krystallen erhalten und zur Analyse bei 120° getrocknet wurde.

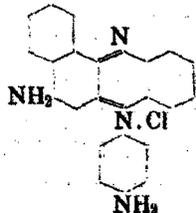
$C_{19}H_{17}N_3O_3$. Ber. N 11.44. Gef. N 11.14.

Der in Benzol unlösliche Rückstand besteht wesentlich aus dem Chlorid des Nitrorosindulins und wird zur Entfernung von etwas beigemengtem, unangegriffenem Oxynaphtochinonimid auf dem Filter mit heisser, verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen. Die zurückbleibende Base löst man in heisser, verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt mit concentrirter Säure. Das so gereinigte Chlorid gleicht sehr dem Chlorid des Rosindulins, ist jedoch gelblichiger und in Wasser schwerer löslich. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist grün und wird durch Verdünnen roth. Auf Zusatz von Natriumcarbonat zur alkoholischen Lösung fällt die Base in gelblich-rothen Nadelchen fast vollständig aus. In dem dabei erhaltenen Filtrat wurde nach dem Verjagen des Alkohols und Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor bestimmt.

$C_{19}H_{15}N_4O_2Cl$. Ber. Cl 8.81. Gef. Cl 8.27.

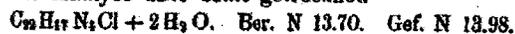
Die Base beginnt bei 260° sich zu zersetzen, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen.

13.6-Diaminophenylnaphtophenazoniumchlorid,



Die, wie vorstehend mitgetheilt, aus dem Chlorid erhaltene Nitrobase wurde in wenig Alkohol suspendirt und 3 Mol.-Gew. in concentrirter Salzsäure gelöstes Zinnchlorür hinzugefügt. Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reduction zu Ende geführt. Aus der klaren, dunkelblutrothen Lösung krystallisirt während des Erkaltes das Zinndoppelsalz in grossen, goldglänzenden Prismen. Die davon abgesaugte Mutterlauge ergab nach dem Eindampfen noch eine zweite Krystallisation, welche mit der ersten zusammen in wenig heissem Wasser gelöst und mit überschüssigem Ammoniumcarbonat versetzt wurde. Hierdurch fällt das Carbonat, gemischt mit Zinnhydroxyd, als in kaltem Wasser kaum löslichen, verfilzten, braunrothen Nadeln. Der abgesaugte Niederschlag wird mit heissem Wasser aus-

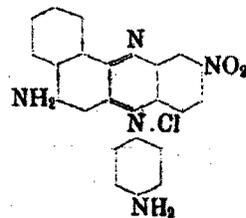
gezogen und das Filtrat vom Zinn-Niederschlag nochmals mit Ammoniumcarbonat versetzt. Das nunmehr reine Carbonat wurde in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst und die blutrothe Lösung zur Krystallisation stark eingedampft. Das Chlorid krystallisirte in metallgrünen Prismen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Es wurde zur Analyse über Kali getrocknet.



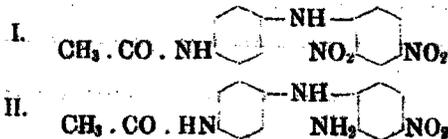
Das Salz löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht mit reiner blutrother Farbe und schwacher rother Fluorescenz. Die Nuance ist diejenige des Rosindulins, jedoch die Intensität bedeutend grösser. Englische Schwefelsäure löst mit reiner, grüner Farbe, welche durch Verdünnen in roth übergeht.

Aetznatron, aber weder Ammoniak noch Carbonate fällen die anfangs flockige, bald krystallinische, rothe Base, welche sich an der Luft sofort in das Carbonat umwandelt. Dieses zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit und Beständigkeit aus und lässt sich ohne Kohlen säureverlust aus siedendem Wasser umkrystallisiren, aus welchem es in langen, feinen, braunrothen Nadeln anschiesst. Salpetersäure erzeugt keinen Niederschlag, da das Nitrat leicht löslich ist. Durch die beiden, zuletzt erwähnten Reactionen unterscheidet sich der Körper scharf von dem sonst sehr ähnlichen Rosindulin, welches ein zersetzliches Carbonat und ein schwerlösliches Nitrat liefert.

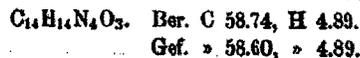
2-Nitro-6.13-Diamino-Phenyl-naphthophenazoniumchlorid,



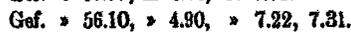
Aus 1.2.4-Dinitrochlorbenzol und *p*-Aminoacetanilid dargestelltes *p*-Acetaminodinitrodiphenylamin (I) wurde mit alkoholischem Schwefelammonium zu dem Acetaminonitro-*o*-aminodiphenylamin (II) reducirt.



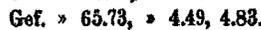
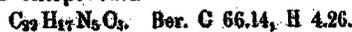
Letzteres krystallisirt aus Alkohol in goldglänzenden, schuppigen Krystallen vom Schmp. 254—255° und wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



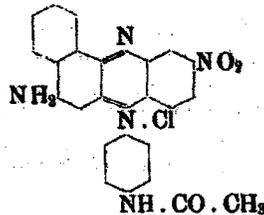
15 g des Diamins wurden mit 9 g Oxynaphthochinonimid und 10 ccm 20-proc. Salzsäure in 250 ccm Alkohol suspendirt und während einer Stunde zu gelindem Sieden erhitzt. Dann liess man einige Tage stehen, setzte 10 ccm concentrirte Salzsäure hinzu und erhitze zum Sieden, wobei unter gleichzeitiger Verseifung der Acetaminogruppe klare Lösung erfolgte. Nun wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit dem halben Volumen Wasser allmählich verdünnt, wodurch die Rosindulin-Base, nebst etwas Rosindon, ausfällt, während sämtliche anderen Verunreinigungen gelöst bleiben. Zur Reinigung suspendirt man die abgesaugte und mit Wasser gewaschene Base in sehr verdünnter Essigsäure und erhitzt damit zum Sieden. Hierbei geht das Acetat des Rosindulins in Lösung, während Rosindon zurückbleibt. Man wiederholt diese Behandlung mit dem ungelöst gebliebenen Rückstand, so lange die verdünnte Essigsäure sich stark färbt, und fällt schliesslich aus den vereinigten, dunkelrothen Filtraten mit concentrirter Salzsäure das Dichlorhydrat in dunkelbraunrothen, metallisch glänzenden Blättchen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol verwandelte sich dieses in ziegelrothe, goldglänzende Blättchen des Monochlorhydrates, welches, bei 100° getrocknet, noch 3 Moleküle Krystallwasser enthielt.



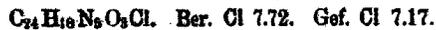
Das Salz löst sich ziemlich gut in siedendem Wasser und Alkohol mit rosindulinrother Farbe. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche durch Verdünnen fuchsinroth und durch Neutralisiren gelblichroth wird. Die Base krystallisirt auf Zusatz von wässriger Natriumcarbonatlösung zur alkoholischen Lösung des Chlorids in Gestalt rother Nadelchen, welche, im Exsiccator getrocknet, der Hydratform entsprechen.



Monoacetylderivat,

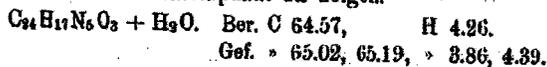


Bildet sich durch Behandlung des Chlorids mit kaltem Essigsäureanhydrid. Nach 24 Stunden wird mit Wasser aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und der anfangs flockige, schnell in dunkelrothe Krystalle übergehende Niederschlag zur Analyse bei 100° getrocknet.



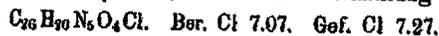
Das Salz löst sich mit grüner, durch Verdünnen mit Wasser in roth übergehender Farbe in englischer Schwefelsäure, wodurch bewiesen ist, dass nicht die in 6, sondern die in 13 befindliche Aminogruppe acetyliert worden ist.

Die aus dem Chlorid mittels Natriumcarbonat erhaltene Base ist gelblichroth, krystallinisch und entspricht nach dem Trocknen bei 110° der Hydratform. Sie sintert bei 250° unter Dunkelfärbung, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen.



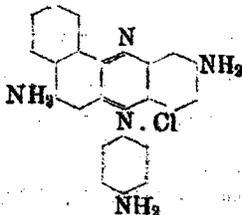
Diacetylderivat,

aus dem Vorigen durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Fällen mit Wasser und Salzsäure und Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser in Form seines Chlorids erhalten, bildet mikroskopische, hellrothe Krystalle, deren Chlorbestimmung ergab:

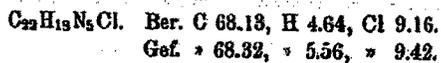


Englische Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser hellroth wird. Die freie Base ist violetter und krystallinisch, sintert bei 260–261° zusammen, ohne vollkommen zu schmelzen, und zersetzt sich langsam bei höherer Temperatur.

2.6.13-Triaminophenylnaphtphenazoniumchlorid,



2.5 g Nitrodiaminochlorid wurden in alkoholischer Suspension mit einer Lösung von 4 g Zinnchlorür in wenig rauchender Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich blauviolett und erstarrt nach dem Erkalten zum Krystallbrei des Zindoppelsalzes. Dieses wurde abgesaugt, in siedendem Wasser gelöst und mit Ammoniumcarbonat neutralisirt, wodurch ein Gemisch von Zinnhydroxyd und dem sehr schwer löslichen Carbonat des Triamins ausfällt. Durch Auskochen mit Wasser, Filtriren, Neutralisiren mit Salzsäure und Eindampfen wurde das Chlorid in langen, glänzenden, schwarzvioletten Nadeln erhalten, die sich in Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe lösen und zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.



Die Base fällt auf Zusatz concentrirter Natronlauge zur wässrigen Lösung des Chlorids in Gestalt violetblauer Nadelchen aus, die sich in reinem Wasser leicht lösen und aus der Luft begierig Kohlensäure aufnehmen. Wenig Salzsäure färbt die violetten Lösungen der einsäurigen Salze hellroth, indem die ziemlich beständigen, zweiseurigen Salze entstehen, welche nur durch Neutralisiren wieder in die einsäurigen zurückgehen. Schwefelsäuremonohydrat löst mit violetter, englische Schwefelsäure mit malachitgrüner, 50-procentige Säure ebenfalls mit grüner Farbe. Durch starkes Verdünnen mit Wasser wird die Lösung hellroth und erst durch Neutralisiren blauviolett. Es existiren demnach hier mindestens vier Reihen von Salzen, welche alle verschieden gefärbt sind. Abgesehen von der grösseren Basicität, gleicht die Substanz sehr dem weiter vorn beschriebenen 2,6-Diamin.

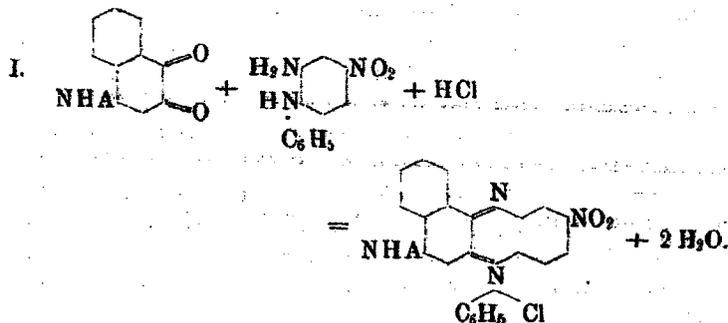
Genf, 11. October 1898. Universitätslaboratorium.

518. F. Kehrman und Henri Jacob¹⁾:
Ueber Nitro- und Amino-Derivate des Phenylisophtophenazoniums und des Methylnaphtophenazoniums.

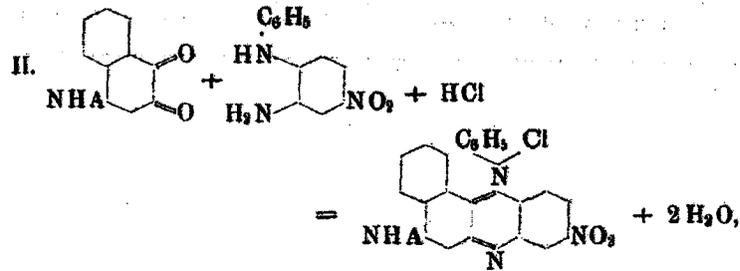
(Eingegangen am 29. November.)

Allgemeiner Theil.

Während, wie in der vorhergehenden Arbeit mitgetheilt ist, Oxynaphtochinonimid mit Nitrophenyl-*o*-phenylendiamin ausschliesslich unter Bildung des Rosindulinderivates reagirt, entstehen aus 4-Acetoamino- β -naphtochinon und demselben *o*-Diamin die beiden theoretisch möglichen Azoniumverbindungen neben einander, entsprechend folgenden Bildungsgleichungen:



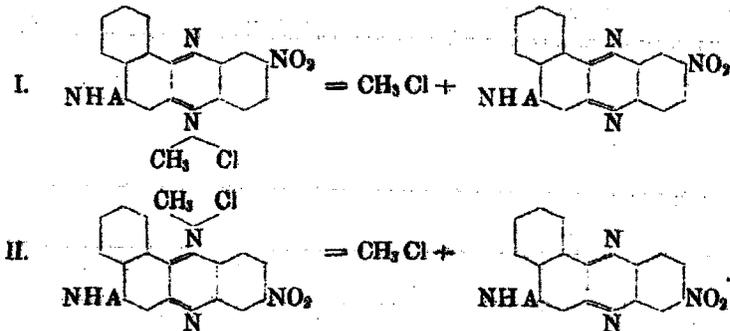
¹⁾ Henri Jacob, Thèse de doctorat, Genf 1897.



und zwar ist der nach Gleichung II gebildete Körper das Hauptproduct der Reaction.

Während ferner die nach Gleichung I entstandene Verbindung mit dem in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Acetylderivat des 2-Nitrosindulins identisch ist, und nur in einer Form existirt, ist die entsprechend Gleichung II gebildete Substanz das 2-Nitroderivat des in einer früheren Mittheilung¹⁾ beschriebenen 9-Acetaminophenylisonaphthoquinazoliniums. Die Salze desselben existiren in zwei Formen, welche den früher beschriebenen beiden Formen des 9-Oxyphenylisonaphthoquinazoliniumhydroxyds entsprechen.

Wir haben ferner das Nitromethyl-*o*-phenyldiamin²⁾ sowohl mit Oxynaphthochinonimid wie mit dem 4-Acetamino- β -naphthochinon condensirt und in beiden Fällen einen ganz entsprechenden Reactionsverlauf festgestellt. Die hier erhaltenen beiden Azoniumkörper, nämlich das 2-Nitro-6-acetaminomethylnaphthoquinazolinium und das 2-Nitro-9-acetaminomethylisonaphthoquinazolinium, spalten beide in Gestalt ihrer Chloride durch blosses Erhitzen mit Alkohol, bezw. mit Essigsäureanhydrid Chlormethyl ab und verwandeln sich in zwei isomere Nitroacetaminonaphthoquinazine.



Das 2-Nitro-6-acetaminomethylnaphthoquinazoliniumchlorid haben wir durch Verseifen und Entamidiren in 2-Nitromethylnaphthoquinazolinium und dieses durch Reduction in 2-Aminomethylnaphtho-

¹⁾ Ann. d. Chem. 290, 262.

²⁾ Journ. prakt. Chem. (II) 46, 573.

azonium verwandelt. Beide Methylderivate entsprechen in ihren Eigenschaften ganz den früher von dem Einen von uns und Feder¹⁾ beschriebenen, analog constituirten Phenylkörpern.

Experimenteller Theil.

Condensation von 4-Acetamino-1.2-naphtochinon mit Nitrophenyl-o-phenylendiamin.

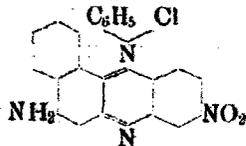
7.7 g Sulfat der Nitrobase wurden in der eben hinreichenden Menge Alkohol siedend gelöst, abgekühlt, wobei die Lösung zum Krystallbrei erstarrt, mit 5 g des Chinons durch Umschütteln innig vermischt und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Hierauf setzt man noch so viel Alkohol hinzu, dass bei vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade bis zu beginnendem Sieden nahezu Alles in Lösung geht, und vermischt nun mit dem fünf-fachen Volum Wasser. Hierbei fällt ein unlösliches Nebenproduct in grauen Flocken aus, welches abfiltrirt wird.

Das braunrothe Filtrat, welches die beiden acetylrten Azonium-Verbindungen als Sulfate enthält, wird mit festem Kochsalz gesättigt, wodurch ein Gemisch der beiden Chloride als dunkelrothes Krystallpulver fast vollständig ausfällt. Dieses behandelt man nach dem Abfiltriren mit 50-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade, wodurch die Acetylgruppen abgespalten werden und eine tief grüne Lösung resultirt, welche jedoch nach kurzer Zeit das Sulfat des einen Isomeren, nämlich des nach Gleichung I gebildeten Nitrorosindulins, in rothen Kryställchen grösstentheils abscheidet.

Die nach dem Erkalten von dem Niederschlage abgesaugte, tief grüne Lösung wird vorsichtig mit Wasser verdünnt, so lange dieselbe hierbei klar bleibt, und darauf wieder mit festem Kochsalz gesättigt, wodurch nunmehr das Chlorid des Nitrorosindulins in schwarzgrünen Krystallen ausfällt. Man saugt ab, wäscht zunächst mit gesättigter Kochsalzlösung und darauf mit ganz wenig 15-procentiger Salzsäure und krystallisirt schliesslich einmal aus siedender, 20-procentiger Salzsäure um, wobei man Sorge tragen muss, die tiefgrüne kochende Lösung schnell zu filtriren und das Filtrat sofort abzukühlen. Ganz kann dabei der Uebergang des Körpers in die braunrothe, in 20-procentiger Salzsäure unlösliche Modification jedoch nicht vermieden werden, welche auf dem Filter zurückbleibt. Im abgekühlten Filtrat bildet sich dieselbe indessen nicht, sondern dieses setzt die grüne Modification in hübschen, schwarzgrünen, prismatischen Kryställchen mit stablblauem Oberflächenschimmer in reinem Zustande ab.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2637.

Das oben erwähnte, rothe Sulfat erwies sich als in jeder Beziehung identisch mit dem Sulfat des aus Oxynaphtochinonimid und demselben Nitrophenyl-o-phenylendiamin erhaltenen und in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen 2-Nitrosindulins und wurde daher nicht weiter untersucht. Das grüne Chlorid repräsentirt dagegen das Salz eines neuen Nitrosindulins der folgenden Structurformel:



Die Analyse der bei 100° getrockneten, grünen Krystalle ergab die folgenden Zahlen:

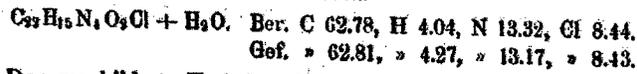
$C_{22}H_{15}N_4O_2Cl$. Ber. C 65.59, H 3.72, N 13.91, Cl 8.82.
Gef. » 65.20, » 3.94, » 13.66, » 9.13.

Sehr interessant ist, dass dieses Salz noch in einer zweiten, in physikalischer Beziehung von der beschriebenen total verschiedenen Modification vorkommt. Das grüne Salz lässt sich nämlich nur aus Salzsäure von mindestens 20 pCt. ziemlich unverändert umkrystallisiren. Erwärmt man es dagegen mit verdünnter Säure von z. B. 5—10-proc. Salzsäure, so geht es zunächst mit grüner Farbe in Lösung, allein nach wenigen Augenblicken tritt Verfärbung ein, die Flüssigkeit trübt sich und scheidet einen dichten Niederschlag glitzernder, dunkelbrauner Krystalle aus, während die grüne Farbe der Lösung immer mehr verblasst und bei nicht zu grossem Salzsäuregehalt schliesslich ganz verschwindet. Die Umwandlung verläuft quantitativ. Die ausgeschiedenen Krystalle sind in kaltem Wasser und in verdünnter Salzsäure fast unlöslich. Siedender Alkohol löst wenig, siedender Holzgeist dagegen ziemlich gut mit gelbbrauner Farbe.

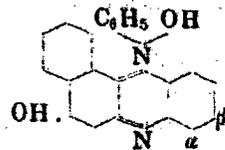
Leitet man in diese Lösung Salzsäuregas ein, so färbt sie sich langsam grün und hinterlässt beim Verdunsten wieder die Krystalle der grünen Modification. Letztere löst sich ihrerseits in viel reinem Wasser zunächst unverändert mit blaugrüner Farbe, welche bald missfarbig wird und einen braunen Niederschlag abscheidet. Versetzt man die frisch bereitete, grüne, wässrige Lösung aber mit Salzsäure, so tritt rasch Braunfärbung und Fällung der braunen Krystalle ein.

Englische Schwefelsäure löst diese im ersten Moment mit gelbbrauner, jedoch fast augenblicklich in grün umschlagender Farbe. Verdünnt man nun mit wenig Wasser, so fällt Kochsalz das grüne Chlorid, während durch viel Wasser und kurzes Erwärmen das braunrothe Sulfat ausfällt. Die Analyse des braunen Chlorids ergab, dass dieses bei 100° getrocknet, abgesehen von einem Molekül Krystallwasser, die gleiche Zusammensetzung besitzt wie das grüne

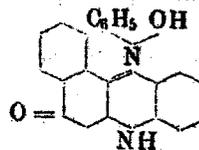
Chlorid, dass also der Unterschied nicht durch einen verschiedenen Gehalt an Säure bedingt sein kann. Gegen letztere Annahme spricht auch die Thatsache, dass sich beide Modificationen durch 20-procentige Salzsäure von einander trennen lassen.



Das geschilderte Verhalten beider Modificationen, welche wechselseitig in einander verwandelt werden können, lässt zur Erklärung kaum eine andere Annahme als Structurverschiedenheit, bedingt durch Platzwechsel eines Wasserstoffatoms zu. Wie vor einigen Jahren¹⁾ mitgeteilt wurde, existirt eine sehr ähnlich constituirte Verbindung, das β -Oxy-phenylisonaphtphenazoniumhydroxyd, ebenfalls in zwei Formen, welche ganz analoge Beziehungen und ähnliche Unterschiede im physikalischen Verhalten aufweisen. Die Isomerie derselben ist damals auf die beiden folgenden Structurformeln zurückgeführt worden:

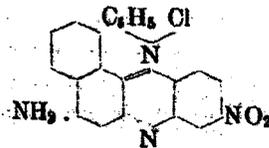


I. grünblau,

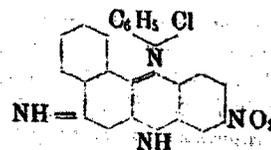


II. braunroth,

von welchen I orthochinoid, II dagegen parachinoid erscheint. Man wird also kaum fehlgehen, wenn man die Structur der beiden Chloride durch analoge Formeln ausdrückt:



III. grün,



IV. braunroth.

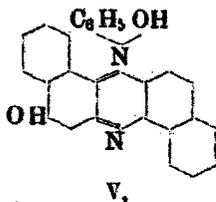
Während im früheren Falle es nur die freie Base ist, welche in zwei Modificationen existirt, während ihre Salze nur in einer und zwar nachweisbar in der orthochinoiden Modification existiren, sind es im vorliegenden Falle bemerkenswerther Weise gerade die Salze, die in beiden Zuständen vorkommen. Die Reindarstellung der Base hat wegen deren Zersetzlichkeit noch nicht gelingen wollen, sodass wir uns über dieselbe noch nicht äussern können²⁾. Dass ein anscheinend unbedeutender Unterschied in der Constitution das Stabilitätsverhältniss beider Formen derart zu verschieben im Stande

¹⁾ Ann. d. Chem. 290, 262.

²⁾ Inzwischen sind weitere, interessante, hierher gehörige Isomeriefälle im hiesigen Laboratorium aufgefunden worden.

F. Kehrman.

ist, dass die eine Form die Existenzfähigkeit überhaupt verliert, zeigt das Verhalten des Oxy-phenylisodinaphtazoniumhydroxyds der folgenden Constitution V:



welches kürzlich hier dargestellt wurde und nur in der ortho-chinoiden, grünen Modification erhalten werden konnte. Es ist so, wie wenn der Ersatz der in obiger Formel I durch α und β bezeichneten Wasserstoffatome durch das fehlende Stück eines zweiten Benzolkerns eine räumlich zu deutende Hinderung der Wasserstoffwanderung von Sauerstoff an Stickstoff zur Folge habe.

Condensation von 4-Acetamino-12-naphtochinon mit Nitro-methyl-o-phenylendiamin.

Das zu den Versuchen benutzte Diamin wurde nach den Angaben von Kehrman und Messinger¹⁾ dargestellt. Man löste dasselbe in wenig heissem Alkohol, setzte ein Molekül Salzsäure hinzu, kühlte ab und vermischte mit einem Molekül fein gepulvertem Chinon. Nach 24 Stunden setzte man noch etwas verdünnte Salzsäure hinzu und saugte den chocoladebraunen Krystallbrei ab, ohne zu wärmen. Die Krystalle sind ein Gemisch der beiden Isomeren, deren Trennung auf grosse Schwierigkeiten stösst. Erhitze man dieselben mit Alkohol einige Zeit zum Sieden, so schied sich bald ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Als dessen Menge nicht weiter zunahm, wurde abfiltrirt und das Filtrat weiter eingeengt. Dasselbe schied sehr bald rothe, körnige Krystalle ab, welche, wie sich später zeigte, mit dem Condensationsproduct aus dem Nitromethyldiamin und Oxy-naphtochinonimid identisch waren. Der in kaltem Alkohol wenig lösliche, gelbe, krystallinische Niederschlag liess sich gut aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiren, aus welchem er in citronengelben, verfilzten Nadelchen erhalten wurde, die sich zwischen 295° und 300°, ohne zu schmelzen, zersetzten und deren Analyse und Eigenschaften auf ein Nitroacetaminonaphtphenazin stimmten.

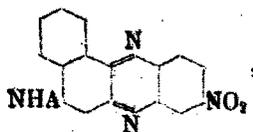
$C_{18}H_{12}N_4O_3$. Ber. C 65.06, H 3.61, N 16.86.

Gef. » 65.35, » 3.90, » 17.33.

Da in dem mit Alkohol gekochten Gemisch beider Isomeren die Iso-Verbindung verschwunden war, so musste man annehmen, dass

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (II) 46, 573.

der gelbe Körper ein Zersetzungsproduct derselben sei, was sich, wie wir gleich sehen werden, bestätigte. Dem Azinderivat kann dann aber nur die folgende Formel zukommen:



und dasselbe ist aus der Iso-Verbindung durch Abspaltung von Chlor-methyl entatanden.

Nach folgendem Verfahren gelang es, unter Vermeidung dieser Zersetzung beide isomeren Azonium-Verbindungen zu trennen.

Das Gemisch wurde unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in heissem Wasser gelöst und etwa 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Auf nochmaligen Zusatz einiger cem verdünnter Salzsäure fällt der grösste Theil des Rosindulin-Derivates in verseiftem Zustande als Chlorhydrat aus, während das acetylrte Chlorid der Iso-Reihe nur wenig angegriffen wird, und nun auf Zusatz von mehr Salzsäure zur warm filtrirten und dann abgekühlten Lösung in langen, chocoladebraunen Nadeln grösstentheils krystallisirt. Eine Stickstoffbestimmung, welche mit über Schwefelsäure getrockneter Substanz ausgeführt wurde, ergab:

$C_{19}H_{13}N_4O_3Cl$. Ber. N 14.64. Gef. N 14.21.

Beim Versuch, das Salz zur Elementaranalyse bei 110° zu trocknen, wurde es hellgelb und verlor ziemlich genau den einem Molekül Chlormethyl entsprechenden Betrag an Gewicht.

CH_3Cl . Ber. 13.20. Gef. 12.46.

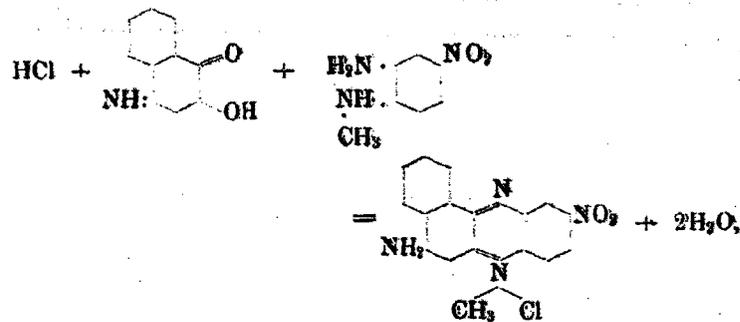
Der Rückstand erwies sich als das beschriebene Nitroacetaminonaphthophenazin in ganz reinem Zustande.

$C_{18}H_{12}N_4O_3$. Ber. C 65.06, H 3.61, N 16.86.
Gef. » 64.74, » 3.38, » 16.74.

Erwärmt man das beschriebene chocoladebraune Chlorür mit 50-procentiger Schwefelsäure, so wird Essigsäure abgespalten, und man erhält eine grüne Lösung des verseiften Sulfats, dessen Eigenschaften indessen noch nicht genügend studirt sind.

Condensation von Oxynaphthochinonimid mit Nitromethylo-phenylendiamin.

Diese Reaction verläuft sehr glatt und ausschliesslich entsprechend folgender Gleichung:



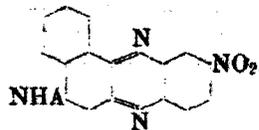
indem das Chlorür des 2-Nitro-6-Amino-methylnaphthoquinazoniums entsteht. Die Condensation wird durch Erwärmen äquimolekularer Mengen der Componenten: Salzsäure, Amin und Chinon in alkoholischer Suspension auf dem Wasserbade ausgeführt, bis kein unangegriffenes Chinonimid mehr sichtbar ist. Hierauf setzt man etwas verdünnte Salzsäure zu und saugt den Niederschlag des Chlorids ab, welchen man mit verdünnter Salzsäure wäscht. Die Ausbeute aus 10.6 g Base und 11 g Chinonimid betrug 19.5 g = 91 pCt. der Theorie. Zur vollkommenen Reinigung löst man in siedendem Wasser und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Aus Alkohol krystallisirt das Chlorid in metallgrünen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol mit gelblich-rother Farbe und grüngelber Fluorescenz nicht leicht löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit blaugrüner, durch Verdünnen über blau in roth übergelender Farbe. Es ist identisch mit dem vorher erwähnten rothen Isomeren aus dem Nitrodiamin und Acetaminochinon. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. C 59.91, H 3.82, N 16.44, Cl 10.42.
Gef. » 60.43, » 4.89, » 16.72, » 10.36.

Platin- und Gold-Doppelsalz bilden fein krystallinische, granatrothe, in Wasser unlösliche Niederschläge und wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2)\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 19.15. Gef. Pt 18.79.
 $(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2)\text{AuCl}_4$. Ber. Au 30.48. Gef. Au 30.78.

2-Nitro-6-acetaminonaphthoquinazin,

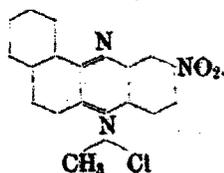


Dieser Körper bildet sich glatt aus dem vorstehend beschriebenen Chlorid durch Aufkochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Abspaltung von Chlormethyl, welches sich mit dem Natriumacetat zu Chlornatrium und Methylacetat umsetzt. Man verdünnt die orange-

gelbe Reaktionsmasse mit Wasser, saugt den Niederschlag ab und krystallisiert denselben aus Alkohol oder besser aus Nitrobenzol um. Man erhält orangegelbe Nadeln, welche in Wasser unlöslich, sich in Alkohol und Nitrobenzol mit goldgelber Farbe und grüner Fluorescenz auflösen, während das weiter vorn beschriebene, isomere 6-Acetyl-3-Nitronaphtophenazin in diesen Lösungen nicht fluorescirt. Die beiden Azine unterscheiden sich ferner durch ihr Verhalten gegen englische Schwefelsäure, welche das 2-Nitroazin mit rother, das 3-Nitroazin mit violetter Farbe löst. Beide Lösungen werden auf Zusatz einiger Tropfen Wasser und Erwärmen unter Abspaltung des Acetyls blaugrün; setzt man jetzt mehr Wasser hinzu, so wird das 2-Nitroderivat in blutrothen, dagegen das 3-Nitroderivat in violetten Flocken als Sulfat gefällt. Schüttelt man die hierauf ammoniakalisch gemachten Flüssigkeiten mit Aether aus, so zeigt die ätherische Lösung des 2-Nitrokörpers leuchtend gelbrothe Fluorescenz, wogegen die ätherische Lösung des Isomeren nicht merklich fluorescirt. Die Stickstoffbestimmung des bei 110° getrockneten Azins ergab das folgende Resultat:

$C_{16}H_{12}N_4O_2$. Ber. N 16.86. Gef. 16.92.

2-Nitro-methylnaphtophenazoniumchlorid,



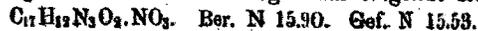
6-Amino-2-Nitromethylnaphtophenazoniumchlorid wird in wenig reiner, concentrirter Schwefelsäure kalt gelöst, die blaugrüne Flüssigkeit unter Abkühlen mit so viel Wasser vorsichtig verdünnt, dass die Farbe rein blau ist, und nunmehr unter guter Abkühlung mit einer concentrirten wässrigen Natriumnitritlösung tropfenweise versetzt, bis die Lösung eine reine, blutrothe Farbe angenommen hat. Dann giesst man in das doppelte Volum Alkohol, verdünnt nach beendigter Stickstoffentwicklung mit dem gleichen Volum Wasser und versetzt mit etwas festem Kochsalz, wodurch das neue Chlorid fast vollkommen ausfällt. Zur Reinigung löst man es in mit sehr wenig Salzsäure versetztem, siedendem Wasser, filtrirt die goldgelbe Lösung und versetzt mit mehr Salzsäure, wodurch die Verbindung in flimmernden, orangegelben Blättchen ausfällt. Zur Analyse wurde dieselbe bei 100° getrocknet.

$C_{17}H_{12}N_3O_2Cl$. Ber. C 62.67, H 3.68, Cl 10.90.

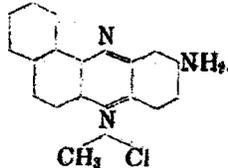
Gef. » 62.68, » 4.32, » 10.77.

Das Chlorid löst sich in kaltem Wasser wenig, ziemlich gut in heissem und in Alkohol mit orangegelber Farbe. Die alkoholische Lösung zeigt deutliche gelbe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit violetter, durch Verdünnen direct in gelb umschlagender Farbe.

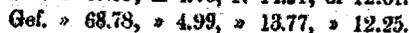
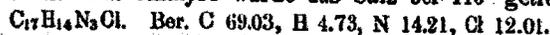
Das Nitrat ist in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich und krystallisiert ebenfalls in goldglänzenden Blättchen. Die vorstehende Chlorbestimmung wurde daher in der mit Salpetersäure gefällten und abfiltrirten Lösung des Chlorids ausgeführt. Die Stickstoffbestimmung des bei 100° getrockneten Nitrats ergab das folgende Resultat:



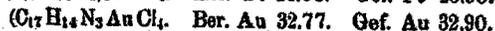
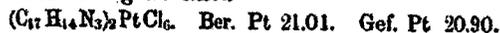
2-Amino-methylnaphthophenazoniumchlorid,



Die heisse, wässrige, mit ein paar Tropfen Salzsäure versetzte Lösung des Nitrochlorids wird mit der theoretischen Menge Zinnchlorür, gelöst in concentrirter Salzsäure, versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich momentan grün und wird bald rothviolett, indem ein Theil des Zindoppelsalzes des Reductionsproductes ankrystallisiert. Man kühlt nun ab, sättigt mit festem Kochsalz, saugt den Niederschlag ab, löst denselben in heissem Wasser, versetzt mit verdünnter Ammoniumcarbonatlösung, bis schwach sauer, filtrirt vom Zinnhydroxyd, salzt nochmals mit Kochsalz aus und krystallisiert das abgesaugte und mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschene Chlorid aus wenig siedendem, angesäuertem Wasser zweimal um. Dunkel-violette, fast schwarze, glänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser mit rothvioletter, in Alkohol mit blauvioletter Farbe, ohne sichtbare Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit violetter, auf Wasserzusatz durch grünlich-gelb in rothviolett übergehender Farbe. Die Reactionen sind die gleichen, wie diejenigen des früher¹⁾ beschriebenen, analog constituirten Phenylderivats. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.



Platin- und Gold-Doppelsalz bilden fein krystallinische, schmutzig violette, in Wasser fast unlösliche Niederschläge. Dieselben wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.



¹⁾ Diese Berichte 30, 2637.

Das Nitrat ist ebenfalls in kaltem Wasser fast unlöslich, welcher Umstand die Chlorbestimmung in der mit Salpetersäure ausgefallenen Lösung des Chlorürs erlaubte.

Das Chlorid des Acetylderivates wurde in der öfter beschriebenen Weise durch Behandeln des Aminochlorids mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Es bildet rothgelbe, goldglänzende Blättchen, welche in Wasser und Alkohol mit rothgelber Farbe sich lösen.

Das Platindoppelsalz des Acetylderivates, rothgelbe, in Wasser unlösliche Kryställchen, wurde, bei 110° getrocknet, analysirt.

$(C_{19}H_{16}N_2O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 19.26. Gef. Pt 18.86.

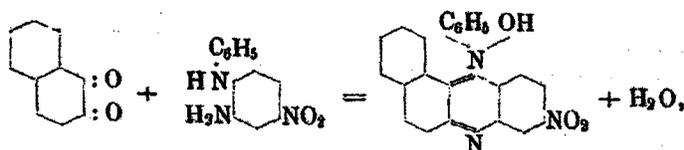
Genf, 18. October 1898. Universitäts-Laboratorium.

519. F. Kehrmann und Albert Levy:

Ueber das sechste Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 29. November.)

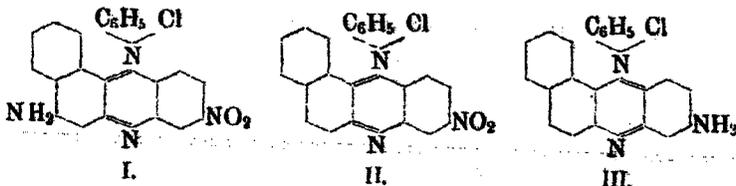
Wie wir gefunden haben, condensirt sich β -Naphtochinon mit Nitro-phenyl-*o*-phenyldiamin ausschliesslich entsprechend folgender Gleichung:



indem sich 2-Nitro-phenylisonaphthophenazonium in guter Ausbeute bildet.

Dasselbe geht durch Reduction in ein Aminoderivat über, welches ein neues Isomeres des Rosindulins, und zwar das sechste der bisher bekannten, repräsentirt.

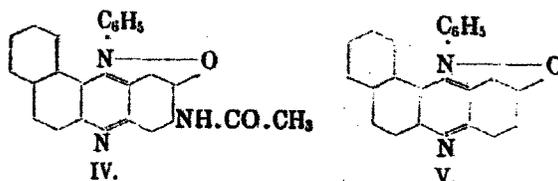
Die Constitution desselben wurde durch eine zweite Synthese sichergestellt. Wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt wurde, entsteht aus 4-Acetamino- β -naphtochinon und dem Nitrodiamin als Hauptproduct das grüne Nitroisorosindulin der Formel I.



Entfernt man aus demselben die Amino-Gruppe, so resultirt ein mit dem aus β -Naphtochinon erhaltenen, identisches Nitroproduct (Formel II), welches durch Reduction natürlich dasselbe Isorosindulin (Formel III) liefert. Hiermit ist bewiesen, dass die Reaction zwischen β -Naphtochinon und Nitro-phenyl-*o*-phenylendiamin den durch die Gleichung ausgedrückten Verlauf nimmt.

Das neue Isorosindulin ist sehr reactionsfähig. Es reagirt sowohl in freiem, wie in acetylrtem Zustande leicht auf Amine, indem im Benzolkern die *p*-Stellung zum Azin-Stickstoff ersetzt wird. Die so erhaltenen Diamino-Körper sind als *o*-diamirte Azonium-Verbindungen zur Fluorindin-Bildung befähigt.

Aus dem Acetylderivat entsteht mit Dimethylamin unter vorübergehender Bildung des Dimethylamino-Derivates in Folge nachheriger Abspaltung von Dimethylamin das Acetamino-iso-Rosindon (Formel IV), welches durch Verseifen und Entamidiren das dritte und letzte der noch fehlenden Isorosindone (V)



liefert.

Wir haben endlich das in der vorhergehenden Arbeit beschriebene grüne Nitroisosindulin reducirt und sind so zu einem neuen Diaminophenylisonaphthophenazonium gelangt, welches durch auffallende Färbungen seiner Salze bemerkenswerth ist.

Experimenteller Theil.

2-Nitro-phenylisonaphthophenazonium-Salze.

Eisenchlorid-Doppelsalz, $(C_{22}H_{14}N_3O_2)FeCl_4$.

10 g Sulfat des Nitrophenyl-*o*-phenylendiamins werden mit 75 ccm Eisessig und 10 ccm 10-procentiger, wässriger Schwefelsäure gut verrieben, in einen Kolben gebracht, 5.5 g fein gepulvertes β -Naphtochinon hinzugefügt und nach gutem Mischen unter zeitweisem Schütteln in Eiswasser gestellt, bis sich Alles zu einer dunkelrothgelben Flüssigkeit gelöst hat. Man giesst diese Lösung alsdann in dünnem Strahle in ein Gemisch von 500 ccm Wasser, 25 ccm verdünnter Schwefelsäure und 50 g Eis, schüttelt gut um und filtrirt sofort durch ein vorbereitetes Faltenfilter in eine concentrirte, filtrirte Lösung von ca. 100 g Eisenchlorid. Das Eisendoppelsalz fällt als sandiges, hellrothes Krystallpulver sehr vollständig aus, wird abgesaugt, mit 20-procentiger Salzsäure, dann mit Alkohol und schliesslich

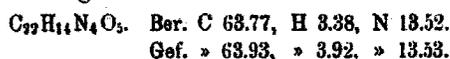
mit Aether gewaschen und durch Ausbreiten an freier Luft getrocknet. Das Salz lässt sich nicht ohne theilweise Zersetzung umkrystallisiren. Es löst sich in kaltem Wasser anfangs unverändert mit gelbrother Farbe leicht auf. Beim Erhitzen und längerem Stehen trübt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung eines flockigen, gelben Niederschlages. Die Ausbeute, bezogen auf angewandtes Diamin, betrug durchschnittlich 85 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde ein Theil nochmals mit Alkohol verrieben, abgesaugt und bei 100° getrocknet.



Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-braunvioletter Farbe, welche durch Verdünnen in gelbroth übergeht.

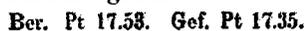
Nitrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{NO}_3$.

Dieses Salz wird wie das Eisendoppelsalz erhalten, indem man nur, anstatt in Eisenchloridlösung, auf eine genügende Menge festes, reines Natriumnitrat filtrirt. Es fällt in Gestalt hellrother, in Wasser leicht löslicher Nadeln, welche abgesaugt und mit kleinen Mengen Eiswasser von anhängendem Salpeter befreit werden. Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

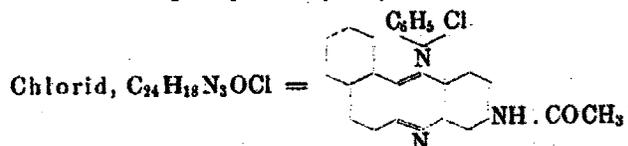


Platindoppelsalz, $(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{PtCl}_6$.

Aus der wässrigen Lösung des Nitrats mit Platinchlorwasserstoff gefällt, bildet das Salz ein gelbrothes, unlösliches Krystallpulver; es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



2-Acetamino-phenylisonaphthophenazonium-Salze.



6 g Eisendoppelsalz der Nitro-Verbindung werden portionsweise, unter Kühlen und Vermeidung von Klumpenbildung durch Zerreiben, in eine Lösung von 12 g Zinnchlorür in 70 ccm 20-procentiger Salzsäure eingetragen. Die Masse wird erst chocoladebraun und schliesslich dunkelviolett und krystallinisch. Sobald sich deren Aussehen nicht weiter ändert, wird filtrirt, zunächst mit gesättigter Kochsalzlösung und dann etwas mit 5-procentiger Salzsäure abgewaschen. Man trennt dann die Masse möglichst vollständig von der Waschlösung durch Aufstreichen auf einen porösen Thonteller und über-

giesst sie in einem Kolben mit so viel Essigsäureanhydrid, dass ein dünner Brei entsteht. Hierauf fügt man noch 2 g gepulvertes, entwässertes Natriumacetat hinzu und lässt 12 Stunden in kaltem Wasser stehen. Die rothgelb gewordene Lösung wird jetzt mit viel Wasser verdünnt und mit festem Kochsalz ausgesalzen. Der Niederschlag, welcher aus einem Gemisch von Zinnhydroxyd und dem Chlorid des Acetylderivats besteht, wird mit siedendem Wasser wiederholt ausgezogen und das gelbrothe Filtrat noch heiss mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt. Sofort krystallisirt das reine Chlorid fast vollständig in flimmernden gelbrothen Kryställchen mit grünem Metallschimmer, welche abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet werden.

$C_{21}H_{15}N_3OCl$. Ber. C 72.09, H 4.50, N 10.51, Cl 8.88.

Gef. » 71.82, » 5.02, » 10.28, » 8.71.

Das Salz löst sich in Wasser und Alkohol in der Hitze leicht mit gelbrother Farbe, ohne Fluorescenz zu zeigen. Englische Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, welche durch Zusatz von Wasser direct in gelbroth übergeht, indem das schwerlösliche Sulfat ausfällt. Aus der wässrigen Lösung des Chlorids fällt mit Ammoniumcarbonat sehr vollständig das Carbonat in Gestalt goldglänzender, in Wasser wenig löslicher Blättchen. Aetznatron erzeugt in der genügend verdünnten Chlorid-Lösung nur einen hellgelben Farbenton, ohne dass die Base ausfällt. Bei längerem Stehen tritt jedoch unter Dunkelfärbung Zersetzung ein. Salpetersäure fällt selbst sehr verdünnte Lösungen des Chlorids vollkommen unter Bildung des in verdünnter Säure unlöslichen, in reinem Wasser etwas löslichen, gelbrothen, krystallinischen Nitrats, ein Umstand, welcher ein einfaches Verfahren zur Chlorbestimmung im Chlorid gestattet.

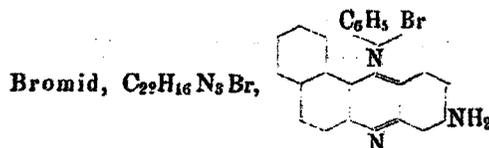
Das Platin-Doppelsalz, in bekannter Weise erhalten, bildet in Wasser unlösliche, ziegelrothe Nadelchen und wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{21}H_{15}N_3O)_2(PtCl_6)$. Ber. Pt 17.17. Gef. Pt 17.02.

Das Bichromat ist ein rother, flockiger, unlöslicher Niederschlag und wurde ebenfalls bei 110° getrocknet und analysirt.

$(C_{21}H_{15}N_3O)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 16.10. Gef. Cr_2O_3 16.11.

2-Amino-phenylisonaphthophenazonium-Salze.



Das zur Darstellung des Acetyl-Derivates dienende Zinndoppelsalz ist bereits weiter vorn erwähnt. Es bildet dunkelviolette, in reinem

Wasser in der Kälte unverändert mit violetter Farbe leicht lösliche Nadelchen, eignet sich aber wegen seiner Zersetzlichkeit bei Temperaturerhöhung nicht zur Darstellung der einfachen Salze. Dagegen kann es mit Vortheil zum Studium der Einwirkung von Amin-Basen auf das neue Isorosindulin dienen. Zur Darstellung der einfachen Salze desselben geht man zweckmässig von dem Chlorid des Acetyl-Derivats aus. Man löst dasselbe in englischer Schwefelsäure, verdünnt vorsichtig mit Wasser, bis sich eben ein Niederschlag zu zeigen beginnt, den man durch Zusatz weniger Tropfen Schwefelsäure löst, und erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit eine sich weiter nicht verändernde, grünlichblaue Farbe angenommen hat. Dann verdünnt man stark mit Wasser, neutralisirt nahezu mit wässrigem Ammoniak unter Abkühlen, filtrirt von einer geringen Menge blauer Flocken und versetzt das Filtrat mit viel kaltgesättigter, filtrirter Bromnatrium-Lösung. Hierdurch scheidet sich das Bromid des neuen Isorosindulins fast vollkommen in Gestalt bronceglänzender, flimmernder, fast schwarzer Kryställchen aus, welche abgesaugt und mit sehr verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschen werden. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

$C_{22}H_{16}N_3Br$. Ber. N 10.45. Gef. N 10.64.

In Wasser löst sich das Salz besonders in der Wärme leicht mit violetter, in Alkohol mit violetter Farbe. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit braunvioletter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über schmutzig-blau in olivenbraun übergeht und erst durch Abstumpfen eines Theiles der freien Säure die rothviolette Farbe der einsäurigen Salze wieder zum Vorschein kommen lässt.

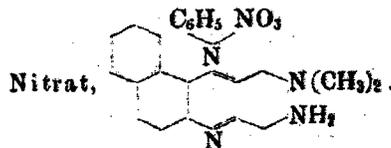
Das Platindoppelsalz, aus der Lösung des Sulfats darzustellen, bildet in Wasser unlösliche, blauschwarze Nadelchen. Es wurde bei 110° getrocknet.

$(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.48. Gef. Pt 18.53.

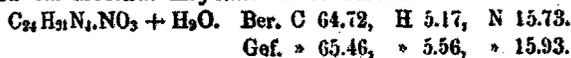
Einwirkung von Aminen auf die Salze des 2-Aminophenylisonaphthophenazoniums.

In dem vorstehend beschriebenen Isorosindulin ist im Benzolkern die *p*-Stellung zum Azinstickstoff frei. Es war daher aus Gründen der Analogie wahrscheinlich, dass hier Amine leicht angreifen würden. Es ist dieses in der That der Fall, und wenn die neu eintretenden Aminreste die Orthostellung zur bereits vorhandenen Aminogruppe einnahmen, so mussten die Substitutionsproducte als Orthodiamine zur Fluorindinbildung befähigt sein, was sich ebenfalls durch den Versuch bestätigt hat. Hiernit ist nun ganz sicher bewiesen, dass in diesem Falle thatsächlich der Angriff der Amine in *p*-Stellung zum Azinstickstoff stattfindet, was mit bisherigen Erfahrungen übereinstimmt.

I. Einwirkung von Dimethylamin.

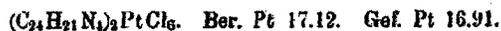
3-Dimethylamino-2-Amino-phenylisonaphtho-
azoniumsalze.

Das Zinndoppelsalz des Isorosindulins wird in Alkohol suspendirt, wobei man für feine Vertheilung Sorge trägt, und wässrige Dimethylaminlösung zugefügt, bis die Lösung fuchsinroth wird. Nach einigem Stehen giesst man in eine flache Porzellanschale und lässt den Alkohol verdunsten, zieht dann den krystallinischen Rückstand mit siedendem Wasser wiederholt aus, wobei Zinnhydroxyd und Nebenproducte ungelöst bleiben, und salzt das dunkelrothe Filtrat mit Salpeter aus. Das in grünlänzenden Nadeln ausfallende Nitrat wird durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten. Dasselbe hält bei 110° noch ein Molekül Krystallwasser zurück.

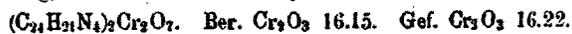


In Wasser und Alkohol löst sich das Salz mit intensiv fuchsinrother Farbe, welche auf Zusatz von nicht zu wenig Mineralsäure in rein blau übergeht, indem das zweisäurige Salz entsteht. Englische Schwefelsäure löst mit blauschwarzer Farbe, welche auf Wasserzusatz in grünlich-blau und dann in violett übergeht. Durch Neutralisiren erst erscheint die gelblich-fuchsinrothe Farbe des einsäurigen Salzes wieder.

Das Platindoppelsalz bildet in Wasser nicht ganz unlösliche, blauschwarze Nadelchen und wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



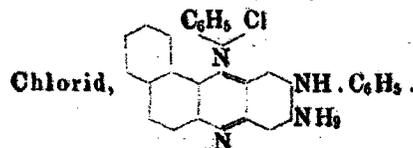
Das Bichromat, ein braunschwarzer, schwerlöslicher, flockiger Niederschlag, wurde ebenfalls analysirt.



Das Chlorid lässt sich aus dem wässrigen Auszug des Einwirkungsproductes von Dimethylamin auf das Zinndoppelsalz des Isorosindulins durch Aussalzen mit Kochsalz darstellen, ist aber wegen seiner bedeutenden Wasserlöslichkeit nicht gut analysenrein zu erhalten. Schmilzt man dasselbe mit Orthophenylendiamin und Benzoesäure zusammen, so erhält man eine dunkelblaue Schmelze, welche sich in Alkohol mit grünlich-blauer Farbe löst und auf Zusatz von Ammoniak eine violette, schwach fluorescirende Base ausscheidet. Dieselbe ist Phenylnaphtofluorindin und wird bei anderer Gelegenheit beschrieben werden.

II. Einwirkung von Anilin.

3-Anilino-2-amino-phenylisonaphthophenazoniumsalze.

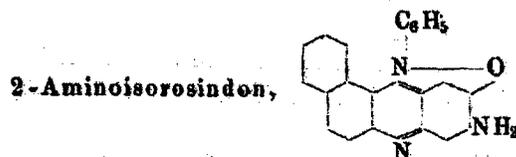


Das Zinndoppelsalz des Isorosindulins wird mit Anilin verrieben und die Masse 24 Stunden der Luftwirkung überlassen. Dann zieht man mit kaltem Alkohol aus, welcher überschüssiges Anilin und dessen Chlorhydrat entfernt, und kocht dann mit 50-procentigem Weingeist aus, welcher den Farbstoff unter Zurücklassung von Zinnhydroxyd mit violetter Farbe löst. Das Filtrat scheidet auf Zusatz von wenig Salzsäure das Chlorid fast vollständig in Gestalt bronceglänzender Kryställchen aus, welche abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet werden.

$C_{23}H_{21}N_4Cl$. Ber. C 74.91, H 4.68, N 12.48.
Gef. » 74.41, » 5.06, » 12.62.

Das Salz ist in kaltem Wasser und kaltem Alkohol kaum löslich, ziemlich gut dagegen in siedendem, verdünntem Alkohol mit violetter Farbe. Englische Schwefelsäure löst mit grünlichbrauner Farbe, welche auf Wasserzusatz zuerst blauviolett und dann rothviolett wird.

III. Einwirkung von Diäthylamin.

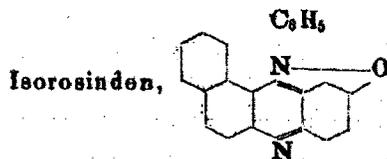


Versetzt man die Suspension des Zinndoppelsalzes des Isorosindulins mit wässriger Diäthylaminlösung in geringem Ueberschusse, so färbt sich die Lösung zunächst fuchsinroth, um nach sehr kurzer Zeit braunroth zu werden. Verdünnt man nach 24-stündigem Stehen vorsichtig mit Wasser, so fällt ein schwarzer, flockiger Niederschlag aus, während die Lösung eine hellere, gelbrothe Farbe annimmt. Man filtrirt diesen ab und verdünnt mit viel Wasser, wodurch ein rothbrauner, krystallinischer Niederschlag entsteht, während sich die Flüssigkeit entfärbt. Zur Reinigung werden die abfiltrirten Krystalle mit heisser, verdünnter Salzsäure wiederholt ausgezogen und das kirsebrothe Filtrat mit Ammoniak gefällt. Der nunmehr gelbrothe Niederschlag der Base krystallisirt aus Benzol oder Alkohol in gelbrothen Blättchen, deren Schmelzpunkt über 300° liegt.

Der Körper ist identisch mit dem weiter unten beschriebenen Aminoisorosindon aus Acetaminoisorosindulin. Er wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{23}H_{15}N_3O$. Ber. N 12.46. Gef. N 12.60.

IV. Einwirkung von Dimethylamin auf das Acetylisorosindulinchlorid.



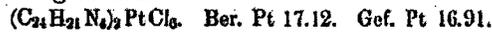
Das Acetylderivat des Aminoisorosindons bildet sich in recht glatter Reaction durch Einwirkung von Dimethylamin in geringem Ueberschusse auf eine alkoholische Suspension von Acetylisorosindulinchlorid. Die anfangs violette Flüssigkeit entfärbt sich bald zusehends unter Ausscheidung glänzender Nadeln. Sobald sich deren Menge nicht weiter vergrößert, werden dieselben abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen. Zur Abspaltung der Acetyl-Gruppe erwärmt man mit 50-procentiger Schwefelsäure, bis die Lösung auf Zusatz von etwas Wasser rothviolett wird. Neutralisirt man alsdann mit Ammoniak, so fällt das erwähnte Amino-Isorosindon in rothgelben Flocken aus. Es ist in Wasser unlöslich, löslich mit gelbrother Farbe in Alkohol, mit fuchsinrother Farbe in verdünnten Mineralsäuren. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz zunächst in blauviolett und dann in roth übergeht. Durch Eliminiren der Amino-Gruppe gelangt man zum dritten und letzten der theoretisch möglichen Isomeren des Rosindons, falls man die schwefelsaure Lösung des Aminokörpers mit so viel Wasser verdünnt, dass die Farbe eben in roth umzuschlagen beginnt, stark abkühlt, mit so viel wässriger Natriumnitritlösung versetzt, dass die Flüssigkeit braungelb wird, und nun mit dem doppelten Volum Alkohol vermischt. Man verdünnt nun stark mit Wasser, kocht den Alkohol weg, filtrirt von den ausfallenden Verunreinigungen ab und versetzt das Filtrat mit überschüssigem Ammoniak, wodurch das Indon als violettes Krystallpulver ausfällt. Dasselbe wurde einmal aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisirt und so in hübschen, kupferglänzenden, rothvioletten Blättchen erhalten. Dieselben schmolzen bei 267° und sind im Wasser und Alkalien unlöslich, löslich mit rothvioletter Farbe in Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol, löslich mit zwiebelrother Farbe in verdünnter Salzsäure. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

$C_{22}H_{14}N_2O$. Ber. N 8.69. Gef. N 8.84.

Die alkoholische Lösung zeigt schwache, rothe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche durch Zusatz von Wasser zunächst zwiebelroth, und durch Neutralisiren violet wird, indem das Indon ausfällt.

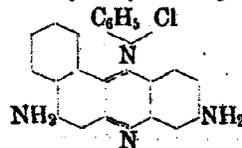
Ueberführung des 2-Nitro-9-amino-phenylisonaphthophenazoniums in 2-Amino-phenylisonaphthophenazonium.

Das in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene grüne Chlorid wird in der ausreichenden Menge 50-procentiger Schwefelsäure gelöst und mit dem doppelten Volum Alkohol versetzt. Hierauf setzt man tropfenweise etwa die doppelte theoretische Menge Natriumnitrit, aufgelöst in wenig Wasser, hinzu und lässt einige Stunden stehen, wodurch unter langsamer Stickstoffentwicklung die grüne Farbe der Lösung in gelbbraun übergeht. Tritt keine Aenderung mehr ein, so versetzt man mit viel Eisenchlorid, wodurch das Eisen-Doppelsalz des Nitrokörpers, identisch mit dem aus β -Naphtochinon und Nitrophenyl-*o*-phenylendiamin erhaltenen Product, ausfällt. Dasselbe wurde in der beschriebenen Art mit Zinnchlorür reducirt und das Zinndoppelsalz des Amins durch Ueberführung in das gut krystallisirende Dimethylamin-Derivat näher charakterisirt. Ein aus letzterem dargestelltes Platin-Doppelsalz ergab, bei 110° getrocknet, die folgenden Zahlen:



Im Uebrigen stimmen sowohl Nitro-Verbindung wie Amino-Verbindung in sämmtlichen Eigenschaften mit den aus β -Naphtochinon erhaltenen Producten überein, sodass an deren Identität nicht zu zweifeln ist.

Reduction des 2-Nitro-9-amino-phenylisonaphthophenazoniums zu 2,9-Diamino-phenylisonaphthophenazonium.



Man suspendirt das Nitrochlorid, gleichgültig ob grüne oder braune Modification¹⁾, in wenig Alkohol und setzt nach und nach die 5-fache Gewichtsmenge in 20-procentiger Salzsäure gelösten Zinnchlorürs hinzu. Die Masse färbt sich der Reihe nach chocoladenbraun, dann roth, hierauf grauschwarz, um schliesslich über graugelb in hellgelb überzugehen. Die ausgeschiedenen, hellgelben Nadeln des Zinndoppelsalzes des Leukokörpers werden abgesaugt, mit 20-procentiger Salzsäure gewaschen, in Wasser gelöst und die Lösung mit so

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Mittheilung.

viel Natriumacetat versetzt, dass alles Zinn ausfällt. Die sich durch Oxydation rapid violetroth färbende Flüssigkeit wird filtrirt, und durch Hindurchleiten von Luft der Process zu Ende geführt. Man versetzt nun mit so viel Salzsäure, dass die Farbe der Flüssigkeit eben in Blau umzuschlagen beginnt und fällt mit festem Kochsalz das Chlorid des Farbstoffs als dunkelviolettes Krystallpulver. Zur Reinigung löst man dasselbe nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Wasser in diesem Lösungsmittel bei Siedhitze auf, filtrirt und versetzt mit einigen Tropfen Salzsäure, wodurch nach einigem Stehen das Chlorid in bronceglänzenden, glitzernden Kryställchen ausfällt. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

$C_{22}H_{17}N_4Cl$. Ber. N 15.03. Gef. N 15.14.

Das Platin-Doppelsalz bildet einen blau-schwarzen, krystallinischen, im Wasser fast unlöslichen Niederschlag, welcher zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.

$(C_{22}H_{17}N_4)_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.02. Gef. Pt 18.01.

Sogenannte absolute, d. h. 100-procentige Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe. Auf Zusatz von wenig Wasser wird die Lösung schön grün, und durch viel Wasser prachtvoll kornblumenblau. Letztere Farbe ist diejenige des ziemlich beständigen, zweisäurigen Salzes. Nur durch Neutralisiren der freien Säure erscheint endlich die rothviolette Farbe der einsäurigen Salze. Letztere werden durch verdünnte Alkalien und durch Carbonate nicht verändert. Das Verhalten der Salze beweist, dass denselben eine ungewöhnlich starke Base entspricht, was wohl damit zusammenhängt, dass hier beide Amino-Gruppen in Parastellung zum Azonium-Stickstoff sich befinden.

Genf, 15. November 1898. Universitätslaboratorium.

Berichtigung.

Jahrgang 31, Heft 15, S. 2575, Z. 9 v. o. lies: »welche aus umstehenden Gründen als die freie ...« anstatt »welche als ein inneres Salz der ...«

Sitzung vom 12. December 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Reubold, Dr. F., Ludwigshafen;
Flörnheim, B., Zürich;
Pfeiffer, Dr. H., München;
Mörner, Prof. Graf K. A., Stockholm;
Döring, Dr. K., Dessau;
Paul, Prof. Dr. Th., } Tübingen;
Metzger, Rich., }
Michel, Edm., Nancy;
Peschkes, M., Poppelsdorf;
Westphal, Dr. A., Berlin;
Eitzbacher, J., Charlottenburg.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Koch, R., Schiffenbergerweg, } Giessen (durch K. Elbs
Gwinder, H., Bleichstr., } und A. Rohde);
Alioth, Manfred, Rittergasse 15, } Basel (durch
Staboczewicz, Joseph, Unt. Rhein- } R. Nietzki und H.
gasse 19, } Pauly);
Bauer, Wilhelm, Nanklerstr. 21,
Burkhardt, Emil, Keplerstr. 8,
Hailer, Ekkehard, Hölderlinstr. 65,
Hanke, Erwin, Hintere Grabenstr. 18,
Höpfner, Wilhelm, Keplerstr. 8,
Klaiber, Ernst, Neue Strasse 12,
Lüth, Friedrich, Föhrbergerstr. 6,
Schlesinger, Alfred, Keplerstr. 20,
Thann, Max, Hölderlinstr. 69,
Wagner, Hermann, Osterberg 2¹/₂,

Tübingen
(durch C. Bülow
und E. Seel);

- Martens, Pablo, Director des Laboratorio especial de Quimica, Iquique (Chile) (durch S. Gabriel und A. Salomon);
- Katzenellenbogen, A., Auguststr. 29, } Berlin (durch
Ehrlich, Felix, Taubenstr. 6, } S. Gabriel und
Maass, Th. A., Bülowstr. 5, } J. Colman);
- Berchermann, Dr. W., Techn. } Braunschweig
Hochschule, }
Lützu, G. v., Salzastumer- } (durch R. Meyer und
str. 3a II, } J. Biehringer);
- Gradenwitz, Dr. Felix, Steinstr. 4, Greifswald (durch
Th. Posner und R. Steizner);
- Windaus, Adolf, Eckerstr. 8, } Freiburg i. Br.
Wolff, Karl, Apotheker, Hebel- } (durch H. Kiliani
strasse 6, } und W.
van Oordt, Gabriel, Apotheker, } Autenrieth);
Marienstr. 31,
- Rese, Lewis H., Walkenmühlenweg 2,
Röttger, Dr. Wilh., Chem. Laborat. } Göttingen (durch
der Universität, } O. Wallach
Noll, Robert, Jüdenstr. 36, } und A. Kötze);
Bruhn, Christian, Wiesenstr. 3a III,
Neumann, Edgar, Bergstr. 9,
- Kramers, Dr. J., Tongersche Straat, Maastricht (durch
J. van Bemmelen und E. A. Klobbie);
- Friedmann, Adolf, Köthenerstr. 39, Berlin (durch H.
Wichelhaus und E. Täuber);
- Prins, J. Aling, } Groningen (durch A. Hollemann
Slothouwer, J. H., } und A. van Raalte);
- Fries, Dr. A., Brückenstr. 18, Heidelberg (durch E. Knoevenagel
und P. Jannasch);
- Stevens, Henry, Pföck 11, Heidelberg (durch R. Stollé
und E. Mohr);
- Preuner, Dr. Gerhard, Hospitalstr. 23, Kiel (durch H.
Biltz und O. Lohse);
- Heteren, W. J. van, Vondelstraat } (durch A. Lobry de
104d, Amsterdam } Bruyn und
de Kock, A. C., Leidsche Vaart 128, } P. Jacobson);
Haarlem
- Iglauer, Fritz, } München (durch
Jaeger, Carl, } Arcisstr. 1, } J. Thiele und W.
Dörr, Gustav, } Koenigs);
- Lossow, Emil, Gabelbergerstr. 30 I,

- Bodart, Albert, Alleegasse 10, } Prag (durch
 Zechner, Eduard, Bernhardtstr. 22, } Zd. Skraup und
 Zipser, Arthur, Werangasse 44, } F. Henrich);
 Neuberg, Carl, Krausenstr. 40 II, Berlin SW. (durch A.
 Wohl und P. Jacobson);
 Gerlings, Dr. N. J., Leiden (durch P. Jacobson und
 R. Stelzner);
 Klopfer, Volkmar, } Laborat. für Farbenchemie und
 Assistent, } Färbereitechnik. Techn. Hochschule,
 Kegel, Ernst, } Dresden (durch R. Möhlau und
 Strobach, Erich, } W. Hempel);
 Reinecke, Dr. Bernhard, New Haven (Conn., U. S. A.)
 (durch A. L. Mills und B. B. Boltwood);
 Lowry, T. M., Central Technical School, London (durch
 L. Armstrong und C. Schotten);
 Simonis, Dr. Hugo, Techn. Hoch- } (durch C. Lieber-
 schule, Charlottenburg } mann und
 Bötters, Oskar, Contreadmiral, Pots- } R. Wolfenstein).
 damerstr. 29, Berlin W.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

954. Formenti, Carlo. L'aluminio. Milano 1898.
 955. Hollemann, A. F. Lehrbuch der Chemie. I. Theil: Organische
 Chemie. Leipzig 1898.
 956. Simon, W. Manual of chemistry. Philadelphia und New York 1898.

Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Ausserordentliche Sitzung

vom 19. December 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Der Vorsitzende begrüsst Hrn. Prof. Dr. William Ramsay aus London und dankt ihm für die bereitwillige Uebernahme des zusammenfassenden Vortrages, um welchen der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft ihn gebeten hat. Hierauf nimmt Hr. Ramsay das Wort zu dem angekündigten Vortrag¹⁾:

»Ueber die neuerdings entdeckten Gase
 und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz.«

¹⁾ Abgedruckt auf S. 3111 dieses Heftes.

In dem Dank, welchen der Vorsitzende nach dem mit lebhaftestem Beifall aufgenommenen Vortrage Hrn. Ramsay Namens der Deutschen chemischen Gesellschaft und der anwesenden Gäste ausspricht, hebt derselbe hervor, wie, von den bewunderungswürdigen Arbeiten Lord Rayleigh's über die verschiedene Dichte des atmosphärischen und des künstlichen Stickstoffs ausgehend, die HHrn. Lord Rayleigh und Ramsay durch die Entdeckung des Argons, und dann Hr. Ramsay allein, Sieg auf Sieg auf einem Gebiete errungen haben, auf dem längst derartige Siege nicht mehr zu erhoffen schienen. Nicht nur die Chemiker interessirten diese neuen Elemente, sondern alle lebenden Wesen, da sie mit ihnen in nächste Berührung kämen. Wer vermöchte heute die Folgen auch nur zu übersehen, welche die neuentdeckten Elemente möglicherweise einmal für die Chemie und Geologie, die Astronomie und Physiologie gewinnen könnten? Die allgemeine Chemie wäre bereits beträchtlich erweitert, falls die Vermuthungen des Hrn. Vortragenden über die Stellung der neuen Elemente im periodischen System sich bestätigten. Die Entdeckung des terrestrischen Heliums habe ferner in sehr glücklicher Weise die Beziehungen zwischen der Erde und anderen Welten vermehrt, welche die classischen Arbeiten Kirchoff's und Bunsen's in so glänzender Weise eröffnet haben. — Hervorzuheben an den Arbeiten des Hrn. Ramsay seien besonders die eiserne Ausdauer, die weitgehende Selbstkritik und die hohen Anforderungen an Genauigkeit, verbunden mit der umsichtigen und umfassenden Anwendung aller physikalischen und chemischen Hilfsmittel. Die Benutzung der technischen Hilfsmittel, namentlich der so staunenswerth entwickelten Kältetechnik, habe schliesslich den Hrn. Vortragenden dahin geführt, die neuentdeckten Gase zu fractioniren, ganz als wären es gewöhnliche Flüssigkeiten. Mit der Beglückwünschung des Hrn. Ramsay zu diesen grossen Erfolgen und dem Wunsche, dass ihm bei seinem weiteren Vordringen auf diesem Gebiete noch fernerhin gleiche Erfolge erblühen mögen, schliesst der Vorsitzende seine Aussprache.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

520. William Ramsay: Ueber die neuerdings entdeckten Gase und ihre Beziehung zum periodischen Gesetz.

(Vortrag¹⁾, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin am 19. December 1898.)

Hochgeehrte Herren!

Es ist Ihnen allen wohl bekannt, wie die merkwürdige Beobachtung Lord Rayleigh's, dass der aus der Atmosphäre gewonnene Stickstoff eine etwas grössere Dichte besitzt, als der aus Ammoniak oder Nitraten bereitete, zu der Entdeckung des Argons, eines neuen Bestandtheiles der Luft, geführt hat. Ohne diese Beobachtung — das brauche ich wohl nicht zu sagen — wären die Untersuchungen, welche ich heute Abend besprechen werde, von mir jedenfalls nicht ausgeführt worden. Sie werden wohl auch im Gedächtniss haben, dass das Suchen nach einer Verbindung des Argons durch die Entdeckung des Heliums, eines in der Chromosphäre der Sonne vermutheten Elements, im Clévit und anderen seltenen uranhaltigen Mineralien, belohnt worden ist. Ich brauche Sie wohl auch nicht daran zu erinnern, dass die Dichte des Heliums in runden Zahlen gleich 2, und diejenige des Argons gleich 20 gefunden worden ist, und auch nicht daran, dass das Verhältniss der specifischen Wärmen dieser beiden Gase, ungleich demjenigen der gewöhnlichen Gase, sich zu 1.66 ergeben hat.

Aus diesem Verhältniss folgt das Atomgewicht 4 für das Helium und 40 für das Argon. Zwar ist diese Ansicht von vielen Seiten bekämpft worden; doch habe ich es stets für besser gehalten, die Gültigkeit der Gastheorie anzunehmen und ihre Consequenzen zu verfolgen, als die Richtigkeit der gegenwärtigen Theorien zu läugnen. Der einzige Grund dagegen bestand in der Thatsache, dass das Atomgewicht des Argons dasjenige des Kaliums übertrifft; doch lag darin kein schwererer Angriff auf die Haltbarkeit des periodischen Gesetzes, als in der schon bekannten Stellung vom Jod nach dem Tellur, anstatt vor demselben. Denn alle neueren Bestimmungen des Atomgewichts vom Tellur haben die Zahl 127.6 ergeben, während das Atomgewicht des Jods immer noch 127 bleibt.

¹⁾ Der Vortrag wurde durch Projection von Photogrammen der zu den Untersuchungen benutzten Apparate und durch Demonstration der Spectren der neuen Gase erläutert.

Da die neuen Elemente keine Verbindungen geben, ist es nicht möglich, die Frage durch rein chemische Methoden zu entscheiden. Wenn es uns nur gelungen wäre, irgend eine vergasbare Verbindung von Helium, bezw. von Argon, herzustellen, so wäre das Problem gelöst. Berthelot's Resultate mit Benzol oder Schwefelkohlenstoff habe ich trotz vieler Bemühungen nicht bestätigen können. Doch habe ich mich bereit erklärt, meinem berühmten Collegen ein Liter Argon zur Verfügung zu stellen, damit er seine Versuche in grösserem Maassstab wiederholen kann. Denn es lässt sich nicht bezweifeln, dass eine auf chemischen Gründen beruhende Auskunft sehr zu wünschen wäre.

Um die Sache nicht auf lauter physikalischen Theorien beruhen zu lassen, habe ich sie von einem anderen Standpunkt aus betrachtet, und zwar von folgendem: — Nehmen wir an, was durch eine ungeheuere Zahl chemischer Thatsachen gestützt ist, dass nämlich das periodische Gesetz gültig bleibt, so giebt es, wenn Helium das Atomgewicht 2, und Argon 20 besitzt, keinen Platz für ein Element mit einem mitleren Atomgewicht; denn, ohne unsere jetzigen Ideen ganz und gar umzustürzen, existirt keine Lücke, wie aus der gewöhnlichen Reihenfolge ersichtlich ist:

H = 1 He = 2(?) Li = 7 Be = 9.2 B = 11 C = 12 N = 14 O = 16
F = 19 A = 20(?)

Zwar giebt es Raum genug zwischen He = 2 und Li = 7; doch ist es höchst unwahrscheinlich, dass ein zur Argonserie gehörendes Element ein so niederes Atomgewicht besitzen könnte. Die Differenz zwischen den nächstliegenden Gliedern verwandter Elemente beträgt in der Regel 16 bis 18 Einheiten; aber hier ist eine solche Differenz gänzlich ausgeschlossen. Wenn wir dagegen He = 4 und A = 40 setzen, so wäre es, meiner Ansicht nach, keineswegs unwahrscheinlich, dass ein Element existirt, dessen Atomgewicht etwa 16 Einheiten grösser wäre, als dasjenige des Heliums, und folglich etwa 20 niedriger als dasjenige des Argons. Seine Entdeckung wäre also ein Beweis nicht nur für die Richtigkeit des Atomgewichts 40 des Argons, sondern auch eine Bestätigung der gegenwärtigen Ansichten über die Bedeutung der specifischen Wärmen von Gasen für ihre Molekulargewichte.

Ein Blick auf die periodische Tabelle wird diese Betrachtungsweise klarlegen. Denn im letztgenannten Fall haben wir folgende Serien:

Li = 7 Be = 9.2 B = 11 C = 12 N = 14
Na = 23 Mg = 24.3 Al = 27 Si = 28 P = 31

He = 4

O = 16 F = 19 (?) = 20

S = 32 Cl = 35.5 A = 40.

Kurz nach der Entdeckung des Heliums habe ich die Suche nach dem erwarteten Element begonnen, zuerst in Gemeinschaft mit meinem früheren Assistenten, Hrn. Dr. Collie, und später mit der Hülfe meines jetzigen Assistenten, Hrn. Dr. Travers.

Im Anfang schien es nicht unwahrscheinlich, dass die Quelle dieselbe sein würde, welche das Helium geliefert hatte, nämlich besonders uranhaltige Mineralien. Doch haben wir unsere Versuche nicht auf solche beschränkt, sondern alle uns erreichbaren Mineralien entweder für sich im luftleeren Raum erhitzt, oder mit saurem schwefelsaurem Natrium aufgeschlossen. Bei manchen wurde Helium gefunden; manche dagegen haben nur kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff geliefert. Ein einziges Mineral, der Malakon, hat eine spectroscopisch sichtbare Menge Argon ergeben; die anderen, welche Helium enthielten, haben meistens auch eine Spur Argon entwickelt, wie wir uns durch spätere Versuche mittels Diffusion überzeugt haben. Es war natürlich unmöglich, dessen gewiss zu sein, dass die wenigen Cubikcentimeter Gas, welche wir aus diesen Mineralien sammelten, kein neues Gas enthielten; doch haben wir keine neuen Linien wahrnehmen können.

Es wird Ihnen wohl im Gedächtniss geblieben sein, dass kurz nach der Entdeckung des Heliums von vielen Seiten Zweifel ausgedrückt worden sind, ob es ein einheitliches Gas sei. Um diese Zweifel zu beseitigen, und auch um unser fehlendes Gas zu suchen, haben Dr. Collie und ich eine lange Serie Diffusionsversuche ausgeführt. Wir kamen dadurch zu dem Schluss, dass es wirklich möglich sei, das Helium in zwei Theile zu trennen, von denen einer eine etwas grössere Dichte besass, als der andere. Doch haben spätere Versuche in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Travers die Unrichtigkeit dieses Schlusses bewiesen. Bei dieser zweiten Serie waren viel grössere Quantitäten des rohen Heliums zur Verfügung; und zu unserem Bedauern fanden wir, dass die schwerste Fraction unseres Gases ihre grössere Dichte der Gegenwart einer Spur Argon verdankte. Auch hier haben wir keine neuen Linien im Spectrum bemerken können, und das Suchen war wieder vergeblich.

Auch auf Meteorite und auf Mineralwässer haben wir unsere Aufmerksamkeit gerichtet. Unter 7 von Travers und mir untersuchten Meteoriten gab es nur einen, welcher Helium und nebenbei eine Spur Argon zeigte; die anderen gaben nur Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe, die auch in dem Helium und Argon liefernden Meteoriten vorhanden waren. Auch hier war unsere Arbeit fruchtlos. Das Mineralwasser von Bath ist von Lord Rayleigh untersucht worden; in den Gewässern von Canterets in den Pyrenäen hat Hr. Dr. Schlösing Argon und Helium gefunden. Mit diesen Gasen

haben Hr. Dr. Travers und ich Versuche angestellt, um neue Linien zu entdecken, doch wie früher ohne Erfolg.

Unsere Geduld war beinahe erschöpft. Es gab aber noch einen Hoffungsstrahl in einer von Dr. Collie und mir gemachten Beobachtung. Sie werden sich daran erinnern, meine Herren, dass das Atomgewicht des Argons scheinbar zu hoch ausfiel; jedenfalls wäre es mehr im Einklang mit dem periodischen Gesetz gewesen, wenn die Dichte des Argons statt 20 etwa 19, und dessen Atomgewicht also 38 statt 40 gewesen wäre. Also haben wir, nachdem wir einige fruchtlose Versuche mittels Löslichkeit in Wasser ausgeführt hatten, das Argon einer methodischen Diffusion unterworfen. Zwar haben wir dieses Verfahren nicht sehr weit getrieben; denn zu der Zeit hielten wir das Helium für eine hoffnungsvollere Quelle des gesuchten Gases; nichtsdestoweniger haben wir eine kleine Verschiedenheit zwischen den Dichten der zuerst diffundirenden und des zurückbleibenden Gases bemerkt. Darum haben wir uns entschlossen, eine grosse Quantität Argon zu bereiten, dasselbe zu verflüssigen und die verschiedenen Fractionen sorgfältig zu untersuchen.

Eine solche Operation nimmt viel Zeit in Anspruch. Erstens sind die nöthigen Apparate nicht in einem gewöhnlichen chemischen Laboratorium zu finden; die Bereitung lässt sich nicht mit Glasröhren in gewöhnlichen Oefen ausführen, sondern sie verlangt eiserne Röhren von beträchtlicher Grösse und passende Oefen; und zweitens muss man dieselbe Operation oftmals wiederholen, denn es ist umständlich, mit sehr grossen Quantitäten Magnesium zu arbeiten. Wie früher, haben wir den Sauerstoff aus der Luft mittels Kupfer bei Rothgluth entfernt; der entstandene atmosphärische Stickstoff wurde in einem grossen, etwa 200 L. enthaltenden Gasometer gesammelt; nach dem Trocknen mittels concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid gelangte das Gas in ein mit Magnesiumspähnen beschicktes Eisenrohr von 5 cm Durchmesser; das entweichende Gas passirte behufs Entfernung von Wasserstoff ein zweites Kupferoxyd enthaltendes Rohr; zunächst gelangte es in ein aus galvanisirtem Eisen angefertigtes Gasometer, welches, damit nur wenig Wasser in Berührung mit dem Argon käme, ähnlich einem Leuchtgas-Gasometer construirt war; denn die Löslichkeit des Argons in Wasser ist so beträchtlich, dass zu viel verloren gegangen wäre, wenn wir gewöhnliche Gasometer benutzt hätten. Dann musste das Gas wieder über glühendes Magnesium geleitet werden, damit der Gehalt an Stickstoff weiter vermindert würde; und schliesslich liess man es zwischen zwei Gasometern circuliren, indem es gleichzeitig ein Gemenge von gut ausgeglühtem Kalk und Magnesia bei Rothglühhitze passirte, ein von Maqueune empfohlenes Absorptionsmittel, welches wir recht nützlich gefunden haben, um die letzten Spuren von Stickstoff zu

entfernen. Da aber dabei Wasserstoff eingeführt wird, in Folge der Unmöglichkeit, den Kalk absolut trocken zu erhalten, musste das Gas wiederum über Kupferoxyd gehen, damit aller Wasserstoff verbrenne, worauf das Wasser durch passende Trockenröhren entfernt werden konnte.

Diese Operationen dauerten einige Monate, und wurden hauptsächlich von Dr. Travers besorgt.

Inzwischen schien es der Mühe werth, einen Versuch zu machen, um zu erfahren, ob das gesuchte Gas nicht vielleicht verbindungs-fähig wäre und mit dem Magnesium sich vereinigt hätte. Fräulein Emily Aston hat mir geholfen, diese Frage zu entscheiden.

Etwa 700 g Stickstoffmagnesium wurden also in einem grossen, luftleeren Ballon mit Wasser behandelt, in solcher Weise, dass das entweichende Ammoniak durch ausgekochte, verdünnte Schwefelsäure absorbiert wurde, während alle anderen Gase in eine Töppler'sche Pumpe gelangten. Das ganze gesammelte Gas betrug kaum 50 ccm; es bestand meistens aus Wasserstoff mit einer Spur Kohlenwasserstoffen, die aus einer geringen Quantität von metallischem Magnesium herrührten, welches in dem Stickstoffmagnesium enthalten war. Nach der Entfernung des Wasserstoffes durch Explosion wurde ein Ueberschuss von Sauerstoff in das Rohr hineingelassen, und in bekannter Weise der Stickstoff mittels elektrischer Funken in Gegenwart von Alkali entfernt. Die Gegenwart von Stickstoff ist offenbar auf die Unmöglichkeit zurückzuführen, alle Luft aus einem so grossen Ballon auszupumpen; das Volum desselben betrug etwa 10 ccm. Es blieb nur eine winzig kleine Blase übrig, die, in ein Vacuumrohr eingeführt, bei sehr niedrigem Druck das Spectrum des Argons gab. Hier war also wieder nichts zu finden.

Es war nicht der Mühe werth, das Ammoniak zu untersuchen, da ich schon früher Stickstoff daraus bereitet hatte, von dem Lord Rayleigh die Dichte bestimmte; er fand dieselbe genau gleich derjenigen des Stickstoffes aus verschiedenen chemischen Quellen. Aber es war immerhin möglich, dass das gesuchte Gas sich mit Wasserstoff zu verbinden im Stande war, und dass eine solche Verbindung einen sauren Charakter besass; in diesem Fall hätte es in Verbindung mit dem Magnesium treten können. Wegen der Möglichkeit, dass eine solche Verbindung löslich sein konnte, wurde die Magnesia mit Wasser ausgelaugt, die Lösung eingedampft, und im leeren Raum mit Schwefelsäure behandelt. Es entwich ein Gas; doch bestand es ausschliesslich aus Kohlensäureanhydrid. Wir wären noch weiter mit der Behandlung der zurückbleibenden Magnesia gegangen, wenn nicht das Argon im Augenblick genügend gereinigt gewesen wäre, um es einer Verflüssigung mittels flüssiger Luft zu unterwerfen; und es schien mir mehr Hoffnung darzubieten, den neuen Stoff im Argon

der Luft zu suchen, als in einem schwer zu behandelnden Rückstand wie Magnesia.

Hr. Dr. Hampson, der Erfinder einer sehr einfachen und zweckmässigen Maschine zur Erzeugung von flüssiger Luft, welche auf demselben Princip wie diejenige von Hrn. Linde beruht¹⁾, hatte die Güte, mir grössere Quantitäten flüssiger Luft zur Disposition zu stellen. Um die Kunst des Arbeitens mit solchem ungewöhnlichen Material kennen zu lernen, bat ich ihn um einen Liter. Hr. Dr. Travers und ich haben damit gespielt und verschiedene kleine Versuche gemacht, um uns auf den grossen Versuch, nämlich auf die Verflüssigung des Argons, vorzubereiten.

Es schien mir schade, alle Luft wegkochen zu lassen, ohne den letzten Rückstand zu sammeln; denn obgleich es unwahrscheinlich schien, dass das gesuchte Element darin zu finden war, so war es doch möglich, dass auch ein schwereres Gas das Argon begleitete. Diese Vermuthung wurde bestätigt. Der meistens aus Sauerstoff und Argon bestehende Rest zeigte nach Entfernung von Sauerstoff und Stickstoff ausser dem Spectrum des Argons zwei ausgeprägte Linien, eine in Gelb, die aber mit D₂ des Heliums nicht identisch war, und eine in Grün. Dieses Gas war auch bedeutend schwerer als das Argon; seine Dichte betrug 22.5, anstatt 20, wie bei Argon. Wir hatten also einen neuen Körper entdeckt, der ein Element war; denn das Verhältniss zwischen den specifischen Wärmen ergab sich wiederum zu 1.66. Diesem Element haben wir den Namen »Krypton« gegeben. Bis jetzt haben wir das Studium dieses Körpers nicht weiter verfolgt; doch haben wir viele Rückstände gesammelt, welche an Krypton reich sind. Es war vielmehr unsere erste Absicht, den leichteren Theil des Argons zu untersuchen. Es darf jedoch erwähnt werden, dass die Wellenlänge der grünen Linie des Kryptons sich auffallend nahe an derjenigen des Nordlichts befindet, nämlich bei 5570, anstatt 5571.

Unser ganzer Vorrath an Argon wurde also verflüssigt und zwar in folgender Weise: Das Argon enthaltende Gasometer wurde mit einer Reihe von Röhren in Verbindung gesetzt, in denen das Gas glühendes Kupferoxyd, concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid durchstrich; es gelangte zunächst durch einen Zweiweghahn in ein kleines, etwa 30 ccm enthaltendes Kölbchen, welches von einem Dewar'schen Mantelrohr umgeben war. Das Kölbchen stand mittels der anderen Bohrung des Hahns mit einem Quecksilbergasometer in Verbindung. Auch war es möglich, mittels eines U-förmigen Capillars und Quecksilberwaune durch einen Dreiweg-

¹⁾ Diese Maschine wurde in England schon einige Wochen früher, als Hr. Linde sein deutsches Patent genommen hatte, patentirt.

haben das Gas nach Belieben in Glasröhren zu sammeln. In das Innere des doppelwandigen Rohrs wurden etwa 50 ccm flüssiger Luft eingegossen; und durch Wegpumpen der Luft mittels einer Fleusschen Luftpumpe, welche stets in Gang gehalten wurde, siedete die flüssige Luft unter einem verminderten Druck von etwa 10–15 mm. Das Argon verflüssigte sich rasch, nachdem die Temperatur auf diese Weise erniedrigt wurde, und nach etwa einer halben Stunde hatte es sich vollständig condensirt. Es bildete ungefähr 25 ccm einer klaren, beweglichen, farblosen Flüssigkeit, worin weisse Flocken eines festen Körpers schwammen. Der Druck über der flüssigen Luft wurde zunächst vermehrt, indem man mit dem Pumpen aufhörte; das Argon siedete ganz ruhig und die ersten Theile des Gases wurden in dem Quecksilbergasometer gesammelt. Indem der Dreiweghahn umgestellt wurde, entwich nun bei weitem das meiste Argon in das eiserne Gasometer zurück; nachdem fast alle Flüssigkeit verschwunden und nur der feste Stoff im Kölbchen geblieben war, haben wir die letzten Theile des Gases getrennt gesammelt. Der feste Stoff blieb hartnäckig im Kölbchen zurück; er verdunstete langsam in eine Töpplersche Pumpe, welche mit dem Apparate in Verbindung stand.

Wir haben zuerst unsere Aufmerksamkeit auf die leichte Fraction gelenkt, da sie für uns das grösste Interesse darbot. Die Dichte dieses Gases wurde zu 14.67 gefunden; die Beziehung zwischen den beiden specifischen Wärmen betrug wie gewöhnlich 1.66, und das Spectrum zeigte, ausser den wohl bekannten Gruppierungen des Argons, eine Menge rother, oranger und gelber Linien von besonderer Stärke. Es lag offenbar ein neues Element vor, das durch Argon verunreinigt war.

Dieses Gas wurde alsdann in einem ähnlichen, nur im kleineren Maassstab construirten Apparat verflüssigt; doch blieb dabei ein Theil des Gases uncondensirbar. Selbst beim Heben des Reservoirs des Quecksilbergasometers, bis ein Ueberdruck von einer Atmosphäre erreicht wurde, war es unmöglich, alles Gas in Flüssigkeit zu verwandeln, obgleich die Temperatur der siedenden Luft durch schnelles Auspumpen möglichst niedrig gehalten wurde. Indem wir das Reservoir wiederholt hoben und senkten, zwangen wir schliesslich alles Gas durch den gekühlten Raum zu gehen, um Argon möglichst dadurch zu entfernen. Das uncondensirbare Gas wurde alsdann für sich gesammelt, und das zurückbleibende haben wir in ein anderes Gasometer verdunsten lassen.

Wie Sie sich vorstellen können, meine Herren, waren wir sehr neugierig, zu wissen, was für eine Dichte dieses gereinigte Gas besitzen würde. Es wurde also sogleich gewogen. Unsere Zufriedenheit war gross, als wir die Dichte 9.76 fanden. Da aber sein Spectrum unter niedrigen Drucken immer noch die Linien des Argons,

obgleich noch schwach, zeigte, mussten wir zugeben, dass diese Zahl gewiss zu hoch liegt. Es war unmöglich, dass dieses Gas Argon nicht enthielt, da dieses bei der zugänglichen Temperatur gewiss einen messbaren Dampfdruck besass. Wir haben deswegen die Dichte des reinen Gases zu 9.65 geschätzt. Durch den Beginn der Sommerferien wurde unsere Arbeit damals abgeschlossen.

Nach unserer Rückkehr haben wir das Studium dieses Gases (welches ich mit seinem Namen »Neon« im Weiteren bezeichnen will) wieder aufgenommen. Das Spectrum wurde von Hrn. Baly, einem meiner Assistenten, photographirt, mittels eines Spectrometers, welches wir während der Ferien hatten anfertigen lassen. Zu unserem Erstaunen waren die Linien des Heliums leicht zu bemerken. Eine Vergleichsphotographie setzte diese Beobachtung ausser Zweifel. Das Gas war also aller Wahrscheinlichkeit nach zu leicht, der Gegenwart des Heliums wegen. Doch da die Temperatur zur Verflüssigung des Neons nicht ausreichte, und da alles entfernbare Argon schon weg war, mussten wir das Problem in's Auge fassen, wie man das Neon von diesen begleitenden Verunreinigungen befreien sollte.

Wir haben das Mittel in der Löslichkeit gefunden. Es ist wohl bekannt, dass die Löslichkeit derjenigen Gase, welche nicht auf die Lösungsmittel chemisch reagiren, im Allgemeinen derselben Ordnung folgt, wie ihre Verdichtbarkeit. Hiernach hätte das Helium eine geringere Löslichkeit als das Neon, und das Neon eine geringere als das Argon. Doch ist die Löslichkeit dieser Gase in Wasser zu gering, als dass man dieselbe für die gewünschte Trennung benutzen könnte. Wir haben uns deshalb des flüssigen Sauerstoffs als Lösungsmittel bedient. Er mischt sich mit allen drei Gasen und siedet bei einer nicht weit von dem Siedepunkt des Argons entfernten Temperatur. Wir haben also das Gas mit so viel Sauerstoff gemengt, dass es fast ganz bei der Temperatur condensirt wurde, die durch bei möglichst niedrigem Druck siedende Luft erreicht wurde. Der uncondensirbare, etwa ein Fünftel des Ganzen betragende Theil wurde gesondert als heliumreich gesammelt; die mittlere Portion haben wir als gereinigtes Neon betrachtet, während der zurückbleibende Theil aus einem Gemisch von Argon und Neon bestand; natürlich enthielten alle diese Gase Sauerstoff in grösserer oder kleinerer Quantität.

Nach der Entfernung des Sauerstoffs, welche durch glühende Kupfer-
spähne geschah, haben wir die Dichtigkeit und Refractivität der mittleren Portion bestimmt. Die Dichte betrug in zwei Versuchen 10.04 und 10.19; die zweite Dichte wurde nach Durchschlagen elektrischer Funken durch das mit Sauerstoff gemengte Gas in Gegenwart von Kalilauge und nachheriges Entfernen des Sauerstoffs mittels Phosphor bestimmt. Die ganze gewogene Menge betrug nur 30 ccm

bei einem Druck von 250 mm. Das Gewicht war 0.0095 g; ich erwähne diese Zahlen, um zu beweisen, mit welcher wenig kleinen Quantitäten Gas es möglich ist, eine recht gute Dichtebestimmung auszuführen.

Die Refractivität dieser Portion betrug auf Luft als Einheit bezogen 0.333. Diese Portion zeigte jedoch immer noch die Spectra von Argon und von Helium; sie wurde einer zweiten Trennung unterworfen, wobei der schwerere Theil vollständiger entfernt wurde, als der leichtere. Selbst diese Trennung hat nicht alles Argon entfernt, doch ist seine Menge beträchtlich vermindert worden. Die Dichte ist auch klein ausgefallen, und das Helium war etwas stärker im Spectrum. Die ganze Menge des Neons wurde durch diese Operationen so vertheilt, dass es nicht möglich war, eine weitere Reinigung zu bewirken, ohne eine grössere Quantität des rohen Neons zu bereiten; und damit sind Dr. Travers und ich im Augenblick beschäftigt.

Inzwischen hat Hr. Baly die Spectrallinien des Neons einer genauen Messung unterworfen, indem er Argon- und Helium-Linien durch übergeschaltete Platten eliminirte. Die Werthe wurden mit den auf derselben Platte photographirten Eisenlinien verglichen, und die Messungen wurden mittels verschiedener Paare dieser bekannten Linien durchgeführt. Die wichtigsten Linien sind folgende:

Wichtigste Spectrallinien von Neon.

Roth 6402	Roth 6267	Roth 6096	Gelb (D ₂) 5853	Blau 4716
6383	6218	6074	Grün 5401	4722
6335	6164	6030	5341	4710
	6143		5331	4709
				4704

Wir haben bis jetzt wenig Zeit gehabt, die anderen Begleiter des Argons in der atmosphärischen Luft gründlich zu studiren. Doch haben Dr. Travers und ich schon etwas darüber gearbeitet. Die schwereren Fractionen der Luft enthalten drei Gase, von denen eins immer noch räthselhaft erscheint. Wir haben es »Metargon« genannt. Dieses Gas bleibt nach Abdampfung der Luft oder des Argons zurück, mit überschüssigem Argon gemengt. Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, dieses Gas in argonfreiem Zustande zu bekommen. Seine Eigenthümlichkeit ist die, dass es, mit Sauerstoff gemengt und dem Einfluss der elektrischen Funken in Gegenwart von Kalilauge unterworfen, beständig das »Swan-Spectrum«, dasjenige von Kohlenoxyd, zeigt. Nun haben wir ein künstliches Gemenge von Kohlenoxyd mit Argon in derselben Weise behandelt, und nach Durchschlagen elektrischer Funken während einer Viertelstunde war aller Kohlenstoff entfernt; in einer Plücker'schen Röhre war keine Spur des Kohlen-spectrums zu erkennen. Ich will aber bis jetzt nicht wagen, eine

Meinung über die Natur dieses Gases auszudrücken. Es bedarf einer weiteren Untersuchung, welche auszuführen wir bis jetzt keine Zeit gehabt haben.

Mit Krypton, welches durch drei glänzende Linien, eine im Roth, eine im Gelb und eine im Grün, ausgezeichnet ist, sind wir in ungefähr derselben Lage. Wir haben eine beträchtliche Menge des unreinen Gases gesammelt, welches das Spectrum prächtig zeigt, obgleich mit den Linien des Argons durchzogen, und wir hoffen, bald sein Studium weiter zu verfolgen. Soviel können wir indess erwähnen, dass das spezifische Gewicht des Gases, welches das Spectrum glänzend zeigt, nicht weit von dem des Argons verschieden ist.

Das schwerste dieser Gase aber haben wir, obgleich immer noch in unreinem Zustande, gewogen. Die Dichte beträgt schon 32.5. Ich brauche Sie nicht daran zu erinnern, meine Herren, dass es zwischen Brom und Rubidium eine Lücke für ein Element der Heliumreihe giebt. Ein solches Element sollte ein Atomgewicht von etwa 81—83 besitzen, welches einer Dichte von 40.5—41.1 entspricht, unter der wahrscheinlichen Annahme, dass, gleich den anderen Gasen dieser Reihe, dieses auch einatomig ausfällt. Das Spectrum dieses Gases, welches wir »Xenon« (oder »das Fremde«) genannt haben, besitzt viele Linien; keine von hervorragender Intensität, und in dieser Beziehung ähnelt es am meisten dem Argon. Es ist dem Argon auch in einer anderen Beziehung analog, nämlich darin, dass das Spectrum eine merkwürdige Veränderung erleidet, wenn eine Leyden'sche Flasche und ein Funkenspalt eingeschaltet werden. Wie beim Argon, erscheinen viele neue, blaue und grüne Linien, während andere, meistens im Roth, entweder ausgelöscht werden oder ihre Helligkeit sehr vermindern. Mit dem Studium dieses Gases sind wir bis jetzt noch nicht weiter gekommen; denn wir haben unsere Aufmerksamkeit vielmehr auf das Neon gelenkt, sowie auch auf ein Problem bezüglich des Argons.

Wir sind oftmals der Frage begegnet, »sind die Eigenschaften des Argons durch die Gegenwart dieser neuen Gase nicht beträchtlich verändert?« Um diese Frage zu beantworten, haben wir etwa 25 cem flüssiges Argon verschiedene Male fractionirt, indem wir etwa 200 ccin der leichtesten sowie auch dieselbe Menge der schwersten Fractionen getrennt gesammelt haben. Diese Operation wurde dreimal wiederholt. Wir dachten dadurch den grössten Theil des Neons, Kryptons, Metargons und Xenons entfernt zu haben. Dann haben wir das Argon noch ein viertes Mal verflüssigt, und als es wegkochte, haben wir sechs Muster gesammelt, jedes nachdem ein Fünftel der ganzen Quantität verdunstet war. Diese Muster haben wir sorgfältig gereinigt und gewogen. Die Dichte, auf 0 = 16 bezogen, sowie auch die Refractivität, auf Luft = 1 bezogen, sind folgende:

	Dichte	Refractivität
Erste Fraction	19.65	0.962
Zweite »	19.95	0.969
Dritte »	19.95	—
Vierte »	19.91 ¹⁾	—
Fünfte »	19.97	0.968
Sechste »	19.95	0.966

Die erste Fraction besitzt, wie aus der Tabelle ersichtlich, eine kleinere Dichte, und die Refractivität ist auch eine niedrigere. Doch weichen die anderen wenig von einander ab. Da diese Bestimmungen mit nur 30 ccm gemacht wurden, haben wir vom fünften und vom sechsten 160 ccm gewogen. Die zuerst bestimmte Dichte der fünften Fraction betrug 19.935; doch war bei einem Druck von etwa 5 mm im Plücker'schen Rohr das Spectrum von Stickstoff leicht erkennbar. Nachdem das Gas wiederum durch Funken gereinigt wurde, bis aller Stickstoff entfernt war, gab es die Dichte 19.957. Diejenige der 4. Fraction war nach zwei Versuchen 19.952 und 19.961. Wir dürfen also annehmen, dass die wahre Dichte des Argons nicht entfernt von 19.96 liegen muss. Nun haben Lord Rayleigh und ich unabhängig die Dichte vom rohen Argon gleich 19.94 gefunden; es ist also klar, dass die Beimengungen von Neon und von den schwereren Gasen wenig Einfluss ausüben. Die etwas vergrösserte Dichte des reinen Argons rührt davon her, dass das Neon, welches den beträchtlichsten Theil dieses Gases ausmacht, entfernt worden ist; der Einfluss der anderen lässt sich ihrer äusserst kleinen Quantität wegen nicht erkennen. In der That haben wir aus etwa 15 L Argon keine erkennbare Spur Xenon gefunden; es lässt sich nur aus grossen Mengen verflüssigter Luft gewinnen.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, meine Herren, Ihnen auf's Herzlichste für die Ehre zu danken, welche Sie mir dadurch erwiesen haben, dass Sie mich eingeladen haben, diesen Vortrag zu halten. Es ist von irgend einem Naturforscher gesagt worden, dass die grösste Freude des Lebens darin liegt, dass man etwas Neues findet. Doch giebt es eine andere Freude, welche fast ebenso gross wie diese ist, nämlich dass man die Resultate seiner Untersuchungen anderen Fachgenossen mittheilt. Diese Freude, meine Herren, haben Sie mir in hohem Maasse bereitet, und dafür spreche ich Ihnen meinen wärmsten Dank aus.

¹⁾ Enthält Stickstoff.

521. Carl Bülow: Zur Kenntniss der Isodiazoverbindungen und ihrer Acetessigestercombinationen.

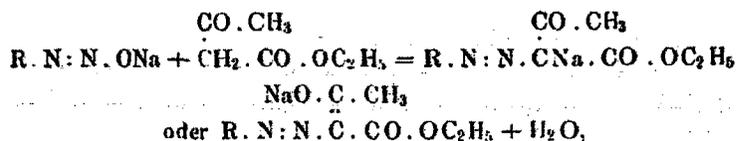
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. November.)

Während aromatische Diazoverbindungen (Diazoniumsalze) leicht in die Methylengruppen solcher Körper eingreifen, in denen das CH_2 an negative Gruppen wie NO_2 , CO , COOH , $\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ gebunden ist, sollen die entsprechenden Isodiazoverbindungen (Nitrosoamine) diese Kuppelungsreactionen nicht zeigen¹⁾, eine Ausgabe, welche in vollem Einklange steht mit der bekannten, über allem Zweifel erhabenen Inactivität dieser Körper gegen Phenole, Amine und Amidophenole der Benzol- und Naphtalin-Reihe.

Im Gegensatz zu dieser herrschenden Anschauung habe ich gefunden, dass sich *p*-Nitroisodiazobenzol, Isodiazobenzol-*p*-sulfosäure u. s. w. mit Acetessigester in alkalischer Lösung combiniren lassen, d. h. also unter Bedingungen, die eine Umlagerung der Iso- in die normalen Diazoverbindungen ausschliessen, und dass die entstehenden Producte sich in keiner Weise von denjenigen unterscheiden, welche erhalten werden, wenn man Diazoniumsalze in essigsaurer Lösung auf den genannten Ketonsäureester einwirken lässt.

Diese Beobachtung dürfte eine willkommene Stütze sein für die Anschauung, dass den Metallverbindungen der Isodiazokörper die allgemeine Formel: $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OMe}$ zukommt. Sie findet ihren un-gezwungenen Ausdruck in der Gleichung:



wenn man berücksichtigt, dass die Victor Meyer'sche Angabe²⁾ von der Unlöslichkeit des Benzolazoacetessigesters (v. Anilin. azo]acetessigesters) und seiner Homologen in stark verdünnter, kalter Natronlauge, und die daran sich anknüpfende Bemerkung, dass durch Einführung der sonst acidificirend wirkenden Benzolazo- bzw. [v. Anilin. azo]-Gruppe der Acetessigester seiner sauren Eigenschaften völlig beraubt werde, auf Irrthum beruhen, und dass diese den Thatsachen nicht entsprechende Eigenschaften ihn veranlassten, die

¹⁾ Schraube und Schmidt, diese Berichte 27, 518. — Vergl. auch Lehrbuch der Organischen Chemie von Victor Meyer und Paul Jacobson, II. Bd., 2. Abth., Seite 327.

²⁾ Diese Berichte 21, 12.

Azoformel der genannten Verbindung in die Hydrazoneformel umzuändern.

p-Nitranilin-azo-acetessigester ist bereits von C. Kjellin¹⁾ dargestellt worden durch Einwirkung von *p*-Nitrodiazoniumchlorid auf eine mit genügend Natriumacetat versetzte, alkoholische Lösung von Acetessigester.

Man gelangt zu dem gleichen Producte, wenn man z. B. 10 g 80-procentiges *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium (Nitrosaminroth, *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium), welches durch Umkrystallisiren aus schwach alkalischem Wasser und Ausfällen mittels Kochsalzlösung gereinigt worden war, in 150 ccm Wasser + 5 ccm Sodälösung von 10 pCt. löst und diese Lösung versetzt mit der schwach alkalisch reagirenden Lösung von 7.5 g Acetessigester in 50 ccm Wasser und 10 ccm Sodälösung. Die Temperatur der Mischung betrug 20°. Bereits nach 3 Minuten beginnt die Abscheidung von feinen, gelben Nadeln und nach einer weiteren halben Stunde ist die ganze Flüssigkeit durch verfilzte Krystalle so steif geworden, dass ein hineingesteckter Glasstab nicht mehr umfällt. Nach fünfständigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde der rein hellgelb gefärbte Krystallfäll von der bräunlich roth gefärbten Mutterlauge abfiltrirt, aus der sich nach weiteren 10 Stunden abermals haarfeine Krystallmassen von rothbrauner Farbe abgeschieden hatten.

Ausbeute an erster Krystallisation: 5.5 g.

Da die Reinigung der zweiten Abscheidung von dem anhaftenden rothbraunen Körper sich nur unter grossen Verlusten bewerkstelligen liess, so wurde ihre alkoholische Lösung, wie weiter unten angegeben, auf 1-Phenyl-3-methyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon verarbeitet.

Dasselbe Endresultat erhält man, wenn man die beiden mit einander reagirenden Flüssigkeiten anstatt mit kohlensaurem Alkali mit wenig Aetzalkali versetzt, eine Versuchsbedingung, die für die *p*-Nitroisodiazoverbindung die Möglichkeit der Umlagerung in die normale vollkommen ausschliesst.

Um sicher zu gehen, dass wirklich die Isodiazoverbindung und nicht doch etwa umgelagerte Diazoniumlösung in Reaction tritt, wurde sie zur Controlle unter denselben Versuchsbedingungen mit einer Lösung des äusserst leicht kuppelnden 2-naphtol-3.6-disulfosauren Natriums (R-Salz) zusammengebracht. In derselben Zeit, während welcher dort die Gesamtmflüssigkeit bereits durch ausgeschiedene Krystalle steif geworden ist, hat hier eine kaum nennenswerthe Farbstoffbildung stattgefunden, ein schlagender Beweis für das ver-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1968.

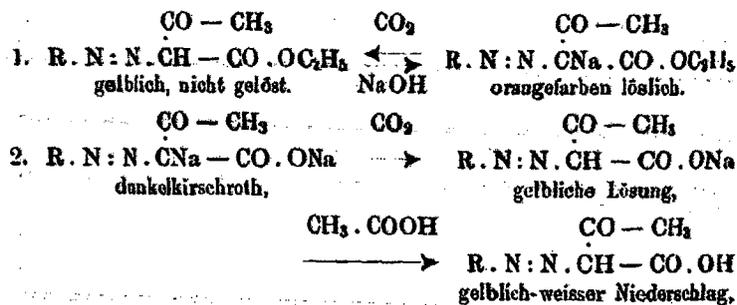
schiedene Verhalten des Körpers gegen combinationsfähige Körper der aliphatischen und aromatischen Reihe.

Handelt es sich nicht um den strikten Beweis der Reactionsfähigkeit der Isodiazoverbindungen mit dem Acetessigester, sondern nur um schnelle Darstellung des [inact. b. *p*-Nitranilin.azo]-acetessigesters und gute Ausbeuten, so leitet man nach dem Abfiltriren der ersten krystallinischen Ausscheidung in die orangefarbene Lösung so viel Kohlensäure ein, bis die Flüssigkeit eben noch alkalisch reagirt. Die Vereinigung geht unter diesen Umständen so gut wie quantitativ vor sich.

Für die Azo- und gegen die Hydrazon-Formel der fett-aromatischen Nitroazocombination sprechen ferner noch die folgenden Versuche:

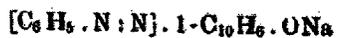
1. Löst man 1 Theil der Verbindung in 20 Theilen Essigsäureanhydrid und kocht 6 Stunden lang am Rückflusskühler, so krystallisirt beim Verdünnen mit Eiswasser der vollkommen unveränderte Körper wieder aus, ein Verhalten das sich nur durch die Annahme der Azoformel zwanglos erklären lässt.

2. [inact. b. *p*-Nitranilin.azo]-acetessigester wird äusserst leicht mit orangegelber Farbe von höchst verdünnter, eiskalter Natronlauge aufgenommen. Durch Einleiten von reiner Kohlensäure fällt aus dieser Lösung der unveränderte Azoester wieder aus. Lässt man seine etwas concentrirtere, ätzalkalische Lösung 12 Stunden lang bei etwa 15° stehen, so tritt Verseifung ein; es entsteht ein Dinatriumsalz der Azosäure, wobei gleichzeitig die orange Farbe in ein dunkles Kirschroth übergeht. Die Verseifung des Esters kann man beschleunigen, wenn man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt. Leitet man in die kirschrothe Lösung, wie oben, genügend Kohlensäure, so erhält man eine schwach gelblich gefärbte, klare Lösung des Mononatriumsalzes der Azosäure, aus der endlich durch Essigsäurezusatz die freie Säure in mikrokrySTALLINISCHEN NÄDELCHEN abgeschieden wird. Diese Farbenercheinungen lassen sich überzeugend nur so formuliren:



wobei allerdings zunächst dahingestellt bleiben muss, ob nicht vielleicht an Stelle der Keto- die Enol-Formeln zu setzen sind.

Die intensive Färbung des [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-natriumacetessigsäuren Natriums gegenüber dem nur schwach gefärbten [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäurem Natrium hat durchaus nichts Auffallendes. Sie findet ihr vollkommenes Analogon in dem Verhalten der Azocombinationen des Phenols, des 1-Naphtols, des Resorcins und der meisten Dioxynaphtaline gegen Alkalien und Säuren; denn auch hier sind die Metallverbindungen, wie z. B.



([*b*-Anilin-azo]-1-Naphtolnatrium) stark gefärbte Körper, welche ihre die Färbung bedingenden Ionen verlieren und dabei in schwach oder kaum gefärbte Verbindungen übergehen, wenn man in ihre wässrige Lösung Kohlensäure eintreibt. Da also das Auftreten intensiver Farbe für die letztgenannten Körper bedingt ist durch ein im Componenten sitzendes, labiles, saures Wasserstoffatom, so wird man umgekehrt aus der Thatsache der oben angegebenen Farbenreactionen schliessen müssen, dass eben dieses labile Wasserstoffatom im Acetessigesterrest vorhanden sei, und dass also diejenigen fettaromatischen Azoverbindungen, in denen der Acetessigester als Component fungirt, keine Hydrazone, sondern mit grösster Wahrscheinlichkeit wirkliche Azokörper sind.

Dass die Nitrogruppe der Isodiazoverbindung in keinem directen, durch Atomverschiebung gekennzeichneten Zusammenhange mit den genannten Farbenveränderungen steht, wie das wohl bei den Nitrophenolen und ihren Natriumverbindungen angenommen wird¹⁾, lässt sich ohne Weiteres folgern aus der bekannten Säure- und Alkali-Beständigkeit der technisch im grössten Maassstabe verwertheten Azofarbstoffe des *p*-Nitranilins (*p*-Nitranilinroth, Nitrosaminroth u. s. w.) und aus dem ganz ähnlichen Verhalten der Lösungen der nicht nitrirten [*b*-Anilin-azo]-acetessigsäure (Benzolazoacetessigsäure) gegen Aetzkalkali und Kohlensäure.

[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigester schmilzt bei 122–123° (Kj.). Man krystallisirt ihn am besten aus siedendem 80-procentigem Alkohol um, aus dem er beim Erkalten in langen, verfilzten Krystallhaaren anschiesst.

I. 0.0852 g Sbst.: 0.1621 g CO₂, 0.0384 g H₂O.

II. 0.0988 g Sbst.: 0.1864 g CO₂, 0.0406 g H₂O.

0.1065 g Sbst.: 14.7 cem N (18.4°, 735 mm).

C₁₂H₁₃N₃O₅. Ber. C 51.61, H 4.66, N 15.05.

I. Gef. » 51.87, » 5.00, » 15.38.

II. » » 51.46, » 4.57.

¹⁾ Nietzki, Farbstoffe, 3. Aufl., S. 25.

p-Nitranilin-azo-natriumacetessigsäures Natrium.

3 g [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigester werden in 50 ccm warmem Alkohol gelöst, zuerst 30 ccm Wasser und dann 10 ccm Natronlauge (20-proc.) hinzugegeben. Nach 16-stündigem Stehen ist der grösste Theil des Esters verseift, und aus der nun rothviolett gefärbten Flüssigkeit hat sich das äusserst zersetzliche Dinatriumsalz in rothvioletten, schimmernden Krystallschuppen ausgeschieden, die möglichst schnell abgesaugt und mit schwach ätzalkalisch gemachtem, etwas verdünntem Alkohol mehrere Male ausgewaschen werden. Man trocknet sie über Schwefelsäure im Exsiccator. (Ausbeute 2 g.) Dabei werden die obersten Schichten des Präparates unansehnlich, indem das Dinatriumsalz in das einfache Säuresalz übergeht, während die tiefer liegenden ihr lebhaft violettes Aussehen behalten. Auch beim Lösen in Wasser dissociirt sofort das Natriumatom der Methylengruppe, indem die nun alkalisch reagirende, bräunlich-gelbe Lösung des [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäuren Natriums entsteht. Zusatz einer geringen Menge Aetzalkali macht sie tiefblauroth.

0.2156 g Sbst.: 0.096 g Na_2SO_4 .

0.1380 g Sbst.: 0.0623 g Na_2SO_4 .

0.2251 g Sbst.: 0.1003 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5\text{Na}_2$. Ber. Na 15.05.

Gef. » 14.42, 14.63, 14.43.

Dass die Analysen des Körpers zu wenig Natrium ergaben, darf der angeführten Eigenschaften wegen nicht Wunder nehmen, immerhin beweisen sie unzweideutig, dass in der violetten Verbindung ein Dinatriumsalz vorliegt, da das wasserfreie Mononatriumsalz nur 8.42 pCt. Natrium enthält.

p-Nitranilin-azo-acetessigsäure

wird am besten und reinsten aus dem wie oben hergestellten Dinatriumsalz gewonnen, wenn man es aus viel siedendem Eisessig umkrystallisirt. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich derbe, schwefelgelb gefärbte Krystallnadeln der neuen Säure aus, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Alkohol etc., verhältnissmässig schwer löslich sind und bei 217° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Ihre hellgelb gefärbte Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Zusatz von Kaliumbichromat schmutzig braungelb.

0.0789 g Sbst.: 0.1377 g CO_2 , 0.0257 g H_2O .

I. 0.1236 g Sbst.: 19.1 ccm N (19.2°, 738 mm).

II. 0.1090 g Sbst.: 16.5 ccm N (19.8°, 738 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5$. Ber. C 47.81, H 3.59, N 16.73.

Gef. » 47.59, » 3.62, » 17.14, 16.82.

p-Nitranilin-azo-acetessigsäureamid.

Löst man 1 Theil (nact. b. *p*-Nitranilin-azo)-acetessigester in möglichst wenig siedendem Alkohol und fügt die zwanzigfache Menge concentrirter, wässriger Ammoniakflüssigkeit hinzu, so scheidet sich nach längerem Stehen das Säureamid in gelben, haarfeinen Nadelchen aus, die abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet, ungemein elektrisch sind. Die Verbindung wird am besten aus viel unverdünntem Alkohol, in welchem sie nicht gerade leicht löslich ist, oder aus siedendem Eisessig unkrystallisirt. Schmp. 225–226°. Durch den Eintritt des Amids an Stelle der O. C₂H₅-Gruppe ist die saure Natur des Methylenwasserstoffatoms beträchtlich abgeschwächt, da das Amid nur noch langsam und schwierig von kalter, stark verdünnter Natronlauge aufgenommen wird. Kocht man es aber mit der alkalischen Flüssigkeit kurze Zeit, so löst es sich reichlicher und krystallisirt beim Erkalten nach und nach wieder unverändert aus. Den in Lösung befindlichen Rest kann man durch Kohlensäure ausfällen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Säureamid reingelb, Dichromatzusatz ändert die Farbe nur unwesentlich nach zeltgrün hin.

0.1405 g Sbst.: 27.2 ccm N (14°, 733 mm).

C₁₀H₁₀N₄O₄. Ber. N 22.4. Gef. N 21.95.

0.0998 g Sbst.: 0.1743 g CO₂, 0.0370 g H₂O.

Ber. C 48.0, H 4.0.

Gef. » 47.7, » 4.12.

p-Nitranilin-azo-acetessigsäuremonomethylamid.

Man löst 1 Theil *p*-Nitranilin-azo-acetessigester in der 20-fachen Menge siedendem Alkohol und fügt 3 Theile 30-proc. Methylaminlösung hinzu. Nach kurzer Zeit krystallisirt das entsprechende Methylamid aus. Man filtrirt ab, wäscht mit wenig verdünntem Alkohol nach und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol, dem man einige Tropfen Eisessig zufügt, um. Es scheidet sich beim Erkalten in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 189° ab, und ist im Grossen und Ganzen in seinen Eigenschaften dem *p*-Nitranilin-azo-acetessigsäureamid ähnlich. Es löst sich in kalter, besser in heisser, verdünnter Natronlauge mit orangerother Farbe auf, ohne dass Abspaltung von Methylamin eintritt; denn wenn man in die Lösung Kohlensäure einleitet, so scheidet sich unter Entfärbung das unveränderte Methylamid ab, und aus dem Filtrat lässt sich durch Essigsäure nichts mehr ausfällen. Das Auftreten von Farbe beim Zusatz von Aetzalkalien weist immer wieder unzweideutig auf die Anwesenheit eines sauren Wasserstoffatoms hin, das aller Analogie nach im »Componenten« zu suchen ist. *p*-Nitranilin-azo-acetessigsäuremonomethylamid ist nicht besonders leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln, am besten in

heissem Eisessig, aus dem es beim Erkalten in feinen, gelben Nadeln sich abscheidet. Durch stundenlanges Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es nicht verändert. Löst man es dagegen in Alkohol, setzt Phenylhydrazin und Essigsäure im Ueberschuss hinzu und erhitzt am Rückflusskühler zwei Stunden lang zum Sieden, so wird Methylamin abgespalten, und es entsteht das bei 198—199° schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon.

0.0687 g Sbst.: 0.1272 g CO₂, 0.0234 g H₂O.

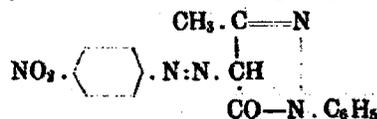
C₁₁H₁₃N₃O₂. Ber. C 50.57, H 3.44.

Gef. » 50.49, » 3.78.

p-Nitranilin-azo-acetessigesterphenylhydrazon

konnte in analysenreinem Zustande nicht erhalten werden, da es unter Alkoholabspaltung überaus leicht in das weiter unten beschriebene Pyrazolon übergeht. Mit ihm gemengt entsteht es, wenn man die alkoholische Lösung des [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigesters mit der alkoholischen Lösung der berechneten Menge Phenylhydrazin ohne weiteren Zusatz eines Condensationsmittels mischt und 48 Stunden in der Kälte stehen lässt. Eine vollständige Trennung der sich langsam ausscheidenden Substanzen liess sich nicht bewerkstelligen, da schon beim Trocknen an der Luft das röthlich-gelb gefärbte Hydrazon zum Theil in 1-Phenyl-3-methyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon übergeht.

1-Phenyl-3-methyl-4 [*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon.



Fügt man zur siedenden, alkoholisch-essigsäuren Lösung des [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigesters, oder zur eisessigsäuren der entsprechenden Acetessigsäure oder der anfangs (Seite 3123) erwähnten, dunkelgefärbten, letzten Producte der Einwirkung von *p*-Nitroisodiazobenzol auf Acetessigester etwas mehr, als die berechnete Menge Phenylhydrazin, so färbt sich die Flüssigkeit schnell orangeroth und nach kurzer Zeit krystallisirt das genannte Pyrazolon in derben, bläulich schimmernden Nadeln vom Schmp. 199.5° aus. Es ist nicht besonders leicht löslich in Alkohol und Aether, gut dagegen in heissem Eisessig, Benzol und Chloroform und kann aus den beiden letzteren Lösungsmitteln durch Ligroin wieder krystallinisch abgeschieden werden. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit röthlich-gelber Farbe auf. Bichromatzusatz färbt die Lösung charakterlos gelblichbraun. Da es ausserdem in kalter, besser allerdings in warmer, selbst sehr stark verdünnter Natronlauge löslich ist und

aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt werden kann, und da es sich durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht spalten lässt, so darf man folgern, dass im Pyrazolonring der Wasserstoff der Methylengruppe erhalten ist, dass also die Ketoformel des ihm zu Grunde liegenden [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigesters zu Recht besteht, und dass das 1-Phenyl-3-methyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon keine Hydrazon-, sondern die Azo-Verbindung ist.

0.1565 g Sbst.: 0.3400 g CO₂, 0.0595 g H₂O.

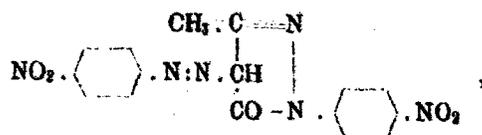
0.1500 g Sbst.: 28.2 ccm N (17°, 745 mm).

C₁₆H₁₃N₅O₃. Ber. C 59.44, H 4.02, N 21.65.

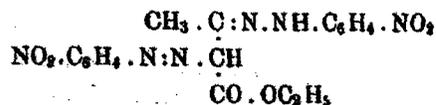
Gef. » 59.30, » 4.21, » 21.47.

Während die Eigenschaften der vorstehend beschriebenen Verbindungen mit der Azoformel der Acetessigestercombination des *p*-Nitranilins im bestem Einklang stehen, lässt sich das Folgende mit ihr nur bedingungsweise vereinbaren.

Kocht man [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigester mit Salzsäure, so bildet sich ein Körper von folgender Zusammensetzung:



d. h. 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon. Da es aber nur entstanden sein kann durch Condensation von *p*-Nitrophenylhydrazin mit [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigester unter Bildung des Zwischenproductes,



so folgt, dass der [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigester durch Kochen mit verdünnter Säure in das Acetylgyoxylsäureester-*p*-nitrophenylhydrazon:



übergehen muss. Dasselbe spaltet dann *p*-Nitrophenylhydrazin ab, welches sich mit noch unverändertem [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigester, bzw. mit [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure unter Alkohol- bzw. Wasser-Austritt zu dem oben genannten Pyrazolon vereinigt. Da dieses aber wiederum gegen Kochen mit verdünnter Säure äusserst beständig ist, so kommt ihm die Azoformel zu, denn ein Hydrazon müsste unter solchen Bedingungen in seine Componenten gespalten werden.

1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[inact. *b. p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon wird gewonnen durch 30-stündiges Kochen von [inact. *b. p*-Nitranilin-azo]-acetessigester mit der 25-fachen Menge 10-procentiger Salzsäure am Rückflusskühler, wobei sich zunächst eine teigig-krystallinische Masse bildet, die langsam in einen gelbrothen Krystallbrei übergeht, der zum Theil aus der [inact. *b. p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure, zum Theil aus dem Pyrazolon besteht. Man lässt absaugen und kocht den Rückstand zunächst mit 80-procentigem Alkohol aus. In Lösung gehen ganz geringe Mengen des unveränderten Esters, den man nach dem Ausfällen mit Wasser an der Orangefarbe seiner ätzalkalischen Lösung erkennt. Der mit Alkohol gewaschene Rückstand wird mit der 10-fachen Menge Eisessig einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Es geht [inact. *b. p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure in Lösung, während das 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[inact. *b. p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon darin fast unlöslich ist. Man filtrirt es heiss ab, wäscht mit siedendem Eisessig, dann mit Alkohol mehrere Male nach und trocknet den Rückstand bei 100°.

Fällt man das Filtrat mit Wasser und krystallisirt die abgeschiedene Substanz einige Male aus siedendem Eisessig um, so erhält man etwa 20 pCt. reine [inact. *b. p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure.

Auf bequemere Weise gelangt man zu dem obigen, zwei Nitrogruppen enthaltendem Pyrazolonderivat, wenn man das 1-Phenyl-3-methyl-4-[inact. *b. p*-Nitroanilin-azo]-5-pyrazolon nitriert, wodurch zu gleicher Zeit bewiesen wird, dass die eintretende Nitrogruppe in die *p*-Stellung des am Pyrazolonkern sitzenden Phenylrestes tritt, da der ersten Bildungsweise zu Folge ein Zweifel über die Stellung der Nitrogruppe nicht herrschen kann.

Man übergiesst 2 g des Mononitrokörpers mit 30 ccm concentrirter Salpetersäure, wobei zunächst eine salzartige, grobkrySTALLINISCHE Verbindung entsteht, die durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden kann. Erhitzt man vorsichtig auf 55°, so tritt schnell Nitrirung ein, wobei die braunrothe Masse rein gelb und durch ausgeschiedene haarfeine Kryställchen so steif wird, dass sie nur schwer bewegt werden kann. Man erhält sie einige Zeit auf dieser Temperatur bezw. so lange, bis eine weitere Farbenveränderung nicht mehr bemerkbar ist, filtrirt sofort ab und wäscht mit Alkohol so lange nach, bis alle Säure entfernt ist.

Während der Mononitrokörper von verschiedenen Flüssigkeiten leicht aufgenommen wird, ist der Dinitrokörper in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Nitrobenzol — aus dem er am besten umkrystallisirt wird — so gut wie unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt über 280°. Er verpufft beim schnellen Erhitzen auf dem

Platinblech; von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe gelöst.

0.1024 g Sbst.: 20.6 ccm N (17.8°, 738 mm).

0.0934 g Sbst.: 18.9 ccm N (16.4°, 740 mm).

$C_{18}H_{17}N_5O_5$. Ber. C 52.02, H 3.40, N 22.86.

(Mol.-Gew. 365.) Gef. » 52.18, » 3.36, » 22.58, 22.93.

Ich bin damit beschäftigt, das Verhalten anderer Isodiazverbindungen gegen geeignete combinationsfähige Körper der aliphatischen Reihe zu untersuchen.

522. A. Andreocci und P. Bertolo: Ueber zwei neue Desmotroposantonine.

(Eingegangen am 26. November.)

In Folge der Studien des Einen von uns über die Santonin-Gruppe¹⁾ haben wir es als interessant erachtet, die Untersuchung der Einwirkung von Säuren auf das Santonin wieder aufzunehmen, in der Hoffnung, eines der von der Theorie vorausgesehenen Stereoisomeren der beiden schon bekannten Desmotroposantonine zu erhalten.

In erster Linie haben wir den Einfluss festgestellt, welchen die Salpeter-, Schwefel- und Orthophosphor-Säure auf das Drehungsvermögen des Santonins ausüben, und haben gefunden, dass dieselben gleich der Salzsäure und Bromwasserstoffsäure das Drehungsvermögen vermehren.

Das spezifische Drehungsvermögen des Santonins ist nämlich:

in HNO_3 (d. 1.33): $[\alpha]_D^{20^\circ} = -246^\circ$;

» H_2SO_4 (d. 1.82): $[\alpha]_D^{27^\circ} = -409^\circ$;

» H_2SO_4 (d. 1.68): $[\alpha]_D^{27^\circ} = -361^\circ$;

» H_3PO_4 (d. 1.697): $[\alpha]_D^{27^\circ} = -325^\circ$.

Links-Desmotroposantonin, $C_{15}H_{18}O_3$, seine Verwandlung in Rechts-Santonigsäure, $C_{15}H_{20}O_3$, und ihre Derivate.

Wir haben das Links-Desmotroposantonin durch Wirkung der mit einem und einem halben Volum Wasser verdünnten Schwefelsäure auf das Santonin erhalten, bei Erwärmung auf 50–60°.

Dieser neue Körper krystallisirt in bei 194° schmelzenden Prismen, die in Aethylalkohol, Essigsäure und in Chloroform löslich sind. In absolutem Alkohol hat er eine spezifische Drehung von

¹⁾ A. Andreocci, Gazzetta chimica italiana, 1893, Vol. II, p. 468. — 1895, Vol. I, p. 452. — Atti R. Accademia dei Lincei, Memorie della Classe di Scienze fisiche ecc. Anno CCXCII (1895), Serie 5^a, Vol. II.

$[\alpha]_D^{25} = -139^\circ$. Die Elementaranalyse führt zur Formel $C_{15}H_{13}O_3$. Dieser Körper hat die Eigenschaften der Phenole und Lactone, doch giebt er keine Reactionen der Ketone. — Mit Essigsäure und Zinkstaub reducirt, geht er quantitativ in die Rechts-Santonigsäure über. Mit Kalihydrat bei 210° behandelt, liefert er einen anderen Körper, den wir später studiren werden. Durch die Einwirkung von Aethyljodid und Natriumäthylat entsteht ein Aethylderivat, welches bei 82° schmilzt. Es krystallisirt in grossen Prismen, welche sehr leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ausser in Petroleumäther, löslich sind. Es hat eine specifische Drehung von $[\alpha]_D^{19} = -129.3^\circ$ und zugleich den Charakter eines Phenoläthers und eines Lactons. Durch Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub entsteht quantitativ rechtsdrehende Aethylsantonigsäure, $C_{15}H_{19}O_7 \cdot OC_2H_5$.

Durch Einwirkung eines Ueberschusses von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat auf Linksdesmotroposantonin entsteht ein Acetylderivat, $C_{15}H_{17}O_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, welches in Nadeln krystallisirt, die bei 154° schmelzen. Es ist in Aethylalkohol und in Essigsäure löslich und hat in absolutem Alkohol eine specifische Drehung von $[\alpha]_D^{27} = -122.9^\circ$. Die Elementaranalyse führt zur Formel $C_{17}H_{20}O_4$. Zerlegt man die Acetylverbindungen mit Kalihydrat in wässriger Lösung, so wird das Links-Desmotroposantonin wieder erzeugt.

Das Links-Desmotroposantonin besitzt die grösste Analogie mit den andern beiden, schon bekannten, rechtsdrehenden Desmotroposantoninen und besonders mit dem Isodesmotroposantonin, das bei 189° schmilzt und durch Reduction zur linkssantonigen Säure führt; doch können wir nicht versichern, dass dasselbe wirklich die enantiomorphe Form dieser letzteren sei, obwohl bei Beiden enantiomorphe Links- und Rechts-Santonigsäuren daraus gebildet werden; wir haben nämlich eine kleine Differenz in einigen physikalischen Merkmalen beobachtet. Es besteht dagegen die grösste Aehnlichkeit zwischen ihren Aethylderivaten und auch den Acetylderivaten, abgesehen von der Richtung des Drehungsvermögens. Durch ihre Vereinigung wird thatsächlich das entsprechende Racem-Derivat erzeugt, welches sich von den activen Componenten im Schmelzpunkt, dem krystallinischen Aussehen und der verminderten Löslichkeit unterscheidet.

Racemisches Desmotroposantonin, seine Umwandlung in racemische Santonigsäure und seine Derivate.

Wir haben dieses weitere, neue Desmotroposantonin gerade durch die Hydrolyse des racemischen Acetyl-desmotroposantonins mittels Kalihydrat erhalten. Das Product schmilzt bei 198° und ist in Aethylalkohol, Essigsäure und in Chloroform löslich.

Reducirt man es mit Zink und Essigsäure, so entsteht quantitativ racemische santonige Säure. Sein Aethylderivat schmilzt bei 106° und sein Acetylderivat bei 145° .

Die zwei Desmotroposantonine haben Wichtigkeit für die Stereoisomerie der Phenolformen des Santonins und auch für die Stereoisomerie der santonigen Säuren, welche mit jenen Phenolformen correspondiren. Heute ist für eine jede der vier santonigen Säuren wirklich das correspondirende Desmotroposantonin bekannt.

Catania. Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università.

523. Wilhelm Wislicenus:

Ueber die Benzylbrenztraubensäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Kinegegangen am 30. November.)

Die Benzylbrenztraubensäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$, ist von Fittig¹⁾ beim Kochen der Phenylloxycrotonsäure mit fünfprocentiger Natronlauge erhalten worden. Ohne Kenntniss von dieser Arbeit haben Münzesheimer und ich²⁾ dieselbe Säure durch die »Ketonspaltung« des Benzyloxalalessigesters (Oxalhydrozimmtsäureesters) dargestellt, indem wir diesen Ester mit verdünnter Schwefelsäure kochten.

Da nun Fittig's und unsere Angaben über die Eigenschaften der Säure nicht völlig übereinzustimmen scheinen, so hielt ich eine Neuuntersuchung für nothwendig, über welche im Folgenden berichtet werden soll. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die verschiedenen Beobachtungsergebnisse der Hauptsache nach auf eine etwas verschiedene Behandlung der sehr empfindlichen Säure zurückzuführen sind, die sich nur im Dunkeln ohne Zersetzung von ihrem Krystallwassergehalt befreien lässt.

An einer Identität der Säuren aus Phenylloxycrotonsäure und aus Benzyloxalalessigester lässt sich schon beim Anblick der sehr charakteristischen blättrigen Krystalle nicht zweifeln, die man bei langsamer Krystallisation aus warmem Wasser bekommt³⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 299, 28.

²⁾ Diese Berichte 81, 555. Bei der Niederschrift unserer Mittheilung war uns die kurz vorher erschienene Fittig'sche Abhandlung noch unbekannt, sodass ein Hinweis auf diese unterblieben ist.

³⁾ Durch Uebersendung eines Präparates seiner Säure hat mir Hr. Fittig den Vergleich der Säuren verschiedener Herkunft ermöglicht, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Die Darstellung der Benzylbrenztraubensäure aus Benzyloxalessigester, die bisher nicht genau beschrieben worden ist, geschieht am besten in folgender Weise: Benzyloxalessigester wird mit der sechsfachen Menge etwa doppelt normaler Schwefelsäure einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten findet man am Boden des Gefäßes ein schweres, in Wasser fast unlösliches Oel, das beim Abkühlen mit Eis theilweise erstarrt. Die von den festen Bestandtheilen abgesaugten Oele werden nochmals in derselben Weise mit Schwefelsäure behandelt und erstarren dann beim Abkühlen fast vollständig. Die so erhaltene Rohsäure wird in gepulvertem Zustande allmählich und unter stetem Schütteln in eine reichliche Menge auf 50° erwärmten Wassers eingetragen unter möglicher Vermeidung der Abscheidung geschmolzener Substanz. Es ist auf diese Weise leichter, eine concentrirte Lösung zu erhalten, die dann beim Stehen die Säure in den erwähnten charakteristischen Krystallen abscheidet.

Eigenschaften der Benzylbrenztraubensäure.

Den Schmelzpunkt der möglichst reinen, lufttrocknen Säure fand ich zwischen 46–48° an einem auf seine Richtigkeit geprüften Thermometer. Doch erfolgt das Schmelzen nie ganz scharf und wird von dem Verfahren bei der Beobachtung, namentlich von der Schnelligkeit des Ansteigens der Temperatur, etwas beeinflusst. Eine Differenz von einigen Graden in den Angaben verschiedener Beobachter¹⁾ hat daher nichts Auffälliges.

Nach unserer Abhandlung giebt die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine violette Farbreaktion. In der That zeigten auch die neu dargestellten Präparate dieses Verhalten, während die mir von Fittig übersandte Probe lediglich eine schwach bräunliche Färbung beim Zusatz von Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung annahm. Ich habe nun gefunden, dass die Eisenfärbung der aus Benzyloxalessigester dargestellten Säure von einer kleinen Verunreinigung (wahrscheinlich freier Benzyloxalessigsäure oder deren Halbester) herrührt. Durch wiederholtes Kochen der Säure mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich ein von Eisenchloridreaction ganz freies Präparat erzielen, welches den oben angegebenen Schmelzpunkt besitzt. Die Benzylbrenztraubensäure zeigt also an sich keine Eisenchloridreaction.

Zusammensetzung und Krystallwassergehalt der Benzylbrenztraubensäure. In unserer Abhandlung findet sich eine von Hrn. Münzesheimer angeführte Analyse der Benzylbrenztraubensäure, welche auf die Formel $C_{10}H_{10}O_3$ stimmt. Das dazu verwendete Prä-

¹⁾ Fittig fand 46°, Münzesheimer früher 48–50°.

parat war im Vacuumexsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknet worden. Dieses Ergebnis scheint in Widerspruch zu stehen mit Fittig's Befund. Nach ihm ist im Vacuum kein constantes Gewicht zu erzielen, indem die Säure gelblich und klebrig und dadurch zur Analyse ungeeignet wird. »Augenscheinlich« — sagt Fittig — »enthält die krystallisirte Säure Wasser, welches im Exsiccator fortgeht, und mit dem Entweichen dieses Wassers verliert sie ihre Beständigkeit.« Da somit eine directe Bestimmung des Krystallwassergehaltes unmöglich war, hat er nur die lufttrockne Säure analysirt und die Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{10}O_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ entsprechend gefunden. Es ist mir nun gelungen, den Grund der Verschiedenheit in den beiderseitigen Angaben, die beide auf richtigen Beobachtungen beruhen, aufzufinden. Die lufttrockne, krystallwasserhaltige Säure lässt sich im Vacuum ohne Zersetzung bis zu constantem Gewichte trocknen, wenn man den Exsiccator stets im Dunkeln hält, was bei der Münzseimer'schen Analyse ohne bestimmte Absicht wohl geschehen ist. So gelang es auch, den von Fittig aus der Analyse der lufttrocknen Substanz errechneten Krystallwassergehalt von $1\frac{1}{2}$ Molekülen durch directe Bestimmung in der üblichen Weise zu bestätigen. Im Lichte dagegen treten die von Fittig beschriebenen Erscheinungen ein. Bei intensiver Beleuchtung, namentlich im directen Sonnenlicht, zerfliesst die Säure im Exsiccator schliesslich zu einem Oel und nimmt dann fortwährend, wenn auch langsam, an Gewicht ab¹⁾, vermuthlich durch einfache Verdunstung, denn sie ändert dabei ihre Zusammensetzung kaum und erstarrt wieder zu den blättrigen Krystallen, wenn man sie in eine feuchte Atmosphäre bringt. Das Entweichen des Krystallwassers im dunkeln Vacuum-Schwefelsäure-Exsiccator erfordert bis zum Eintritt constanten Gewichtes meist mehrere Tage Zeit. Dabei ändert sich am äussern Ansehen der Substanz nicht viel, der Schmelzpunkt sinkt nach meiner Beobachtung manchmal um ein bis einige Grade. Die wasserfreie Säure ist sehr hygroskopisch und nahm schon bei dem Versuch des Abwägens zur Analyse merklich an Gewicht zu, sodass diese Operation in geschlossenen Wägeröhrchen ausgeführt wurde.

Krystallwasserbestimmung:

0.3754 g Sbst.: 0.0494 g Krystallwasser.

0.2142 g Sbst.: 0.0284 g Krystallwasser.

0.2287 g Sbst.: 0.0304 g Krystallwasser.

$C_{10}H_{10}O_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Ber. H_2O 13.17.

Gef. » 13.43, 13.26, 13.30.

¹⁾ Dieses Verhalten hat auch Fittig nach brieflicher Mittheilung an einem ihm von mir übersandten Präparate beobachtet, sodass hierin völlige Uebereinstimmung besteht.

Verbrennung der wasserfreien Säure.

0.1891 g Sbst.: 0.4640 g CO_2 , 0.0984 g H_2O .0.1810 g Sbst.: 0.4467 g CO_2 , 0.0901 g H_2O . $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 67.41, H 5.62.

Gef. » 66.92, 67.31, » 5.50, 5.54.

Die zweite Verbrennung ist mit einem im Sonnenlichte zerflossenen Präparate ausgeführt worden.

Zum Schlusse spreche ich Hrn. Albert Veit meinen Dank für seine Unterstützung bei diesen Versuchen aus.

524. L. Vanino: Ueber die Einwirkung alkalischer Formaldehydlösung auf die Halogenverbindungen des Silbers und auf Silberrhodanid.

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

(Eingegangen am 2. December; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die in einer früheren Mittheilung ¹⁾ angedeutete Reaction der Anwendung alkalischer Formaldehydlösung zur Abscheidung des Silbers aus Chlor-, Brom- und Jod-Silber habe ich inzwischen auf ihre quantitative Anwendung geprüft, und theile im Nachstehenden die Resultate meiner Untersuchungen mit. Ueberraschend prompt wirkt bekanntlich Formaldehyd bei Gegenwart von starken Basen oder alkalisch reagirenden Salzen, wie Soda, Pottasche u. s. w., auf lösliche Gold-, Silber- und Kupfer-Salze. Nicht minder leicht wird unlösliches Chlorsilber von alkalischem Formalin angegriffen, langsam dagegen Brom- und Jod-Silber. Die Ausführung der Reaction ist einfach. Die Abscheidung des Silbers aus Chlorsilber z. B. geschieht durch Versetzen einer abgewogenen Menge des Letzteren mit concentrirter Aetznatron- oder Aetzkali-Lösung und durch nachherigen Zusatz von Formaldehyd. Die Reaction vollzieht sich in wenigen Minuten, das Silber scheidet sich in schwammiger Form ab und kann mit Leichtigkeit von anhaftendem Alkali durch Waschen mit Wasser und Alkohol befreit werden. Selbstverständlich muss diese Reaction wie alle Fällungen, die durch starke Laugen bewerkstelligt oder eingeleitet werden, in einer Porzellanschale, nicht in einem Becherglas vorgenommen werden. Bei Anwendung von Soda bezw. Pottasche ist ein schwaches Anwärmen rathsam, bei Bromsilber gelingt die Reaction bei verdünnten Lösungen nur in der

¹⁾ Diese Berichte 31, 1763.

Wärme, bei Jodsilber, welches eine noch geringere Neigung besitzt, Silber abzugeben als das Bromsilber, ist Kochen unerlässlich.

Die im Folgenden angegebenen Zahlen sind meine analytischen Belege.

I. Chlorsilber (nicht geschmolzen.)
(Mit Natronlauge und Formaldehyd.)

Angew. 0.6327 g AgCl = 0.4762 g Ag = 75.27 pCt.
Gef. 0.4769 » » = 75.37 »
Angew. 0.5415 » » = 0.4075 » » = 75.27 »
Gef. 0.4085 » » = 75.45 »

(In der Kälte ausgeführt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, im Tiegel geglüht.)

II. Chlorsilber mit Calciumhydroxyd und Formaldehyd.

Angew. 0.7082 g AgCl = 0.5331 g Ag = 75.27 pCt.
Gef. 0.5319 » » = 75.10 »

(Wird in der Kälte rasch und vollständig reducirt, das überschüssige Calciumhydroxyd kann mit Essigsäure leicht entfernt werden.)

III. Chlorsilber mit Pottasche und Formaldehyd.

Angew. 0.7082 g AgCl = 0.5331 g Ag = 75.27 pCt.
Gef. 0.5329 » » = 75.24 »

IV. Chlorsilber mit Soda und Formaldehyd.

Angew. 0.7082 g AgCl = 0.5331 g Ag = 75.27 pCt.
Gef. 0.5326 » » = 75.20 »
» 0.5324 » » = 75.17 »

Das Chlorsilber wurde mit der Sodälösung schwach erwärmt.

V. Geschmolzenes Chlorsilber.

(Mit Natronlauge.)

Angew. 0.7082 g AgCl = 0.5331 g Ag = 75.27 pCt.
Gef. 0.5328 » » = 75.23 »

VI. Geschmolzenes Chlorsilber.

(Mit Pottasche.)

Angew. 0.9165 g AgCl = 0.6898 g Ag = 75.27 pCt.
Gef. 0.6905 » » = 75.34 »

Bei Anwendung von Pottasche musste das Chlorsilber in gepulverter Form vorliegen und dasselbe mit der Pottaschelösung unter Zusatz von Formaldehyd gekocht werden.

Bromsilber.

Mit Natronlauge.

Angew. 0.92804 g AgBr = 0.5331 g Ag = 57.44 pCt.
Gef. 0.5328 » » = 57.36 »

Die Reaction gelingt bei verdünnten Lösungen nur in der Wärme, bei concentrirten Lösungen lässt sich dieselbe auch in der Kälte zur Ausführung bringen.

Jodsilber.

Mit Natronlauge.

Angew. 1.5007 g AgJ = 0.6898 g Ag = 45.97 pCt.

Gef. 0.6885 » » = 45.88 »

In der Kälte bleibt das Jodsilber unverändert, erst bei wiederholtem Kochen und erneutem Zusatz von Formaldehyd verläuft die Reaction quantitativ.

II. Bestimmung des Silbers im Rhodansilber.

Ist das Silber an Rhodanwasserstoffsäure gebunden, so kann man sich zur Abscheidung desselben in gleicher Weise einer alkalischen Formalinlösung bedienen, indem man ebenfalls eine abgewogene Menge mit viel Natronlauge und Formaldehyd versetzt. Die Reduction erfolgt in kurzer Zeit. Ein Erwärmen ist nicht nöthig.

0.2142 g Rhodansilber ergaben 0.1388 g Silber statt 0.1392 g.

0.2940 » » » 0.1914 » » » 0.1911 »

Diese Methode lässt sich zur directen Verarbeitung der bei der Volhard'schen Silberprobe entfallenden Rückstände, welche im Wesentlichen aus Rhodansilber und geringen Mengen von Eisenrhodanid bestehen, verwenden. Schucht wendet zu diesem Zwecke den galvanischen Strom an, indem er das Salz in einer geräumigen Platinschale mit Schwefelsäure versetzt und als positive Elektrode ein engmaschiges Platindrahtnetz benutzt. Nach seiner Angabe fällt zunächst etwas Schwefelsilber nieder, welches aber bei weiterer Einwirkung des Stromes bald reducirt wird. Diese Art von Gewinnung lässt sich meiner Ansicht nach nur dann anwenden, wenn das Silberrhodanid frei von Eisen ist, da sonst das Silber bei der elektrolytischen Abscheidung durch das Eisen verunreinigt wird. Dieser Anforderung entsprechen genannte Rückstände nicht, da dieselben doch meist von den Bestimmungen des Silbers durch Schwefelecyanammonium herrühren, bei welcher Methode Eisenrhodanid, wenn auch in geringer Menge, vorhanden ist.

S. v. Jüptner¹⁾ hat nach verschiedenen Versuchen zum Verarbeiten genannter Rückstände gefunden, dass man dieselben am besten in Chlorsilber überführt und dieses dann reducirt. Die Umwandlung in Chlorsilber bewirkt er durch Kochen der von der Hauptmasse der Flüssigkeit getrennten Rückstände mit dem drei- bis fünffachen Volumen Salzsäure und tropfenweises Zufügen von Salpetersäure, bis die anfänglich durch Eisenrhodanid roth gefärbte Flüssigkeit grün wird.

Knies²⁾ arbeitet im Grossen und Ganzen nach demselben Princip. Zur Reduction des Chlorsilbers empfiehlt v. Jüptner am

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 20, 270.

²⁾ Dieselbe Zeitschrift.

meisten den elektrolytischen Weg. Zweifelsohne gestaltet sich die directe Verarbeitung der Silberrückstände nach meiner Methode weit einfacher. Dasselbe beruht auf dem Principe, dass Natronlauge aus Eisenrhodanid bei Gegenwart von Formaldehyd in der Kälte kein Eisen ausscheidet, während Silber quantitativ ausgefällt wird.

Zwecks der Verarbeitung zerreibt man das Silberrhodanid, da grössere Stücke schwer angegriffen werden, versetzt mit Formaldehyd und Natronlauge, lässt einige Zeit stehen, filtrirt das erhaltene Silber ab, wäscht bis zur neutralen Reaction aus und trocknet es. Ein auf diese Weise verarbeitetes Silberrhodanid vom Gewichte 0.1599 g mit etwas Eisenrhodanid versetzt, ergab 0.104 g Silber statt 0.1039 g. Das Filtrat enthielt die gesammte Menge des Eisens, das Silber war vollkommen eisenfrei. Noch bemerken möchte ich, dass Kupferrhodanür mit Kalilauge und Formaldehyd versetzt, Cuprohydroxyd abscheidet, welches sich in auffallender Weise gegen einen erneuten Zusatz von Formaldehyd beständig zeigt. Ueber die Einwirkung alkalischer Formalinlösung auf Kupfersalze werde ich später eingehend berichten und bitte die Herren Fachgenossen, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

525. O. F. Wiede: Ueber weitere Salze der Ueberchromsäure.

(Eingeg. am 6. December; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Im Verlaufe der in diesen Heften an früherer Stelle¹⁾ mitgetheilten Untersuchungen über Verbindungen der Ueberchromsäure hatte sich gezeigt, dass es vorwiegend Basen des Stickstoffes, wie Pyridin, Anilin und Ammonium, sind, welche schön krystallisirte und verhältnissmässig beständige Verbindungen mit Ueberchromsäure einzugehen im Stande sind, während die Salze derselben mit fixen Alkalien, wie das Kaliumsalz, eine sehr viel grössere Zersetzlichkeit hatten erkennen lassen. Es war deshalb zu erwarten, dass noch weitere Stickstoffsalze der Ueberchromsäure existenzfähig seien, die zur genaueren Charakterisirung der Ueberchromsäure dienen konnten. Diese Annahme hat sich bestätigt und konnten diesmal Salze von Tetramethylammonium, von Trimethylamin, Chinolin und Piperidin hergestellt werden. Das Trimethylammoniumsalz ist nicht analysirt worden; alle anderen dagegen stimmen in ihrer Zusammensetzung mit dem früher beschriebenen Pyridin- und Anilin-Salz überein und ergaben die Formeln $\text{CrO}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_4$, $\text{CrO}_3 \cdot \text{H} \cdot \text{NHC}_5\text{H}_9$ und $\text{CrO}_3 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{N}$.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2178 und 31, 516.

Obwohl von vornherein zu erwarten war, dass das Tetramethylammoniumsalz analog dem früher beschriebenen Ammonium- und Kaliumsalz, $\text{NH}_4\text{CrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{KCrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$, zusammengesetzt sei, also mit einem Molekül Wasserstoffsuptoxyd zusammen krystallisiren würde, da sich Tetraalkylammoniumbasen auch sonst wie Ammonium- und Kalium-Hydroxyd verhalten, konnte mit dem vierfach methyilirten Ammoniumsalz und Ueberchromsäure auch bei Anwendung von einer reichlichen Menge Wasserstoffsuperoxyd kein anderes Salz als das erwähnte isolirt werden.

Zur Darstellung desselben verfährt man in folgender Weise:

In ca. $\frac{1}{2}$ L gut gekühlter, ätherischer Ueberchromsäurelösung werden etwa 10 cem einer 10-procentigen, wässrigen Lösung von reinem Tetramethylammoniumhydroxyd eingegossen. Hält man unter Bewegen des Gefäßes die Temperatur der Mischung unter 0° , so beginnt nach einiger Zeit an den Wänden des Kolbens die Abscheidung einer violettbraunen Flüssigkeit, die sich bei weiterer Kühlung in einen dunkelvioletten, krystallinischen Niederschlag verwandelt. Wird der Aether durch Abgiessen entfernt und der feste Körper durch Losthauen des im Gefäß befindlichen Eises auf einen kalt gehaltenen, porösen Thonteller gegossen, so hinterbleibt nach dem Aufsaugen der Flüssigkeit eine ziemlich reichliche Menge eines braunvioletten Krystallpulvers. Die Krystalle sind in Folge theilweiser Lösung meist von undeutlicher Form, doch scheint eine prismatische Ausbildung daran vorherrschend zu sein. Nach 6-stündigem Trocknen der Substanz im Vacuum über Schwefelsäure in der Kälte wurde die Analyse vorgenommen.

Analyse von $\text{CrO}_5\text{N}(\text{CH}_3)_4$.

0.1742 g Sbst.: 0.0640 g Cr_2O_3 .

0.2833 g Sbst.: 0.1050 g Cr_2O_3 .

0.1732 g Sbst.: 11.8 cem N (13° , 722 mm).

0.2198 g Sbst.: 0.1870 g CO_2 ; 0.1201 g H_2O .

$\text{CrO}_5\text{N}(\text{CH}_3)_4$. Ber. Cr 25.2, N 6.8, C 23.3, H 5.83.

Gef. » 25.1, 25.3, » 7.7, » 23.2, » 6.07.

In seinem Verhalten gleicht das neue Salz in fast allen Punkten dem Ammoniumsalz der Ueberchromsäure. In der Kälte ist es bei Ausschluß von Feuchtigkeit einige Tage unzersetzt haltbar. Allmählich tritt aber stiller Zerfall ein, und es hinterbleibt das Bichromat. Beim raschen Erhitzen verzischt der Körper unter Sauerstoffabgabe und verwandelt sich in ein hellgelbes Pulver von Bichromat, das beim weiteren Erhitzen unter Funkensprühen verbrennt. Das Tetramethylammoniumsalz ist löslich nur in Wasser mit braunvioletter Farbe. Dieselbe spielt jedoch im Gegensatz zu der des gelösten Ammoniumsalzes mehr in's Braune. Beim Erwärmen der Flüssigkeit entweicht Sauerstoff, und es entsteht Chromat. Alkalien verhalten sich in gleicher

Weise zersetzend wie Wasser. Gekühltes, concentrirtes Ammoniak jedoch giebt die Tetroxydammoniakverbindung $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$. Säuren, wie verdünnte Schwefelsäure, machen blaues, in Aether lösliches Ueberchromsäureanhydrid frei.

Neutrale Silbernitratlösung erzeugt eine braune Fällung von Silberoxyd, wobei blaues Ueberchromsäureanhydrid in Freiheit gesetzt wird, das bei Gegenwart von Aether in diesen übergeht. In gleicher Weise wie Silbernitrat verhält sich Chlorbaryum, nicht aber die Salze von Alkalien wie Natrium-, Kalium- und Ammonium-Hydroxyd. Der Grund dafür ist leicht ersichtlich. Das überchromsaure Tetramethylammonium geht mit Silbernitrat bezw. Baryumchlorid zunächst eine Wechsellagerung ein, derart, dass sich die stärkere Säure an das stärkere Alkali umlagert. Es entsteht also Tetramethylammoniumchlorid resp. Nitrat und die Salze der Ueberchromsäure mit Baryum- und Silber-Oxyd. Letztere Basen sind anscheinend aber zu schwach, um beständige Salze mit der Ueberchromsäure bilden zu können und zerfallen sofort in die freien Oxyde und Ueberchromsäureanhydrid. Es ist daraus zu schliessen, dass ein Silbersalz und Erdalkalisalze der Ueberchromsäure überhaupt nicht darzustellen sein werden.

In ebenso leichter Weise, wie beim Tetramethylammoniumsalz, gelingt es, mit Trimethylamin und Ueberchromsäure ein Salz herzustellen.

Lässt man ca. 2–3 g reines Trimethylamin vom Sdp. 9° in $\frac{3}{4}$ L ätherischer Ueberchromsäure einfließen, so legt sich augenblicklich ein dichter, schwarzer Niederschlag an die Gefässwände an. Nach Abgiessen des Aethers braucht man den Körper nur auf einen porösen Thonteller zu befördern und erhält so ein leichtes, schwarzes Krystallpulver, das in seinem Verhalten mit dem eben beschriebenen Salz und dem Ammoniumsalz in der Hauptsache übereinstimmt. Beim Versuche aber, das anscheinend sehr reine Präparat zu analysiren, explodirten ca. 15 cg desselben im Platintiegel auf der analytischen Wage. Die Explosion der geringen Menge Substanz verursachte einen betrübenden Knall.

Durch den dabei entstandenen Luftdruck wurde die hintere Wand der Wage, eine 2 mm starke Glasscheibe zerschmettert. Der Tiegel erhielt $\frac{1}{2}$ cm tiefe Beulen und wurde mit solcher Wucht nach unten gestossen, dass in der metallnen Wagschale ein 2 mm tiefer, runder Eindruck von der Grösse des Tiegelbodens entstand. Obwohl zu erwarten ist, dass unter 0° sich auch mit dieser Verbindung noch gefahrlos operiren lässt, ist es auffallend, dass sich gerade das Trimethylammoniumsalz durch eine derartige Explosivkraft auszeichnet, wo das Ammoniumsalz und das Tetramethylammoniumsalz sich nicht nur nicht von selbst entzünden, sondern auch beim Erhitzen in vollkommen

harmloser Weise verpuffen. Für das Ammoniumsalz bietet sich die Erklärung, dass der Sauerstoff des Ueberchromsäuresalzes sich mit dem Stickstoff des Ammoniums zu Stickoxyden vereinigen kann, was auch an dem Auftreten rother Dämpfe beim Verbrennen dieses Salzes zu beobachten ist.

Welche Ursache aber das Tetramethylammoniumsalz im Gegensatz zum Trimethylammoniumsalz unexplosiv macht, ist nicht völlig ersichtlich. Vielleicht hängt das Verhalten der beiden Salze zum Theil mit dem Umstande zusammen, dass Trimethylamin bei Zimmertemperatur bereits ein Gas ist, während das reine Tetramethylammonium in der Kälte einen festen Körper vorstellt.

Zur ferneren Charakterisirung der Ueberchromsäure wurde noch das Chinolin- und das Piperidin-Salz zur Darstellung ausgewählt.

Zum Chinolinsalz gelangt man auf demselben Wege wie früher zum Anilinsalz; die Herstellung der Ueberchromsäurelösung erfolgt ganz wie bei diesem beschrieben wurde. Da hier das vom Aether mitaufgenommene Wasser der neuen Verbindung schädlich ist, wird dasselbe, soweit angängig, durch Ausfrieren entfernt. Fügt man dann zu der ätherischen Flüssigkeit annähernd das gleiche Volumen eiskalten Ligroins, wartet die neuerlich eintretende Abscheidung von Wasser, bezw. Eis ab und giebt alsdann zu $\frac{1}{2}$ L der vom Eise abgossenen Flüssigkeit ca. 2 g reines Chinolin vom Sdp. 240° hinzu, so beginnt sofort die Abscheidung eines blauen Körpers, der an den Wänden rasch ankrystallisirt. Nach einigen Minuten ist die ätherische Flüssigkeit zu entfernen und kann der Rückstand herausgehoben und auf Thon gestrichen werden.

Es bildet dieser dann leichte, lockere Krystallplättchen, die unter dem Mikroskop rhombische Umrisse erkennen lassen. In der Aufsicht zeigt das Salz ein Smalteblau, in der Durchsicht ein leichtes Blauviolett. Die Analyse ergab eine analoge Zusammensetzung wie für das Pyridin-, Anilin- und Tetramethylammonium-Salz.

Analyse von $\text{CrO}_5\text{H} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

0.1268 g Subst.: 0.0382 g Cr_2O_3 .

0.1434 g Subst.: 0.0430 g Cr_2O_3 .

0.1826 g Subst.: 0.2628 g CO_2 , 0.0525 g H_2O .

$\text{CrO}_5\text{NC}_9\text{H}_7$. Ber. Cr 19.9, C 41.2, H 3.05.

Gef. » 20.6, 20.5, » 39.3, » 3.19.

Die Substanz ist nicht lange haltbar, sie musste sofort nach dem Trocknen auf Thon, anscheinend noch etwas feucht, analysirt werden. Von dieser Ursache rühren die Abweichungen der gefundenen Werthe gegenüber den berechneten her.

Das Salz ist löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Acetessigester, unlöslich in Wasser, Tetrachlorkohlen-

stoff, Alkohol und Ligroin. Beim Erhitzen verpufft es unter starker Lichterscheinung und hinterlässt als Rückstand Chromoxyd.

Die Piperidinverbindung der Ueberchromsäure entsteht durch Zusatz von ca. 2 g reinem Piperidin vom Sdp. 106° zu $\frac{1}{2}$ l. der in gewöhnlicher Weise bereiteten Ueberchromsäurelösung. Das nach Verlauf einiger Minuten an den Kolbenwänden sich ansetzende dunkelbraune Oel erstarrt in der Kälte zu einer krystallinischen Masse, die sich wegen ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser schwierig auf Thon bringen lässt. In der Kälte ist das Salz anscheinend ziemlich beständig, beim Erhitzen zerfällt es dagegen mit hellem Knall. Wegen zu geringer Ausbeute an Substanz konnte keine durchgehende Analyse vorgenommen werden.

Analyse von $\text{CrO}_5\text{H} \cdot \text{NHC}_5\text{H}_{10}$.

0.1232 g Sbst.: 0.0432 g Cr_2O_3 .

$\text{CrO}_5\text{NC}_5\text{H}_{10}$. Ber. Cr 23.8. Gef. Cr 23.5.

Das Verhalten des Salzes gleicht bezüglich seiner Löslichkeit und Farbe wieder dem Ammoniumsalz resp. Tetramethylammoniumsalz der Ueberchromsäure. Im auffallenden Lichte sieht es fast schwarz aus, im durchgehenden violett. Es ist löslich anscheinend nur in Wasser, die Lösung ist braunviolett gefärbt.

Aus der leichten Darstellbarkeit der soeben beschriebenen Salze hat sich die ausgesprochene Neigung der Ueberchromsäure, mit Basen des Stickstoffes zu stabilen Verbindungen zusammenzutreten, vom Neuern dargehen. Es ist zu erwarten, dass die Bildung solcher stickstoffhaltiger Verbindungen eine ganz allgemeine ist und dass sie sich voraussichtlich auf alle Arten von substituirten Ammoniaken bezw. Ammoniumbasen erstrecken wird.

München, Privatlaboratorium bei Dr. Bender und Dr. Hobein.

526. W. Staedel: Dichte und Molekulargewicht des Ozons.

(KINGEGANGEN AM 8. DECEMBER.)

Die Beobachtung lehrt, dass ein Ozon-Sauerstoff-Gemisch keine Volumänderung erfährt, wenn es auf Jodkaliumlösung einwirkt. Das Ozonmolekül giebt also einen Theil seiner Sauerstoffatome ab, diese wirken oxydirend und verursachen die Bildung freien Jods, während ein dem ursprünglichen Ozonvolumen gleiches Volumen inactiven Sauerstoffs entsteht. Man kann demnach ein Ozonmolekül ausdrücken durch $\text{O}_3 + n\text{O}$; in diesem Ausdruck bedeuten $n\text{O}$ die oxydirend wirkenden Sauerstoffatome. Der Werth von n bestimmt das Verhältniss der durch Ozon ausscheidbaren Jodmenge

zum Molekulargewichte des Ozons, mit anderen Worten: Ein Molekül Ozon vermag nJ_2 frei zu machen.

Gelänge es, den Werth von n direct experimentell zu bestimmen, so wäre damit auch das Molekulargewicht des Ozons gegeben.

Aus dem Oxydationswerth, Jodkalium gegenüber, und der Dichte eines Ozon-Sauerstoff-Gemenges allein, ohne Kenntniss des Werthes von n , lässt sich aber die Dichte des Ozons nicht berechnen.

In seiner letzten Mittheilung über diesen Gegenstand führt A. Ladenburg¹⁾ zwei Gleichungen auf, aus denen mit Hilfe der Dichte eines Ozon-Sauerstoff-Gemisches und der Menge des durch ein bestimmtes Volumen dieses Gemisches ausgeschiedenen Jods die Dichte des Ozons auf Sauerstoff bezogen gleich 1.456 berechnet wird. Gegen diese Berechnung möchte ich, gestützt auf obige Auseinandersetzung, Einspruch erheben. Die zweite der von Ladenburg aufgeführten Gleichungen ist nicht einwandfrei. Sie hätte nur Gültigkeit, wenn darin der Werth von n berücksichtigt wäre wie folgt:

$$i : \frac{v}{100} D . 0.001429 = 253.06 . n : D . 1.1056 . 28.9,$$

wobei die einzelnen Grössen die in Ladenburg's Mittheilung angegebene Bedeutung haben.

Die Zahl der Unbekannten dieser beiden Gleichungen steigt aber durch Einführung von n auf drei, folglich lassen sich diese Unbekannten hieraus nicht berechnen.

Die ganz willkürliche Annahme, dass $n = 1$, dass also die ausgeschiedene Jodmenge direct proportional sei der verwendeten Ozonmenge und dem doppelten Atongewicht des Jods, aber umgekehrt proportional dem Molekulargewicht des Ozons (dies drückt die zweite Gleichung in Ladenburg's Mittheilung aus), schliesst ein, dass 253.06 Theile Jod 48 Theilen Ozon entsprechen. Damit wird also vorausgesetzt, was bewiesen werden soll.

Vorläufig werden wir uns also noch an die erste Bestimmung des Molekulargewichtes des Ozons durch Soret²⁾ zu halten haben, die ja freilich auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch erheben kann, während die zweite, von Soret ausgeführte, und von diesem als Bestätigung seiner ersten, erklärte Bestimmung³⁾ den gleichen principiellen Fehler einschliesst, der auch in Ladenburg's neuester Berechnung vorkommt. Uebrigens hat Ladenburg selbst auf diesen Fehler Soret's hingewiesen⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2830.

²⁾ Ann. d. Chem. 138, 45.

³⁾ Ann. d. Chem., Suppl. 5, 145.

⁴⁾ l. c., Anmerk.

527. Hermann Pauly: Ueber die Condensation cyclischer
Acetonbasen mit Mercaptanen

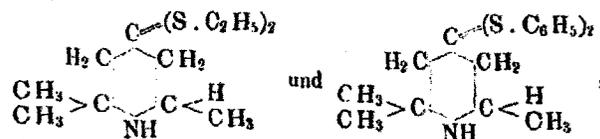
und Ausnahmen von der Regel der Mercaptolbildung.

(Eingegangen am 7. December.)

Vor Kurzem zeigten O. Wallach und W. Borsche¹⁾, dass sich cyclische Ketone ebenso leicht mit Mercaptan vereinigen lassen, wie das einfachste Keton, das Aceton, und dass die entstandenen Mercaptole leicht zu den entsprechenden Sulfonaten oxydirt werden können.

Dieses veranlasste mich, auch cyclische Acetonbasen, das Triacetonamin und das Vinylacetonamin, auf ihre Reactionsfähigkeit Mercaptanen gegenüber zu prüfen. Die Untersuchung lehrte, dass sich zwar beide Basen glatt mit Aethyl- und Phenyl-Mercaptan unter Wasseraustritt condensiren lassen, dass aber die Reaction beim Triacetonamin total anders verläuft, als beim homologen Vinylacetonamin.

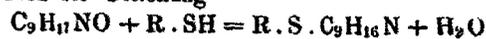
Letzteres bildet nämlich ganz normaler Weise und quantitativ die Mercaptole



das Trimethylpiperidindiäthylmercaptol und das Trimethylpiperidindiphenylmercaptol.

Durch Oxydation mit Permanganat konnte aus Ersterem in mässiger Ausbeute (ca. 30 pCt.) das zugehörige Sulfonal erhalten werden, während letzteres grösstentheils zerstört wurde, und in Folge dessen auf die Gewinnung des Diphenylsulfonals verzichtet werden musste. Bemerkenswerth ist, dass durch die Oxydation des Schwefels zur Sulfongruppe die basischen Eigenschaften des Piperidininges nicht im Geringsten abgeschwächt werden.

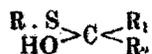
Ein ganz merkwürdiges Verhalten zeigt im Gegensatze zum Vinylacetonamin und zu allen bisherigen Erfahrungen über die Condensation zwischen Mercaptanen und Ketonen mittels alkoholischer Salzsäure das Triacetonamin. Dasselbe verbindet sich nämlich nicht mit zwei Molekülen, sondern nur mit je einem Molekül Mercaptan unter Austritt von Wasser und man erhält mit Aethyl- und Phenyl-Mercaptan nach der Gleichung



die beiden Basen $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NS}$ und $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NS}$.

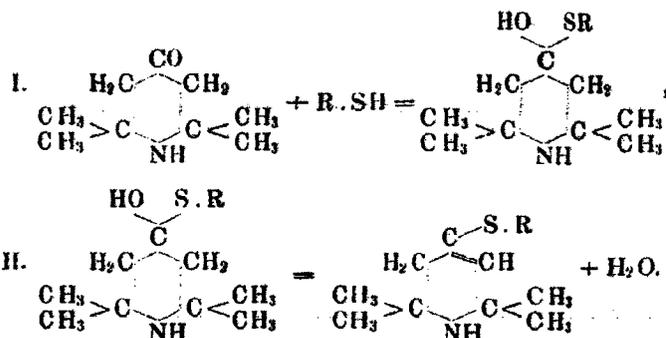
¹⁾ Diese Berichte 31, 338.

Nach Baumann¹⁾ vermögen Brenztraubensäure, Benzoylamoisensäure und Isatin mit je einem Molekül eines Mercaptans additionelle Verbindungen der Form



zu geben.

Nimmt man nun an, dass die Ketone bei der Condensation mit Mercaptanen zuerst mit einem Molekül Mercaptan, in ähnlicher Weise wie die Ketonsäuren, zu sehr unbeständigen Additionsproducten zusammentreten, aus denen dann bei Gegenwart eines zweiten Moleküls Mercaptan unter dem Einfluss der Salzsäure Mercaptole werden, so findet der Process, der sich zwischen Mercaptanen und Triacetonamin abspielt, in folgenden beiden Gleichungen eine ungezwungene Erklärung:



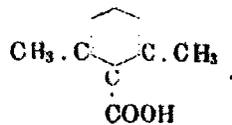
Das hypothetische Zwischenproduct hat sich also im vorliegenden Falle nicht mit einem zweiten Molekül Mercaptan vereinigt, sondern gleich Wasser abgespalten, indem das Hydroxyl mit einem benachbarten Wasserstoff austrat.

Die Basen $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NS}$ und $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NS}$ sind demnach Sulfide und als Triacetoninäthylsulfid und als Triacetoninphenylsulfid anzusprechen.

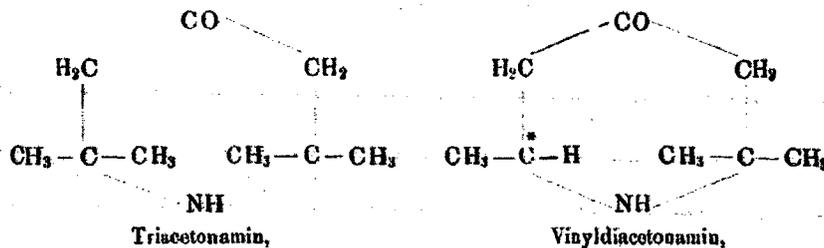
In Folge des Gehaltes an Schwefel und Stickstoff bot der Nachweis der Doppelbindung in den Basen Schwierigkeiten. Kaliumpermanganat eignete sich natürlich garnicht dazu, und an Brom entfärbte das Triacetoninäthylsulfidchlorhydrat doppelt so viel (8) Atome, als es die Theorie unter der Annahme zweimaliger Anlagerung — je einmal an den Schwefel und an die Doppelbindung — voraussehen liess. (Durch weiteren Zusatz von Brom fiel ein unerquickliches Perbromid aus.) Dennoch scheint mir aus dem reichlichen Bromverbrauch der olefinische Charakter deutlich genug hervorzugehen.

¹⁾ Diese Berichte 18, 263 u. 890.

Das Triacetonamin unterscheidet sich vom Vinyldiacetonamin gemäss den von Heintz und E. Fischer aufgestellten Formeln, an deren Richtigkeit zu zweifeln bis jetzt kein Anlass vorliegt, nur durch ein Plus von einer Methylgruppe. Um so sonderbarer ist das verschiedenartige Verhalten der beiden Homologen gegen Mercaptane. So sehr sich mir gleich die Frage aufdrängte, ob nicht in sterischen Verhältnissen der Grund dafür zu suchen sei, so hatte ich doch anfangs dagegen das Bedenken, die Methylgruppen — denn auf diese kam es offenbar nur an — seien von der Carbonylgruppe im Triacetonamin zu weit entfernt. Dennoch führte mich die schon mehrfach gemachte Beobachtung, dass das Triacetonamin bei manchen Reactionen träger reagiert, als das Vinyldiacetonamin, zu der Ansicht, es könne bei jenem die Vollbesetzung der «Kohlenstoffatome durch Methyl» dem Eintritt des zweiten Mercaptanrestes in das Ringsystem ein »sterisches Hinderniss« entgegenstellen, etwa in ähnlicher Weise, wie nach den interessanten Untersuchungen V. Meyer's in beiden Orthostellungen zum Carboxyl durch Methyl substituirte Benzoesäuren sich nicht verestern lassen:

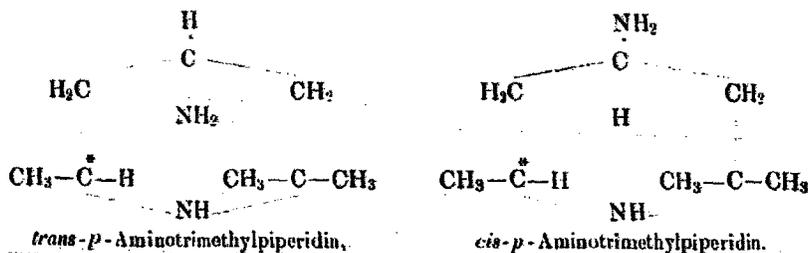


Ein Blick auf das Kekulé'sche Modell zeigte mir aber erst, dass sich das Triacetonamin »sterisch« wesentlich vom Vinyldiacetonamin unterscheidet. Während nämlich bei ersterem die Methyl- zu beiden Seiten und ausserhalb der Ebene des Piperidinringes paarweise angeordnet sind, sodass sie ihn, bildlich gesprochen, wie ein Kranz umgeben, weist das Vinyldiacetonamin an der mit einem Sternchen bezeichneten Stelle,

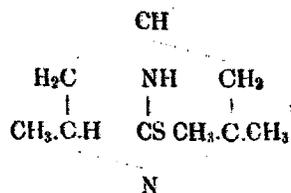


wo anstatt des vierten Methyls im Triacetonamin nur ein Wasserstoff steht, gewissermaassen eine »Lücke« in dem »Kranze« auf, wodurch möglicherweise die sterische Hinderung beseitigt ist.

Harries¹⁾ fand vor einiger Zeit, dass die *trans*-Verbindung der beiden durch Reduction des Vinyldiacetonaminoxims erhaltenen stereomeren *p*-Aminotrimethylpiperidine,



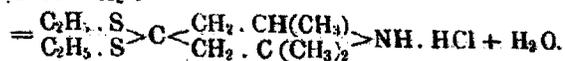
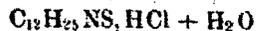
bei der sich die Amingruppe auf der nämlichen Seite des Piperidinringes befindet, wie das mit einem Sternchen bezeichnete Wasserstoff, bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, kochendem Wasser und Sublimat einen inneren Thioharnstoff,



gebe, während bei der *cis*-Verbindung, wo die Imingruppe nach der der Amingruppe zugekehrten Seite zwischen zwei Methylgruppen eingefasst steht, die entsprechende Verbindung nicht erhalten werden konnte. Auch Harries deutet — wenn auch mit andern Worten — an, dass sich an der mit einem Sternchen bezeichneten Stelle eine Lücke befindet, welche die Paraverkettung vielleicht ermögliche.

Es soll auch das Verhalten anderer Piperidone gegen Mercaptane untersucht werden.

Trimethylpiperidindiäthylmercaptolchlorhydrat,



In eine Lösung von 10 g wasserfreiem, destillirtem Vinyldiacetonamin (Sdp. 199—200°) in 20 g absolutem Alkohol wurde Salzsäuregas bis zur sauren Reaction, und dann nach Zusatz von 12 g (2 Moleküle + 3 g Ueberschuss) Aethylmercaptan unter vorsichtiger Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 20-stündigem Stehen

¹⁾ Ann. d. Chem. 294, 337 u. ff.

bei niedriger Temperatur wurden unverändertes Mercaptan und Alkohol im Vacuum abdestillirt. Das zähe, rückständige Oel erstarrte auf Wasserzusatz zu einem dicken Krystallbrei, der abgesaugt 19 g wog, was abzüglich 2 g zurückgewonnenen Vinyldiacetonamins der theoretisch erforderlichen Ausbeute nahe kommt. Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Alkohol und heissem, wenig in kaltem Wasser, woraus es in länglichen, rechteckigen Täfelchen krystallisirt. Aus Alkohol-Aether erhält man kleine Täfelchen, die krystallwasserhaltig unter vorherigem Sintern bei 100°, ohne Krystallwasser bei 161—163° schmelzen.

I. 0.2232 g Sbst.: 0.1058 g AgCl.

II. 0.1480 g Sbst.: 0.0720 g AgCl und 0.2338 g BaSO₄.

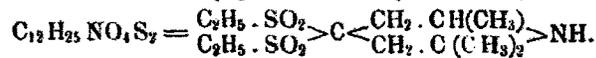
III. 0.142 g Sbst.: 0.0086 g H₂O bei 110°.

C₁₂H₂₅NS, HCl + H₂O. Ber. Cl 11.77, S 21.23, H₂O 5.97.

Gef. » 11.73, 12.03, » 21.69, » 6.06.

Die freie Base ist ein in Wasser unlösliches, in organischen Lösungsmitteln leicht lösliches Oel.

Trimethylpiperidindiäthylsulfonal,



Je 5 g salzsaures Mercaptol wurden in 100 ccm Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit 5-proc. Permanganatlösung bis zur dauernden Rothfärbung unter Köhlen versetzt. Dann wurde die Lösung mit Schwefligsäure entfärbt, alkalisch gemacht und 10—12-mal ausgeäthert. Kleine, glitzernde, federartige Krystalle vom Schmp. 135°. Die Sulfonalbase ist ziemlich schwer löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Aceton, Benzol und heissem Alkohol. Aus wässriger Lösung wird sie durch Alkali leicht abgeschieden.

I. 0.2456 g Sbst.: 0.4169 g CO₂ und 0.1798 g H₂O.

II. 0.1855 g Sbst.: 0.2833 g BaSO₄.

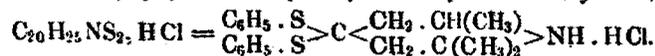
C₁₂H₂₅NO₄S₂. Ber. C 46.30, H 8.04, S 20.58.

Gef. » 46.30, » 8.13, » 20.97.

Das Chlorhydrat krystallisirt in ziemlich wasserlöslichen, rautenförmigen Täfelchen.

Das Platinsalz bildet kleine, goldgelbe, krystallwasserhaltige, würfelförmige Kryställchen.

Trimethylpiperidindiphenylmercaptolchlorhydrat,



8 g Vinyldiacetonaminchlorhydrat, in 10 g Alkohol gelöst, wurden mit 13 g Phenylmercaptan versetzt und in das Gemisch gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Schon nach wenigen Stunden

füllte sich das Gefäß mit einem Krystallbrei, der abgesaugt 17.5 g wog, d. h. abzüglich 1 g zurückerhaltener Base einer Ausbeute von 94 pCt. der Theorie entsprach. Das Mercaptochlorhydrat krystallisiert aus wässrigem Alkohol in Blättchen, die bei 227° zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen.

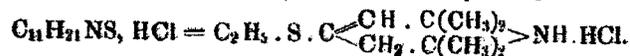
0.1602 g Sbst.: 0.0616 g AgCl und 0.1935 g BaSO₄.

C₂₀H₂₅NS₂, HCl. Ber. Cl 9.36, S 16.36.

Gef. » 9.51, » 16.59.

Die freie Base ist unlöslich in Wasser, dagegen in organischen Solventien ungemein leicht löslich. Beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt sie als Oel, das nach längerem Liegen zu einer strahligen Masse erstarrt, die bei ca. 78° schmilzt. Ihre Salze sind im Allgemeinen schwer löslich in Wasser, so das Sulfat, Nitrat, Chlorhydrat und Pikrat.

Triacetoninäthylsulfidchlorhydrat,



10 g wasserfreies, destillirtes Triacetonamin vom Sdp. 205° wurden in 20 g Alkohol gelöst und gasförmige Salzsäure eingeleitet bis zur sauren Reaction. Dann wurden 12 g Mercaptan (2 Moleküle) zugefügt und die Mischung ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene Triacetonaminchlorhydrat, das später sich wieder löst, mit Salzsäure gesättigt. Nach 20 Stunden wurde im Vacuum der Alkohol abgedunstet, wobei sich das gebildete Triacetoninäthylsulfidchlorhydrat ausschied. Ausbeute ca. 8 g. Es ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisiert aus Alkohol-Aether in kleinen, rhombischen Krystallen, die bei 186° schmelzen. Platinchlorid fällt sofort einen gelblichen, aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlag.

I. 0.1552 g Sbst.: 0.0951 g AgCl.

II. 0.1883 g Sbst.: 0.1145 g AgCl und 0.183 g BaSO₄.

III. 0.2104 g Sbst.: 0.1810 g H₂O und 0.4301 g CO₂.

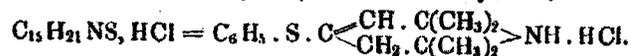
IV. 0.146 g Sbst.: 8 ccm N (17°, 739 mm).

C₁₁H₂₁NS, HCl. Ber. C 56.05, H 9.34, N 5.95, S 13.59, Cl 15.07.

Gef. » 55.75, » 9.56, » 6.16, » 13.35, » 15.04, 15.16.

Die freie Base ist ein in Wasser nicht unlösliches, farbloses Oel.

Triacetoninphenylsulfidchlorhydrat,



10 g wasserfreies Triacetonamin und 13 g Phenylmercaptan in 30 g absolutem Alkohol wurden in dergleichen Weise, wie beim vorhergehenden Versuche, condensirt. Nach ca. 50-stündigem Stehenlassen in der Kälte hatte sich nichts ausgeschieden. Der nach dem

in vacuo erfolgten Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende zähflüssige Rückstand erstarrte bald auf Zusatz von Aether zu einem Krystallbrei. Ausbeute 14.5 g = 80 pCt. der Theorie. Das Salz krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen, die bei 187–188° schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem Wasser.

I. 0.1787 g Sbst.: 0.4185 g CO₂ und 0.1201 g H₂O.

II. 0.1957 g Sbst.: 0.1005 g AgCl und 0.1686 g BaSO₄.

C₁₅H₂₁NS, HCl. Ber. C 63.49, H 7.76, Cl 12.52, S 11.29.

Gef. » 63.87, » 7.47, » 12.70, » 11.33.

Die freie Base ist wasserfrei ölig; doch verbindet sie sich, trotzdem sie so gut, wie unlöslich in Wasser ist, mit einem Molekül Wasser zu einem prächtig krystallisirenden Hydrate, das aus Aether beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels centimeterlange Prismen bildet, die sich schon bei 50° in Wasser und wasserfreie Base spalten. Ebenso verliert das Hydrat im Vacuum fast momentan sein Wasser und verflüssigt sich.

0.2441 g Sbst.: 11 ccm N (12.5°, 745 mm).

C₁₅H₂₁NS + H₂O. Ber. N 5.23. Gef. N 5.23.

Basel, Org. Laboratorium d. Universität.

528. Wilhelm Wislicenus: Ueber basische Kupferverbindungen des Acetessigesters und Benzoylessigesters.

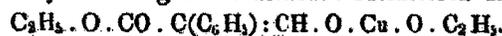
(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 12. December.)

Häufig kann man die Beobachtung machen, dass beim Lösen der Kupferverbindungen von β -Keton säureestern und ähnlichen Körpern in heissem Alkohol schwer lösliche und meist dunkler und mehr blau gefärbte Rückstände übrig bleiben. In einigen Fällen konnte ich bereits früher nachweisen, dass hier basische Verbindungen vorliegen. So giebt es neben dem neutralen gelb-grünen Kupferdicarboxylglutaconsäureester eine blaugrüne, basische Verbindung¹⁾:



Aus dem Kupferformylphenylessigester entsteht beim Kochen mit Alkohol eine dunkelgrüne, ganz unlösliche Verbindung²⁾, der man nach der Analyse die folgende Constitution zuschreiben muss:

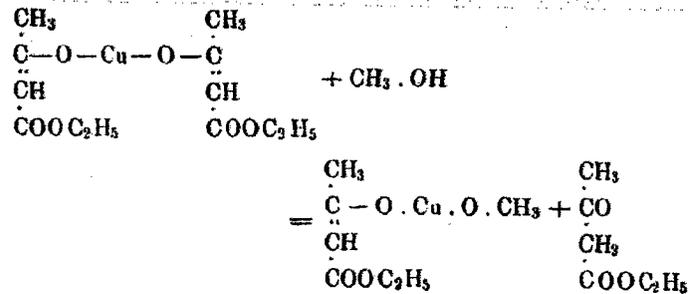


¹⁾ Diese Berichte 31, 140.

²⁾ Ann. d. Chem. 291, 212.

Solche basische Verbindungen kommen also offenbar in zwei Reihen vor, von denen man die eine als hydratische, die andere als alkoholatische bezeichnen kann.

Mit der Reindarstellung von Acetessigester durch die Kupferverbindung zum Zwecke colorimetrischer Versuche beschäftigt, begegnete ich zufällig ganz analogen Erscheinungen und habe dieselben etwas näher verfolgt. Es ist namentlich leicht, neben dem gewöhnlichen grünen Kupferacetessigester das blaue Methylat darzustellen, und zwar entsteht dasselbe durch einfaches Kochen der neutralen Kupferverbindung mit trockenem Methylalkohol unter Abspaltung der Hälfte des Acetessigesters.

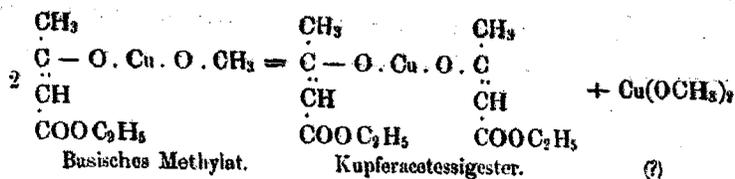


In Benzol löst sich der Kupferacetessigester dagegen ganz unverändert.

Der obige Vorgang ist ein umkehrbarer und endigt in einem Gleichgewichtszustand, der von der Concentration des freien Acetessigesters im Methylalkohol abhängig ist.

Während nun das basische Methylat in reinem Methylalkohol unverändert löslich ist, wird es von andern Lösungsmitteln, z. B. Benzol, wieder in die neutrale Kupferverbindung zurückverwandelt. Wir stehen also vor der eigenthümlichen Thatsache, dass sich die neutrale und die basische Kupferverbindung des Acetessigesters durch einfaches Auflösen in verschiedenen Lösungsmitteln in einander umwandeln lassen. Hierbei äussert sich der charakteristische Unterschied in der Natur der Lösungsmittel, indem die stark dissociirenden Alkohole, namentlich der Methylalkohol, die Bildung basischer Verbindungen veranlassen, dadurch, dass sie die Hälfte der Säure (Acetessigester) verdrängen, während die nicht dissociirenden Mittel, namentlich das Benzol, eine merkwürdige, noch nicht völlig erklärte, entgegengesetzte Wirkung ausüben.

Dieser schon in der Kälte ablaufende Vorgang lässt sich vielleicht durch folgende Gleichung darstellen:



Das zweite Product der Reaction konnte nicht isolirt werden, und die obige Annahme der Entstehung von Kupfermethylat, welche die Gleichung am einfachsten erfüllen würde, ist völlig hypothetischer Natur. Dass sich jedoch neben neutralem Kupferacetessigester eine in Benzol leicht lösliche, nicht krystallisirende und sehr kupferreiche Verbindung bildet, ist constatirt worden. Auch dieser Vorgang erfolgt bei einmaligem Kochen mit Benzol nicht ganz vollständig und scheint in einem Gleichgewichtszustand zu endigen.

Da die Kupferverbindung des Benzoylessigesters, von dem ebenfalls ein basisches Methylat dargestellt werden konnte, ganz das analoge Verhalten zeigt, so darf man schliessen, dass die geschilderten Reactionen sehr allgemeine sind und sich bei allen derartigen Kupferverbindungen¹⁾ in grösserer oder geringerer Deutlichkeit werden beobachten lassen.

Auch für die Synthese anderer Verbindungen könnte sich ein Vortheil aus diesen neuen, basischen Kupferverbindungen ergeben. Da nämlich das basische Methylat, mit freiem Acetessigester erwärmt, quantitativ in die neutrale Kupferverbindung übergeht, so ist die Möglichkeit gegeben, durch Erwärmen mit andern β -Ketonestern und ähnlichen Verbindungen gemischte Kupferverbindungen zu gewinnen. Diese zu Synthesen gleich der Conrad Guthzeit'schen²⁾ Darstellung des Dimethylpyrondicarbonsäureesters mittels Phosgen und ähnlichen verwendet, würden einen Weg zu einer Reihe neuer Derivate eröffnen. Versuche in dieser Richtung sind bereits in Angriff genommen.

Darstellung des Kupferacetessigesters.

Zur Darstellung des Kupferacetessigesters, sowie ähnlicher Kupferverbindungen überhaupt, empfiehlt sich folgendes Verfahren. Eine ätherische Acetessigester-Lösung (1:2) wird mit der berechneten Menge einer wässrigen Kupferacetatlösung (1:15) erschöpfend durchgeschüttelt. In der Aetherschicht scheidet sich dann eine beträchtliche Menge (ungefähr die Hälfte der ganzen Ausbeute) reiner Kupferverbindung aus. Man filtrirt diese ab und schüttelt nun das ätherische Filtrat nochmals mit der Kupferacetatlösung, indem man dieselbe

¹⁾ Es sollen auch andere Metallverbindungen darauf geprüft werden.

²⁾ Diese Berichte 19, 19.

gleichzeitig mit Natronlauge abstumpft, bis die Reaction nur noch schwach sauer ist. So erhält man abermals eine ansehnliche Menge Kupferacetessigester, sodass die Ausbeute im Ganzen 90 pCt. der Theorie übersteigt. Conrad und Guthzeit¹⁾ haben bei ihrem Verfahren unter Anwendung von Alkohol und Ammoniak dieselbe Ausbeute erreicht. Trotzdem habe ich eine ausführlichere Beschreibung der abgeänderten Darstellungsweise nicht für überflüssig gehalten, weil sie sich in vielen Fällen als vorthailhaft erwiesen hat und z. B. beim Kupferbenzoylessigester die Ausbeute wesentlich erhöht.

Der Kupferacetessigester wird am besten aus Benzol umkrystallisirt, während Alkohol und namentlich Methylalkohol für die Kupferverbindungen im Allgemeinen weniger gute Lösungsmittel sind, weil sie häufig, wie hier, Veränderungen hervorrufen.

Aus heisser Benzollösung krystallisirt Kupferacetessigester in Nadelchen von eigenthümlich grüner Farbe. Der Schmelzpunkt eines zweimal umkrystallisirten Präparates lag bei 192—193°, während Conrad²⁾ früher 182° fand. Wegen dieser Abweichung wurde eine Analyse ausgeführt, wobei das Kupfer durch Abrauchen mit Salpetersäure bestimmt werden musste, weil beim einfachen Glühen sich etwas Kupfer verflüchtigt³⁾.

0.1076 g Sbst.: 0.1752 g CO₂, 0.0515 g H₂O.

0.2050 g Sbst.: 0.0511 g CuO.

C₁₂H₁₆O₆Cu. Ber. C 44.82, H 5.60, Cu 19.70.

Gef. » 44.41, » 5.34, » 19.91.

Einwirkung von Methylalkohol auf den Kupferacetessigester.

(Basisches Methyolat des Kupferacetessigesters,

C₇H₁₂O₄Cu.)

Wenn man, den reinen Kupferacetessigester mit der zehnfachen Menge absoluten (über Kalk getrockneten und abdestillirten) Methylalkohols kocht, so löst er sich unter Zurücklassung eines blauen Rückstandes auf, dessen Menge ungefähr ein Viertel des angewendeten Kupferacetessigesters beträgt. Die Lösung ist im Gegensatz zur reingrünen Benzollösung blaugrün gefärbt. Filtrirt man sie heiss von der blauen Kupferverbindung ab und lässt sie in einer Kältemischung abkühlen, so krystallisirt etwas weniger, als die Hälfte des angewendeten grünen Kupferacetessigesters unverändert aus, die durch

¹⁾ Diese Berichte 19, 21.

²⁾ Ann. d. Chem. 188, 271.

³⁾ Damit stimmt Conrad's Beobachtung (a. a. O.) von der theilweisen Sublimirbarkeit des Kupferacetessigesters überein.

erneute Behandlung mit der zehnfachen Menge absoluten Methylalkohols dieselben Erscheinungen zeigt.

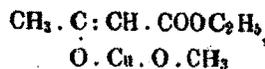
Es gelingt auf diese Weise, eine grössere Menge der blauen Kupferverbindung darzustellen, nur muss man immer neuen absoluten Methylalkohol anwenden und die blauen Rückstände zur Reinigung nochmals mit eben solchem Methylalkohol auskochen. Destillirt man aus den Filtraten der Kupferausscheidungen den Methylalkohol ab, so enthält derselbe viel mitüberdestillirten Acetessigester, der sich durch die Eisenchloridreaction verräth und nach der Ueberführung in die Natrium- oder Kupfer-Verbindung vom Methylalkohol befreit und isolirt werden kann. Auch in den Rückständen der Destillation der Filtrate ist neben Kupferacetessigester freier Acetessigester vorhanden. Die acetessigesterhaltigen Methylalkoholdestillate sind überhaupt nicht oder nur in geringem Maasse im Stande, die grüne in die blaue Kupferverbindung umzuwandeln. Die Letztere löst sich in viel heissem absolutem Methylalkohol unverändert mit blauer Farbe auf und krystallisirt beim Abkühlen in Form kleiner, blauer Nadelchen aus. Die Lösung zeigt die Eisenchloridreaction wie der freie Acetessigester.

Aus diesen Beobachtungen und den Analysen der blauen Kupferverbindung geht hervor, dass Methylalkohol in folgender Weise auf Kupferacetessigester einwirkt:



Ferner ergibt sich, wie Eingangs erwähnt worden ist, dass die Reaction eine unkehrbare ist und in einem Gleichgewichtszustande endigt, der namentlich von der Concentration des freien Acetessigesters im Methylalkohol abhängig ist. Deshalb ist auch eine grosse Menge Methylalkohol nöthig, um die Bildung beträchtlicherer Mengen der blauen Verbindung hervorzurufen. Die Erscheinungen entsprechen ganz der Bildung basischer Kupfersalze bei der Einwirkung von Wasser auf die neutralen Salze.

Die blaue Kupferverbindung hat ohne Zweifel folgende Constitution,



und ist deshalb als basisches Methylat des Kupferacetessigesters bezeichnet worden.

Sie zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern verflüssigt sich unter fortschreitender Zersetzung und Braunfärbung zwischen 156° und 175°.

0.1010 g Subst.: 0.1374 g CO₂, 0.048 g H₂O.

0.1652 g Subst.: 0.0583 g CuO¹⁾.

C₇H₁₂O₄Cu. Ber. C 37.62, H 5.37, Cu 28.34.

Gef. » 37.38, » 5.33, » 28.18.

Wenn man das basische Methylat mit der äquivalenten Menge Acetessigester ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade erwärmt, so verwandelt es sich quantitativ in den grünen, neutralen Kupferacetessigester zurück.

Auch Aethylalkohol wirkt offenbar ähnlich, jedoch viel schwächer als Methylalkohol, indem beim Lösen des grünen Kupferacetessigesters oft ein allerdings geringer, blauer, schwerer löslicher Rückstand zurückbleibt, in welchem wahrscheinlich das basische Aethylat vorliegt. Es wurden nur kleine Mengen desselben erhalten und deshalb nicht näher untersucht. Ein basisches Aethylat ist übrigens vom Formylphenylessigester bekannt²⁾.

Einwirkung von Benzol auf das basische Methylat des Kupferacetessigesters. (Rückverwandlung desselben in die neutrale Kupferverbindung.)

Das blaue, basische Methylat des Kupferacetessigesters löst sich nur in Methylalkohol mit rein blauer Farbe auf. Alle anderen Lösungsmittel geben blaugrüne bis grüne Lösungen, indem sich mehr oder weniger von der neutralen, grünen Kupferverbindung bildet. Am wenigsten energisch in dieser Richtung scheint Aethylalkohol, der ja dem Methylalkohol in seinen Eigenschaften am nächsten steht, zu wirken. Sehr deutlich dagegen ist die Wirkung des Benzols. Man braucht nur die blaue Verbindung mit etwas Benzol anzufeuchten und bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, um eine fortschreitende Grünfärbung der Masse zu beobachten.

Rascher erfolgt die Umwandlung beim Kochen. Das blaue basische Methylat wird zu diesem Zwecke in der siebenfachen Menge siedenden Benzols gelöst. Beim Abkühlen krystallisirt etwa die Hälfte der angewendeten Menge aus. Diese Krystallisation besteht aus einem Gemenge von grüner und blauer Verbindung, welches nochmals mit Benzol gelöst und eine halbe Stunde am Rückflusskühler erwärmt wird. Es krystallisirt dann nur noch grüne Verbindung aus, die sich durch Schmelzpunkt, Kupfergehalt u. s. w. als der bekannte neutrale Kupferacetessigester erweist. Durch Einengen der Benzolfiltrate kann man noch mehr von demselben erhalten, während die blaue, basische Verbindung fast vollständig verschwunden ist. Die einfache Lösung in Benzol ruft also eine offenbar ebenfalls in einem Gleichgewichts-

¹⁾ Durch Abrauchen mit Salpetersäure.

²⁾ Ann. d. Chem. 291, 212.

zustand endigende umkehrbare Reaction hervor, die der Einwirkung des Methylalkohols entgegengesetzt ist und sich vielleicht folgendermassen formuliren lässt:



Ob wirklich ein Kupfermethylat sich bildet, wie dies bei der Formulirung am nächsten liegt, konnte nicht bewiesen werden, da die sicher entstehende, kupferreichere Verbindung nicht isolirt werden konnte. Die letzten Benzolmutterlaugen waren braun gefärbt, enthielten, wie aus der Eisenchloridreaction geschlossen werden konnte, noch etwas Kupferacetessigester und hinterliessen beim Eintrocknen eine braune, harzartige Masse, die einen sehr hohen Kupfergehalt zeigte.

0.4700 g Sbst.: 0.2326 g CuO = 39.5 pCt.

Es ist also neben neutralem Kupferacetessigester eine braune, benzollösliche, nicht krystallisirende Kupferverbindung von hohem Metallgehalt entstanden.

Analoge Beobachtungen beim Benzoylessigester.

Die Darstellung des neutralen Kupferbenzoylessigesters ergibt nach dem oben beim Acetessigester beschriebenen Verfahren 85 pCt. der theoretischen Menge, während Feist¹⁾ in alkoholischer Verdünnung nur 50 pCt. erhielt. Aus Benzol kann man die Verbindung fast ohne Verlust umkrystallisiren²⁾. Der Schmelzpunkt der in grünen Nadelchen von ähnlicher Nuance wie der Kupferacetessigester krystallisirenden Substanz lag bei 182–183°³⁾. Durch Kochen mit der 30-fachen Menge absolutem Methylalkohol erhält man das basische Methylat als blauen, in Methylalkohol äusserst schwer löslichen Rückstand, der noch einmal mit frischem Methylalkohol ausgekocht wurde. Die Ausbeute betrug nahezu 80 pCt. der Theorie (2.5 g aus 5 g). Aus einem Gemisch gleicher Theile von Aethyl- und Methyl-Alkohol umkrystallisirt, erscheint die Verbindung in Form mikroskopisch kleiner, blauer Nadelchen, die keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen, sondern sich beim Erhitzen ganz allmählich zersetzen. Die Analyse zeigt, dass hier das basische Methylat des Kupferbenzoylessigesters vorliegt.

0.2559 g Sbst.: 0.0704 g CuO.

$C_{12} H_{14} O_4 Cu$. Ber. Cu 22.26. Gef. Cu 21.98.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3737.

²⁾ Es ist dadurch auch eine gute Reinigungsmethode für den Benzoylessigester gegeben.

³⁾ Feist fand a. a. O. 180°.

Auch hier konnte in den methylalkoholischen Filtraten freier Benzoylessigester nachgewiesen werden, und wie beim Acetessigester erfolgte die Rückumwandlung des basischen Methylates in den neutralen Kupferbenzoylessigester beim Kochen mit Benzol.

Bei diesen Versuchen bin ich in dankenswerther Weise von Hrn. A. Veit unterstützt worden.

529. G. Erlwein und Th. Weyl: Die Unterscheidung von Ozon, salpetriger Säure und Wasserstoffsperoxyd.

(Eingegangen am 12. December.)

Bei der Bestimmung des aus atmosphärischer Luft hergestellten Ozons mittels des aus einer Jodkaliumlösung freigemachten Jods werden ungenaue Werthe erhalten, weil gleichzeitig mit dem Ozon auch salpetrige Säure gebildet wird, welche ebenfalls aus Jodkalium Jod in Freiheit setzt.

Um die Grösse dieses Fehlers festzustellen, leiteten wir das erzeugte Ozon in eine sehr verdünnte, wässrige Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin.

Zu unserer lebhaften Ueberraschung wurde die farblose Diaminlösung schon durch wenige Blasen Ozon nicht gelb oder gelbbraun, sondern deutlich burgunderroth gefärbt.

Die gleiche Färbung trat auf, als wir Ozon in eine durch Natronlauge alkalisirte Lösung des Diamins leiteten.

Hierdurch war die Möglichkeit der Unterscheidung von Ozon und salpetriger Säure gegeben, da die Salze der salpetrigen Säure auf die alkalische Diaminlösung nicht reagiren. Es zeigte sich schliesslich, dass auch Wasserstoffsperoxyd auf die alkalische Lösung des Metaphenylendiamins nicht farbstoffbildend einwirkt, und dass gewöhnlicher Sauerstoff erst bei sehr langer Einwirkung allmählich Spuren einer Färbung hervorrief.

Somit wäre eine sichere Unterscheidung von Ozon, Wasserstoffsperoxyd und salpetriger Säure ermöglicht.

Ausser der Metaverbindung sind auch Ortho- und Para-Phenylendiamin zur Unterscheidung der genannten vier Stoffe geeignet, da die für die Metaverbindung gemachten Beobachtungen auch für die beiden übrigen Isomeren gelten.

Wir bevorzugen aber die Metaverbindung, weil dieselbe am wohlfeilsten ist und sich ohnedies in allen chemischen Laboratorien findet.

Zur Ausführung der Reaction benutzen wir jedesmal 25 ccm einer Lösung des Diamins, welche 0.1 bis 0.2 g des salzsauren Salzes in 90 ccm Wasser und 10 ccm einer Natronlauge von 5 pCt. enthält.

Diese Lösung wird jedesmal frisch hergestellt, weil sie nach stundenlangem Stehen sich durch Sauerstoffaufnahme färbt.

Ueber die Empfindlichkeit der Reaction können wir anführen, dass 25 ccm der eben beschriebenen Lösung des Metaphenyldiamins durch 0,08 mg Ozon im Verlaufe von 5 Secunden gelbbraun gefärbt werden.

Selbstverständlich lässt sich auch das Ozon zum Nachweis der Diamine benutzen. Bei einem Gehalte von 6 mg Diamin in 1 L schwach alkalischen Wassers ruft Ozon nach wenigen Secunden eine deutliche Gelbfärbung hervor, welche aber durch mehr Ozon zerstört wird. Lösungen von 25 mg Diamin auf 1 L werden durch wenige Blasen Ozon gelbbraun gefärbt.

Die durch Einwirkung von Ozon auf die drei Diamine erhaltenen rothen Lösungen färben sich mit concentrirter Schwefelsäure intensiv dunkelroth. Sie werden durch Reduction mittels Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure, auch durch Kochen mit Zinktaub und Alkali zwar entfärbt, nehmen aber beim Stehen, schneller beim Schütteln mit Luft die ursprüngliche Färbung oder doch eine dieser nahestehende Nuance wieder an.

Die durch Ozon auf die drei Phenylendiamine entstandenen Körper scheinen den Chinonaniliden nahe verwandt zu sein¹⁾.

Mit der weiteren Ausarbeitung dieses Gegenstandes sind wir nach folgenden Richtungen beschäftigt.

Wir werden andere Amine und deren nächste Derivate der Einwirkung des Ozons unterwerfen und die entstehenden Körper zu isoliren versuchen. Weiterhin beschäftigen wir uns mit der Herstellung eines Ozoopapiers²⁾ und mit der Aufsuchung des Ozons in der Atmosphäre, sowie in thierischen und pflanzlichen Organen und Flüssigkeiten.

Unsere Beobachtungen erinnern an die Angaben von Wurster³⁾, welcher mit Hilfe von Tetramethyl- und von Dimethyl-*p*-Phenylendiamin Ozon nachweisen und von anderen Körpern unterscheiden wollte. Aber die genannten Stoffe können dem gewollten Zweck kaum nutzbar gemacht werden, weil sie auf salpetrige Säure und Wasserstoffsuperoxyd ebenso wie auf Ozon reagiren.

Fabriklaboratorium von Siemens & Halske, A.-G., Berlin.

¹⁾ Vergl. z. B. Zincke, diese Berichte 18, 785; Fischer und Hepp, diese Berichte 21, 676; Schunck und Marchlewski, diese Berichte 25, 3574.

²⁾ Alle bisher für diesen Zweck versuchten Papiere färben sich beim Anfeuchten mit dem Diamin allmählich gelblich-braun.

³⁾ Wurster, diese Berichte 19, 3195.

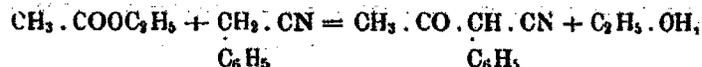
590. Walter Beckh: Ueber den α -Phenylacetessigester.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. December.)

Die Phenylirung des bei den β -Ketonsäureestern und dem Malonester in der α -Stellung zur Carbäthoxylgruppe befindlichen Methylrestes, auf dem Weg der gewohnten Estersynthesen, versagt bekanntlich in Folge der geringen Beweglichkeit der am Benzolkern sitzenden Halogenatome. Zur Gewinnung des Phenylacetessigesters, und des aus diesem durch die »Kohlenoxydspaltung« entstehenden Phenylmalonesters, wurde von W. Wislicenus eine andere Methode, die der Condensation von Oxalester mit Phenylessigester unter dem Einfluss von Natriumäthylat angewandt.

Versuche, den α -Phenylacetessigester auf ähnliche Weise zu erhalten, führen zu keinem befriedigenden Resultat. Der Grund hierfür dürfte in einer allzu grossen Neigung sowohl des Essigesters, wie des Phenylessigesters, sich mit sich selbst zu condensiren, liegen, wodurch je nach Temperatur und Concentrationsverhältnissen, beträchtliche Mengen Acetessigester, neben dem von Volhard beschriebenen Diphenylacetessigester¹⁾ und anderen hoch siedenden, schwer trennbaren Oelen entstehen, unter denen sich allerdings auch geringe Mengen des α -Phenylacetessigesters befinden. Keine besondere Schwierigkeit bietet die Darstellung des gewünschten Körpers nach einer von dem obigen Verfahren etwas verschiedenen Methode, welcher die Condensationsfähigkeit von Säureestern mit Benzylcyanid zu Grunde liegt. Die Methylengruppe des Letzteren ist durch die Nachbarschaft der negativen Phenyl- und Cyan-Reste befähigt, sich mit Essigester unter Alkoholaustritt zu vereinigen. Aus dem so entstehenden Acetobenzylcyanid, dem Nitril der α -Phenylacetessigsäure,

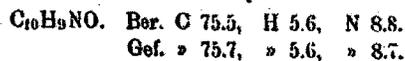


lässt sich deren Ester durch alkoholische Salzsäure ziemlich gut darstellen.

Acetobenzylcyanid. Die oben formulierte Condensation verläuft bei Anwesenheit von einem Molekül Natriumäthylat in einem molekularen Gemisch der beiden Substanzen; die Ausbeute bleibt sich ziemlich gleich, ob in absolut ätherischer oder alkoholischer Lösung, bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur gearbeitet wird. Gewöhnlich wurde folgendermaassen verfahren: 11.5 g Natrium, in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, wurden in einem Kolben am Rückflusskühler mit einem Gemenge von 44 g trockenem Essig-

¹⁾ Ann. d. Chem. 296, 1.

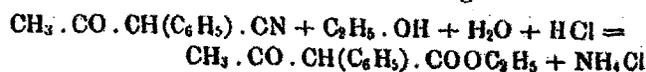
ester und 58.5 g Benzyleyanid versetzt. Es tritt sofort Erwärmung und Erstarren zu einer gelatinösen Masse ein. Das Reaktionsgemisch wird sodann noch 1–2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei es sich in einen gelben, grobkörnigen Krystallbrei verwandelt, und nun mehrere Stunden sich selbst überlassen. Nachdem das gebildete Natriumsalz durch Uebergiessen mit Wasser gelöst und unverändertes Benzyleyanid durch einmaliges Ausäthern entfernt worden ist, wird es durch verdünnte Schwefelsäure, oder besser noch durch Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestroms zerlegt. Hierbei scheidet sich das Acetobenzyleyanid in öligen Tröpfchen ab, die sehr bald, besonders beim Abkühlen, zu weissen Krystallen erstarren. Am besten entzieht man das Product dem Wasser durch mehrmaliges Ausäthern u. s. w. Der Aether hinterlässt nach dem Verdunsten das Keton als dickes, schwach gelblich gefärbtes Oel, welches leicht durch Einstellen in Eiswasser zur Krystallisation gebracht werden kann. Das auf obige Weise erhaltene Acetobenzyleyanid ist von blendend weisser Farbe und nahezu rein. Die Ausbeute kommt ungefähr der Menge des angewandten Benzyleyanids gleich, ist also 65–70 pCt. der Theorie.



Die Substanz ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, löst sich dagegen schwer bzw. garnicht in Petroläther, Ligroin und Wasser. Am besten lässt sie sich aus verdünntem Alkohol, oder einem Gemisch von Essigester und Ligroin umkrystallisiren. Auf diese Weise gereinigt, schmilzt der Körper bei 90°.

Mit Wasserdämpfen ist das Keton flüchtig. Durch verdünnte Natronlauge oder Sodalösung wird es leicht aufgenommen und durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid schwach moosgrün gefärbt.

Die Ueberführung des Acetobenzyleyanids in den α -Phenylacet-essigester, lässt sich entsprechend der Gleichung



durch Einleiten gasförmiger Salzsäure, in die ein Aequivalent Wasser enthaltende alkoholische Lösung des Ketons erreichen. Die Ausbeute ist nach diesem Verfahren jedoch eine höchst unzulängliche, und es konnten trotz verschiedener Abänderungen der Bedingungen nur geringe Mengen des Esters erhalten werden. Die Ursache des unbefriedigenden Verlaufs der Reaction dürfte zweifellos in der gleichzeitigen Anwesenheit von Wasser und Salzsäure im Reaktionsgemisch zu suchen sein. Das noch nicht chemisch gebundene Wasser wirkt bei Gegenwart der Säure versäufend auf einen Theil

des schon gebildeten Esters, denselben der »Ketenspaltung« unterwerfend. Diese Annahme wird durch das Vorhandensein von beträchtlichen Mengen Benzylmethylketon, dessen Entstehung sich nur auf obige Weise erklären lässt, in dem bei der Fractionirung des α -Phenylacetessigesters erhaltenen Verlauf gestützt.

Um diese störenden Bedingungen möglichst zu beseitigen, ist es zweckmässig, den Vorgang in die ihm zu Grunde liegenden zwei Stufen zu trennen, deren erste in der Ueberführung des Cyanids unter Wasserausschluss in den salzsauren Imidoäther, die zweite in der Zerlegung des Letzteren, durch Wasser bei Abwesenheit von freier Säure besteht. — Z. B. wurden 30 g Acetobenzyleyanid in der doppelten Menge möglichst absoluten Alkohols gelöst, und dann bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Kühlung durch Eiswasser, ein kräftiger Strom scharf getrockneter Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 8—10-stündigem Stehen wurde die Operation zur Vervollständigung wiederholt. Hierauf wurde die stark saure alkoholische Lösung durch mehrtägiges Stehen im Vacuum-Exsiccator über Kali oder Natronkalk möglichst vollständig von überschüssiger Säure befreit. Der zurückbleibende, nahezu klare Syrup wurde sodann mit ca. 100 cm absolutem Alkohol aufgenommen, mit der berechneten Menge Wasser versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Schon nach wenigen Minuten tritt die Zersetzung des salzsauren Imidoäthers unter reichlicher Salmiakabscheidung ein. Nachdem noch ungefähr eine Stunde erhitzt war, wurde in Wasser gegossen, der abgeschiedene Ester durch Aether extrahirt und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen.

Die Hauptfraction, welche zum grössten Theil aus dem erwarteten α -Phenylacetessigester bestand, ging bei einem Druck von 11 mm zwischen 135 und 150° über. Die Menge des so erhaltenen Rohproductes betrug 20 g, also immerhin nur 50—55 pCt. der von der Theorie verlangten Ausbeute. Der Grund hierfür liegt zweifellos in der leichten Spaltbarkeit des Esters.

Durch wiederholte Fractionirung gereinigt, liegt der Siedepunkt des α -Phenylacetessigesters bei 11 mm Druck zwischen 145 und 147°. Bei gewöhnlichem Druck erhitzt, erleidet er starke Zersetzung.

$C_{12}H_{14}O_2$. Ber. C 69.9, H 6.8.

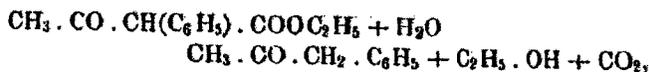
Gef. I. » 70.1, II. 69.8, I. » 6.6, II. 6.9.

Die Substanz ist ein wasserklares, stark lichtbrechendes Oel, welches sich in überschüssigen Alkalien ziemlich leicht löst. Ein Tropfen des Esters, mit viel Alkohol verdünnt, giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine intensiv dunkelviolette Färbung.

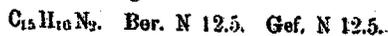
Die Constitution ergibt sich aus der Synthese, sowie der Säure- und Keton-Spaltung.

Die Säurespaltung lieferte als Endproducte Essigsäure und Phenylessigsäure. Es wurden zu diesem Zweck 10 g des Esters mit einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Alkohol versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis nahezu neutrale Reaction eingetreten war. Hierauf wurde in Wasser gegossen, und durch einmaliges Ausäthern eventuelle Schmierer entfernt. Nach dem Ansäuern schied sich ein Oel ab, welches, isolirt, bald krystallinisch erstarrte, saure Reaction zeigte und sich durch Schmp. 76° , wie Sdp. $263-265^{\circ}$ als Phenylessigsäure erwies. Die gebildete Essigsäure wurde in der wässrigen Lösung nachgewiesen.

Mehrere Stunden mit 10-procentiger Schwefelsäure erhitzt, erleidet der α -Phenylacetessigester die Ketonspaltung. Zu diesem Zweck wurde gekocht, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr bemerkbar, und ein Tropfen des in der verdünnten Säure suspendirten Oeles in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid keine Färbung mehr zeigte. Das durch Kohlensäure- und Alkohol-Abspaltung entstandene Benzylmethylketon,



wurde durch Ueberführung in sein von Trenkler¹⁾ beschriebenes Hydrazon identificirt. Der Schmelzpunkt des Letzteren wurde, wie schon O. v. Miller und Rohde²⁾ angeben, bei 85° und nicht, wie Trenkler anführt, bei 83° gefunden.



Die Natriumverbindung des α -Phenylacetessigesters, entsteht beim Auflösen der berechneten Menge Natriumdraht, in einer ca. 20-procentigen, absolut ätherischen Lösung des Esters. Anfangs bleibt das Gemisch klar; nach einiger Zeit jedoch scheidet sich das weisse Salz in Gestalt derber Kryställchen ab. Rasch filtrirt und getrocknet, stellt es ein äusserst hygroskopisches Pulver dar.

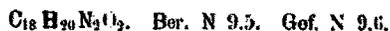
Das Salz ist in Alkohol sehr leicht löslich und wird auch von kaltem Aether und Benzol in beträchtlicher Menge aufgenommen. In Wasser gelöst, erleidet es eine hydrolytische Spaltung, indem sich die anfangs klare Lösung schon nach wenigen Secunden unter Abscheidung des freien Esters in Form feiner Tröpfchen trübt. Nach mehrstündigem Stehen hat sich der grösste Theil desselben ausgeschieden. Kupferacetat fällt aus der Lösung des Natriumsalzes eine schmierig dunkelgrüne Kupferverbindung, welche bis jetzt nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Mit Phenylhydrazin vereinigt sich der α -Phenylacetessigester, wie zu erwarten, unter Bildung eines Hydrazons. Am zweckmässigsten

¹⁾ Ann. d. Chem. 248, 110.

²⁾ Diese Berichte 23, 1074.

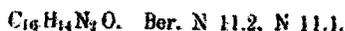
mischt man molekulare Mengen der beiden Substanzen in concentrirt alkoholischer Lösung, unter gleichzeitiger Eiskühlung. Das nach einigen Stunden sich abscheidende Hydrazone stellt nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol blendend weisse Nadeln dar, welche sich an der Luft bald oberflächlich gelb färben. Die Substanz schmilzt bei 104°.



Beim Erhitzen für sich auf 170°, oder auch durch halbstündiges Kochen mit Eisessig, findet unter Alkoholaustritt Ringschluss statt.



Das so entstandene 1-Phenyl-3-methyl-4-phenyl-5-pyrazolon krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in weissen Nadelchen, die bei 196° schmelzen.



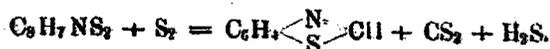
581. Richard Möhlau und V. Klopfer:
Ueber die Producte der Einwirkung von Schwefel auf Dimethylanilin.

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

(Eingegangen am 12. December.)

Vor einer Reihe von Jahren hat der Eine von uns mit C. W. Krohn¹⁾ die Einwirkung von Schwefel auf Dimethylanilin untersucht.

Wir erhielten neben Benzothiazol (Methenylamidothiophenol) eine zweite schwefelhaltige Verbindung, $C_8H_7NS_2$, von welcher wir zeigten, dass sie das primäre Reactionsproduct sei, da sie beim Erhitzen mit Schwefel unter Bildung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff in Benzothiazol übergeht,



Die durch obige Formel angezeigte Molekulargrösse wurde durch Bestimmung der Dampfdichte nach dem Luftverdrängungsverfahren bestätigt.

¹⁾ Diese Berichte 21, 59.

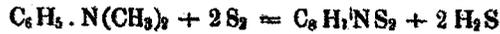
Es ist uns nun gelungen, durch die Analyse eines Platindoppelsalzes einen weiteren Beweis für die Richtigkeit dieser Formel zu erbringen. Die sehr indifferente, bei 88–89° schmelzende Verbindung, deren Siedepunkt neuerdings zu 335° bei 757 mm beobachtet wurde, zeigt immerhin genügende basische Eigenschaften, um in alkoholischer Lösung auf Zusatz alkoholisch-salzsaurer Platinchloridlösung ein in gelbrothen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz abzuscheiden, dessen Zusammensetzung der Formel $(C_8H_7NS_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ entspricht.

$C_{16}H_{16}N_2S_4Cl_6Pt$. Ber. Pt 25.19. Gef. Pt 25.29.

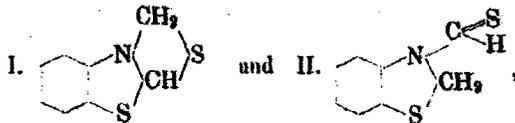
Hieraus folgt die Molekularformel $C_8H_7NS_2$ für die Base.

Molekulargewicht. Ber. 181. Gef. 179.

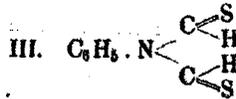
Mit Rücksicht auf seinen Uebergang in Benzothiazol ergaben sich für diesen aus dem Dimethylanilin nach der Gleichung:



entstandenen Körper die Structurmöglichkeiten:



welchen sich als weitere die in der Formel:



wiedergegebene anreicht, wenn man annimmt, dass der Thiazolring erst durch weitere Einwirkung von Schwefel zu Stande kommt.

Die Widerstandsfähigkeit des Körpers gegenüber nasirendem Wasserstoff sowie gegen rauchende Salzsäure und Jodwasserstoffsäure bei 200° machen die Formel I offenbar am wahrscheinlichsten.

Durch Salpetersäure wird dem Körper ein Atom Schwefel entzogen, es bildet sich nach der Gleichung:



die starke Base C_8H_7NS , nicht identisch und isomer mit μ -Methylbenzothiazol (Aethenylamidothiophenol).

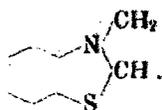
Der Plattingehalt des in gut ausgebildeten gelben, tafelförmigen Krystallen anschliessenden Platindoppelsalzes bestätigt die Zusammensetzung $(C_8H_7NS \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

$C_{16}H_{16}N_2S_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.47. Gef. Pt 27.47.

woraus für die Base selbst die Molekularformel C_8H_7NS folgt.

Molekulargewicht. Ber. 149. Gef. 149.

Bei Annahme der Formel I für den Körper $C_8H_7NS_2$ ergibt sich nach Ablösung des Schwefelatoms für die Constitution des Iso- μ -methylbenzothiazols ungezwungen die Formel

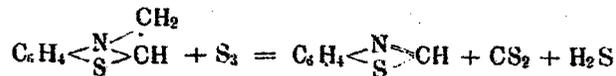


Wir haben die Verbindung nunmehr in freiem Zustande dadurch erhalten, dass wir das Sulfat, so wie es sich bei der Oxydation des Körpers $C_8H_7NS_2$ abscheidet, in alkoholischer Lösung mit der zur Bindung der Schwefelsäure nöthigen Menge alkoholischer Kalilauge versetzten, vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat abfiltrirten und die alkoholische Lösung der Base abdunsteten. Nach längerem Stehen hatten sich derbe, plattenförmige Krystalle abgeschieden, welche aus wenig Alkohol umkrystallisirt wurden.

C_8H_7NS . Ber. C 64.43, H 4.70, N 9.39, S 21.48.
Gef. » 64.16, » 4.83, » 9.43, » 21.06.

Das Iso- μ -methylbenzothiazol schmilzt bei 202° und ist in Wasser ziemlich leicht, in den organischen Solventien und in Säuren sehr leicht löslich.

Beim Erhitzen mit Schwefel geht es gemäss der Gleichung



in Benzothiazol über. Der Schwefelwasserstoff wurde durch den Geruch, der Schwefelkohlenstoff als phenylsulfocarbazinsäures Phenylhydrazin, das Benzothiazol durch seine Eigenschaften und durch die Analyse des Platindoppelsalzes identificirt.

532. F. Walden: Ueber die vermeintliche Identität des Tannins mit der α -Digallussäure.

(Eingegangen am 16. December.)

Vor Jahresfrist veröffentlichte¹⁾ ich eine experimentelle Studie über die Natur des Tannins, das seit den Arbeiten Günther's (1895) in die Zahl der optisch-activen Stoffe einzureihen war. Indessen muss zur Richtigestellung bemerkt werden, dass die Beobachtung Günther's nur eine Wiederentdeckung ist, indem bereits 1890 F. Flawitzky über die optische Activität des Tannins folgendes bemerkenswerthe Resultat mittheilte²⁾, das ich wörtlich und vollständig hier anführen will: »Tannin, aus Galläpfeln nach dem Verfahren von Pelouze bereitet und bei 100—120° getrocknet, besitzt eine bedeutende Rechtsdrehung. Wässrige Lösungen gaben eine spec. Drehung $[\alpha]_D = \text{ca. } 60^\circ$, die Lösungen in Alkohol und Eisessig lieferten eine fast dreimal geringere Drehungsgrösse, aber ebenfalls nach derselben Richtung, nach rechts. Die optische Activität des Tannins spricht für seine Glukosidnatur, jedoch scheidet seine Rechtsdrehung es zugleich aus der Reihe der andern Glukoside aus, die nach links drehen. Es wird beabsichtigt, diese Frage weiter zu bearbeiten, weshalb auch das Recht des Stadiums von Tannin und seinen Derivaten in Beziehung auf die optischen Eigenschaften reservirt wird.«

Das Verdienst, die optische Activität des Tannins entdeckt und die Abhängigkeit der Drehungsgrösse von der Natur des Lösungsmittels constatirt zu haben, gebührt demnach F. Flawitzky. Es muss bedauert werden, dass ausser dieser kurzen Notiz, die in die chemischen Handbücher nicht übergegangen und daher leider unbekannt geblieben war, von Flawitzky nichts weiter veröffentlicht worden ist, und dass es eines erneuerten Hinweises³⁾ bedurfte, um seine werthvolle Beobachtung chronologisch einzuordnen.

In meiner angeführten Arbeit hatte ich mich bestrebt, den Nachweis zu führen, dass das Tannin, selbst das reinste, kein einheitliches, chemisches Individuum, sondern ein Gemenge ist, welches — je nach der Gewinnungsart — in variablen Verhältnissen einen hochdrehenden Bestandtheil ($[\alpha]_D = +75^\circ$) enthält, der auch in verschiedenen Tanninderivaten (Tannigen, Tanniform) erhalten bleibt.

Meine Resultate sind inzwischen von verschiedenen Seiten vollauf bestätigt worden, so leitet Aweng⁴⁾ auf Grund des Verhaltens von

¹⁾ Diese Berichte 30, 3151.

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 22, 362 (1890).

³⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 30, 339 (1898).

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1898, I, 641.

Tannin gegen Formalin den Schluss ab, dass das Tannin kein einheitlicher Körper sei; während ich durch fractionirte Fällung und Dialyse die Zerlegung des Tannins vollführte, gelang es Kunz-Krause¹⁾, mittels Capillaranalyse die gleiche Fractionirung zu bewerkstelligen. Rosenheim und Schidrowitz²⁾ wandten zur Fractionirung des Tannins Aceton, Aether und Wasser an und erhielten ebenfalls einen hochdrehenden Antheil mit $[\alpha_D] = +75''$, der sich nicht weiter veränderte und demnach eine Gerbsäure mit constanter Drehung repräsentirt.

In der vorliegenden Mittheilung möchte ich einen experimentellen Beitrag zu der weiteren Frage liefern: ist die Constitution des Tannins thatsächlich identisch mit der von Schiff für die α -Digallussäure abgeleiteten? Die einzige Differenz, die Schiff³⁾ aufzudecken konnte, war der Schmelzpunkt, indem die aus Gallussäure erhaltene Substanz bei etwa 110—115° erreicht, während die natürliche (zuckerhaltige) Gerbsäure bei dieser Temperatur noch fest ist; hiernach schliesst Schiff: »ich stehe nicht im Geringsten an, die so erhaltene Substanz als mit Gerbsäure identisch anzusprechen«⁴⁾. Diese Ansicht Schiff's ist ziemlich allgemein angenommen; dagegen gelangt Böttinger⁵⁾ auf Grund seiner Studien über die von ihm erhaltene β -Digallussäure zu dem Resultat: »So grosse Aehnlichkeit die Digallussäure mit dem Tannin zeigt, so möchte ich sie einstweilen doch nicht mit demselben identificiren, zumal sie beim Kochen mit verdünnter Salzsäure keine Gallussäure zurückbildet; ich halte sie vielmehr für eine mit dem Tannin isomere Verbindung.« Meine Versuche bezogen sich auf die Schiff'sche α -Digallussäure und das käufliche reinste Tannin.

Die α -Digallussäure wurde aus Gallussäure (100 g), die in 500 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst war, und Arsensäure (10 g), ebenfalls in 250 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst, nach den Angaben von Schiff⁶⁾ dargestellt; nach 4—5-mal wiederholter Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff waren in der Digallussäure nur noch ganz minimale Spuren von Arsen nachweisbar. Die endgültige Reinigung der Säure geschah durch Auflösen in Aethylacetat und fractionirte Fällung mit Benzol; die im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete α -Digallussäure gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

$C_{14}H_{10}O_9$. Ber. C 52.17, H 3.11.
Gef. » 52.27, 52.85, » 4.33, 3.76.

¹⁾ Chem. Centralbl. 1898, II, 946.

²⁾ Journ. of Chem. Soc. 73, 882 und 885 (1898).

³⁾ Ann. d. Chem. 170, 53 (1873).

⁴⁾ Ann. d. Chem. 170, 53, 60, 68, 72, 75.

⁵⁾ Diese Berichte 17, 1479, 1503 (1884). ⁶⁾ Ann. d. Chem. 170, 61.

Sie hat keinen scharfen Schmelzpunkt, indem sie bei ca. 120° zusammenfällt und bei 150° sich zu zersetzen beginnt; sie ist leicht löslich in Aceton, Aethylacetat, Aethyl- und Amyl-Alkohol, Eisessig. In 10-procentiger, alkoholischer Lösung ist die α -Digallussäure optisch absolut inactiv.

Das Tannin wurde gereinigt, indem das reinste käufliche Product (100 g) in 250 g Amylalkohol gelöst und mit 350 g Aether versetzt wurde; durch Filtration wurde die Lösung von einem ausgeschiedenen bräunlichen Pulver getrennt und mittels Benzin fractionirt gefällt. Das derart gereinigte »reine Tannin« wurde im Vacuumexsiccator getrocknet und analysirt:

$$\begin{array}{l} \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5. \quad \text{Ber. C } 52.17, \quad \text{H } 3.11. \\ \text{Gef. } \gg 52.51, 51.85, \gg 3.95, 3.59. \end{array}$$

Mit diesen so gereinigten Präparaten wurden nun die nachstehenden Versuche angestellt.

I. Molekulargewichtsbestimmung.

Die Ermittlung des Molekulargewichts geschah nach der Siedemethode, wobei als Lösungsmittel Aceton diente.

Für Tannin wurden folgende Resultate erhalten: in 15.86 g Aceton waren gelöst 1.26 käuf. Tannin (Schuchardt), die Siedepunkterhöhung betrug 0.087°; hieraus

$$M = 17.1 \frac{1.26 \cdot 100}{15.86 \cdot 0.087} = 1560;$$

zwei weitere Versuche ergaben 1350 und 1500.

Für ein nach obigem Verfahren geneigtes Tannin-Merck wurden dagegen geringere Werthe erhalten, und zwar 1. für eine 6.38-procentige Lösung. Siedepunkterhöhung = 0.143°,

$$M = 17.1 \frac{6.38}{0.143} = 763;$$

2. für eine 11.84-procentige Lösung, Siedepunkterhöhung = 0.269°,

$$M = 17.1 \frac{11.84}{0.269} = 753.$$

α -Digallussäure lieferte folgende Ergebnisse:

Die Fraction III des nach dem skizzirten Verfahren gewonnenen Products gab für 0.2157 g Säure in 14.08 g Aceton eine Temperatursteigerung = 0.083°, demnach

$$M = 17.1 \frac{0.2157 \cdot 100}{0.083 \cdot 14.08} = 316,$$

für 0.425 g Säure in 14.08 g Aceton betrug die Siedepunkterhöhung = 0.168°, demnach $M = 307$.

Die Fraction V ergab für 0.6058 g Substanz in 17.42 g Aceton. $d = 0.188^\circ$, demnach $M = 316$.

Hiernach sind Tannin und α -Digallussäure, ihren Molekulargrößen nach, unzweideutig verschieden; da für die Formel $C_{14}H_{10}O_9$ das Molekulargewicht = 322 sich berechnet, so folgt aus den Messungen, dass der α -Digallussäure ein normales Molekulargewicht zukommt, während das Tannin die verdoppelte bis vierfache Molekulargröße besitzt; die α -Digallussäure kann daher keinesfalls als die inactive Modification des optisch-activen Tannins angesehen werden. Bezüglich des Molekulargewichts von Tannin und α -Digallussäure liegen bereits frühere Messungen vor; Paternó¹⁾ ermittelte für Tannin in Wasser das Molekulargewicht zu 2643—3700; für α -Digallussäure ergibt sich in Eisessig das doppelte Molekulargewicht ($M = ca. 660$). Dass diese Werthe Paternó's jedoch mit Fehlern behaftet sind, zeigte Ssabanejew²⁾; nach diesem Forscher hat wasserfreies Tannin sowohl in wässrigen, als auch in Eisessiglösungen das Molekulargewicht $M = 1104$, resp. 1113, oder nach Correctur in Bezug auf die vorhandene Gallussäure: $M = 1322$. Nebenbei sei bemerkt, dass die Gallussäure in Wasser und Eisessig das Molekulargewicht 166—168 aufwies. Wie zu ersehen ist, stehen die Daten Ssabanejew's in relativ guter Uebereinstimmung mit den oben von mir ermittelten Zahlen.

II. Elektrische Leitfähigkeit.

Bei der Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit beider Körper, d. h. des gereinigten und getrockneten Tannins und der gereinigten und getrockneten α -Digallussäure, wurde die Molekel $C_{14}H_{10}O_9$ zu Grunde gelegt; die Messungen geschahen in wässrigen Lösungen bei 25.0° nach der allbekannten Methode. Es bedeuten:

v = Anzahl Liter, in denen 1 Mol. = 322 g gelöst waren,

μ_v = molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung v ,

$m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, μ_∞ = molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung,

K = Affinitätsconstante = $\frac{m^2}{(1-m)v}$

Tannin:				α -Digallussäure:		
v	μ_v	100 m	K	μ_v	100 m	K
32	1.95	0.54	0.0001	6.82	1.95	0.0012
64	2.38	0.68	0.00007	9.34	2.67	0.0011
128	3.05	0.87	0.00006	12.99	3.71	0.0011

$\mu_\infty = 350.$

$K = -$

$K = 0.0012.$

Es ist ohne Weiteres augenscheinlich, dass wir es hier mit zwei ganz verschiedenen Substanzen zu thun haben; wäre die

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 458 (1889).

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 22, 104 (1890).

bisherige Annahme richtig, d. h. würde das Tannin die active Modification, die α -Digallussäure die racemische Form ein- und desselben Körpers darstellen, so müssten die Daten für die elektrische Leitfähigkeit bei beiden Körpern identisch sein, da solches von Ostwald¹⁾ für die verschiedenen Modificationen der Weinsäure und Aepfelsäure, von Eykman²⁾ für die Chinasäure, und von mir³⁾ für die Wein-, Aepfel-, Mandel-, Isocampher-, Campher-, Chlorbernstein-, Brombernstein- und Glutamin-Säure bereits nachgewiesen worden ist. Im vorliegenden Falle sind die Daten nicht allein verschieden der Grösse nach, sie sind auch verschieden der Art nach, was auf eine ganz verschiedene Constitution für beide Messobjecte hinweist: die α -Digallussäure zeigt das Verhalten einer schwachen Säure, und zwar von der Stärke der Propionsäure, das Tannin dagegen verhält sich wie ein Salz, vorausgesetzt, dass man die geringe Leitfähigkeit des Tannins nicht durch die Beimengung anorganischer Stoffe (die nahezu constant in der Gerbsäure vorkommen) erklären und das Tannin alsdann für einen Nichtelektrolyten ansehen will. — Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Affinitätsconstante der α -Digallussäure deutlich verschieden und zwar geringer ist, als die ihres Ausgangsmaterials, indem für die Gallussäure die Constante nach Ostwald $K = 0.0040$ beträgt.

III. Titrirversuche.

Der bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zu Tage getretene Unterschied in der Acidität der beiden Säuren, Gerbsäure und α -Digallussäure, äussert sich auch beim Titriren: Tannin in wässrigem Alkohol giebt beim Titriren mit $\frac{1}{20}$ -norm. Baryt (Phenolphthaleïn als Indicator) eine trübe, blutrothe Flüssigkeit, während die α -Digallussäure eine röthliche, klare Lösung liefert, wobei das Tannin mehr Barytwasser bis zum bleibenden Auftreten der Rothfärbung verlangt; es muss bemerkt werden, dass bei beiden Säuren ein scharfes oder der Anzahl der Carboxylgruppen entsprechendes Titriren überhaupt nicht möglich ist.

IV. Lichtabsorption.

Dass das Tannin von der α -Digallussäure verschieden ist, ergibt sich ebenfalls, wenn man die beiden Stoffe spectrometrisch vergleicht. Zur Untersuchung gelangten gleich concentrirte Lösungen des Tannins und der α -Digallussäure, die durch Zusatz von Eisensalaun und Natriumpyrophosphat in constant gefärbte Flüssigkeiten verwandelt

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 371 ff. ²⁾ Diese Berichte 24, 1298.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 465; diese Berichte 20, 1698 ff.

wurden¹⁾. Die angewandten Lösungen waren: I. eine 1-procentige, wässrige Tanninlösung, Ia. eine 1-procentige, wässrige α -Digallussäurelösung, II. eine wässrige Lösung, die im Liter 0.898 g krystallisirten Eisensulfat und 2.5 g krystallisirtes Natriumpyrophosphat enthielt, III. eine Lösung, die im Liter 50 g krystallisirtes Natriumpyrophosphat aufwies. Gearbeitet wurde mit dem Krüss'schen Universal-spectralapparat und bei verschiedenen Spectralregionen. Von den zahlreichen Beobachtungen seien nur zwei Reihen herausgegriffen:

1. Tannin:		α -Digallussäure:	
5 cem der Lösung I		5 cem der Lösung Ia	
5 " " " II		5 " " " II	
10 " " " III		10 " " " III	
20 cem		20 cem	
$c = 0.25.$			
Spectralregion	Extinctionscoefficient der Tanninlösung	Extinctionscoefficient der α -Digallussäurelösung	
$\lambda = 705 - 670$	0.22915	0.50169	
670 - 640	0.38196	0.60907	
640 - 613	0.55440	0.75697	
613 - 587	0.76701	1.09152	
587 - 567	1.02688	1.69897	
567 - 548	1.32791	2.00000	
2. 5 cem der Lösung I		5 cem der Lösung Ia	
		+ 10 cem der Lösung II	
		+ 10 " " " III	
		+ 25 " Wasser,	
$c = 0.1.$			
$\lambda = 785 - 743$	0.14418	0.22005	
743 - 705	0.13077	0.31426	
705 - 670	0.31159	0.48413	
670 - 640	0.49895	0.72354	
640 - 613	0.75203	1.00137	
613 - 587	1.16750	1.56864	
587 - 567	1.50864	1.82391	

Die Zahlen bedürfen keines Commentars, indem sie nur zu deutlich die Verschiedenheit der beiden Untersuchungsobjecte erweisen; in allen Fällen ist unter genau denselben Bedingungen der Extinctionscoefficient des Tannins verschieden — und zwar geringer — gegenüber den Lösungen der α -Digallussäure²⁾.

¹⁾ Gerhard, Archiv f. Pharmacie 230, 709.

²⁾ Meinem ehemaligen Assistenten, Hrn. L. Stiessberger, der u. A. die obigen Messungen ausgeführt hat, sage ich für die verständnisvolle Mitwirkung meinen besten Dank.

V. Dass auch in chemischer Beziehung das Tannin ganz scharf von der α -Digallussäure sich unterscheidet, kann man mit Hilfe folgender Reaction nachweisen: Versetzt man eine 10-procentige, alkoholische Lösung des käuflichen oder gereinigten Tannins mit dem halben bis gleichen Volumen einer ca. 5-procentigen, alkoholischen Lösung von Arsensäure (Kahlbaum), so coagulirt die ganze, anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit und stellt nach kurzer Zeit eine im Ansehen unveränderte, gelblich durchsichtige, glasartige Masse dar, die nicht schmilzt und beim starken Erwärmen sich bräunt; gepulvert und im Vacuum getrocknet ist die Substanz in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen wird sie von Natronlauge aufgenommen und aus dieser Lösung durch Mineralsäuren gefällt. Auch Tannigen verhält sich der Arsensäurelösung gegenüber ähnlich dem Tannin. — Das Gerinnen des Tannins vollzieht sich recht schnell: so zeigte eine Probe von 5 ccm obiger Tanninlösung nach dem Versetzen mit 5 ccm der citirten Arsensäurelösung bereits nach kurzer Zeit ein Coaguliren, und nach $1\frac{1}{2}$ Stunden war die Lösung in eine starre, leimharte, klare Masse umgewandelt; die specifische Drehung des Tannins betrug:

für $c = 5, l = 1$ dem.

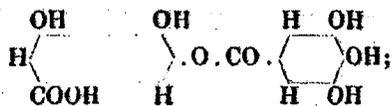
- a) in 95-procentigem Alkohol, $\alpha_D = +1.1^\circ, [\alpha]_D = +22^\circ,$
- b) mit Arsensäure versetzt, flüssig, $\alpha_D = +0.60^\circ, [\alpha]_D = +12^\circ,$
- c) mit Arsensäure versetzt, coagulirt, fest, $\alpha_D = +0.60^\circ,$
 $[\alpha]_D = +12^\circ.$

Hieraus resultirt, dass der Arsensäurezusatz eine sehr erhebliche Abnahme in der Drehung des Tannins bewirkt, dass andererseits aber die specifische Drehung des flüssigen wie des coagulirten Arsensäure-tannins die gleiche ist; zum Herbeiführen der Coagulation bedarf es jedoch garnicht so grosser Mengen Arsensäure, indem z. B. bereits 0.6 ccm der 5-procentigen Arsensäurelösung 5 ccm der 10-procentigen Tanninlösung zum Erstarren bringen können, d. h. ca. $\frac{1}{10}$ Molekel Arsensäure coagulirt 1 Mol. Tannin.

Behandelt man in gleicher Weise die α -Digallussäure mit Arsensäure, so bleibt die Lösung sogar nach monatelangem Stehen noch flüssig; ein solches Resultat war von vornherein zu erwarten, da bei der Darstellung der α -Digallussäure die Arsensäure ebenfalls und in alkoholischer Lösung anwesend war, jedoch weder Schiff, noch irgend ein anderer Forscher ein Gerinnen der Lösung hierbei beobachtet hat.

Aus dem so differenten Verhalten des Tannins bei Anwesenheit von Arsensäure lässt sich der Schluss ziehen, dass auch in chemischer Hinsicht zwischen der α -Digallussäure und der Gerbsäure charakteristische Unterschiede bestehen, in keinem Falle daher von einer Identität beider Substanzen die Rede sein darf.

Der α -Digallussäure und der Gerbsäure schreibt Schiff die gleiche Constitution und Formel zu:



diese Auffassung ist unzureichend, da das Tannin sich als optisch-activ erwiesen hat, in der obigen Schematisirung aber asymmetrische Kohlenstoffatome nicht vorkommen; des Weiteren ist aber diese Auffassung falsch, da das Tannin in seiner Molekulargrösse, in seiner elektrischen Leitfähigkeit, in seinem Absorptionsvermögen und in seinem Verhalten gegen Arsensäure durchaus verschieden von der α -Digallussäure ist. Den beiden, bisher für identisch gehaltenen Körpern ist daher ein ganz verschiedener Bau beizufügen, wobei die Molekel des Tannins ungefähr viermal grösser als bisher anzunehmen ist; wir haben es demnach in dem »Tannin« mit einem hoch complicirten Gebilde zu thun, das durch Condensation entstanden und in der gewöhnlich zugänglichen Form mit anderen Stoffen vermischt ist. Die Constitution dieses Gebildes ist uns daher nicht nur nicht bekannt, sondern gegenwärtig noch dunkler und verwickelter geworden als je zuvor.

Riga, Polytechnicum. 27. November 1898.

533. Max Gröger: Ueber Dichte und Molekulargewicht des Ozons.

(Eingegangen am 10. December.)

A. Ladenburg veröffentlichte unlängst¹⁾ auf Grund seiner interessanten experimentellen Untersuchungen über das Ozon eine Berechnung von dessen Molekulargewicht, wobei ihm der principielle Fehler unterlief, aus dem Jodgewicht, welches der ozonhaltige Sauerstoff aus Jodkalium ausschied, das Ozongewicht unter der erst zu beweisenden Annahme, dass das Molekulargewicht des Ozons 48 sei, abzuleiten, welchen er später²⁾ selbst durch Aufstellung der beiden voneinander unabhängigen Gleichungen:

$$x = \frac{d-1}{D-1} \cdot 100$$

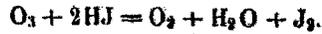
und

$$i : \left(\frac{v \cdot x}{100} D \cdot 0.001429 \right) = 253.06 : (D \cdot 1.1056 \cdot 28.9)$$

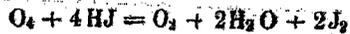
¹⁾ Diese Berichte 31, 2508.

²⁾ Diese Berichte 31, 2830.

berichtigt. Die zweite Gleichung sagt aus, dass das Gewicht des aus Kaliumjodid ausgeschiedenen Jodes zu dem Gewicht des die Ausscheidung bewirkenden Ozons sich verhalte, wie das Molekulargewicht des Jodes zum Molekulargewicht des Ozons. Wenn es nun, wie es nach den übereinstimmenden Angaben der Literatur angenommen werden muss, erwiesen ist, dass bei der Absorption des Ozons aus ozonhaltigem Sauerstoff durch Jodkaliumlösung eine Aenderung des Gasvolumens nicht eintritt, so gilt diese Beziehung wieder nur für den Fall, dass die Ozonmolekel aus drei Atomen Sauerstoff bestehend angenommen wird, wegen der Gleichung:



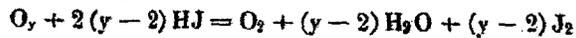
Hätte aber die Ozonmolekel die Grösse O_4 , so würde wegen



eine Ozonmolekel zwei Jodmolekeln ausscheiden.

Dass aus der Dichte des ozonhaltigen Sauerstoffes und aus der Jodmenge, die er aus Jodkalium ausscheidet, die Molekulargrösse des Ozons sich überhaupt nicht ableiten lässt, glaube ich durch folgende Ueberlegung nachzuweisen.

Gesetzt den Fall, die Ozonmolekel wäre O_y , oder was dasselbe ist, die auf Sauerstoff bezogene Dichte des Ozons wäre $\frac{y}{2}$, so scheiden nach der Gleichung:



16 y Gewichtstheile Ozon 253.7 (y-2) Gewichtstheile Jod aus, 1 Gewichtstheil Ozon somit $\frac{253.7}{16} \cdot \frac{y-2}{y}$ Gewichtstheile Jod.

Enthielten nun 100 ccm ozonhaltigen Sauerstoffes x ccm Ozon, so wäre die auf Sauerstoff bezogene Dichte dieses Gemisches:

$$d = \frac{x}{100} \cdot \frac{y}{2} + \frac{100-x}{100} \cdot 1 \quad \text{I.}$$

Das im gleichen Volum befindliche Ozongewicht ist $x \cdot \frac{y}{2} \cdot 0.001429$ g (wobei 0.001429 g das Gewicht von 1 ccm Sauerstoff ist), die in Gramm ausgedrückte Jodmenge, die durch dieses ausgeschieden wird, ist

$$i = x \cdot \frac{y}{2} \cdot 0.001429 \cdot \frac{253.7}{16} \cdot \frac{y-2}{y} \quad \text{II.}$$

Gleichung I lässt sich umformen in

$$x(y-2) = 200(d-1),$$

Gleichung II in

$$x(y-2) = \frac{2 \cdot 16}{253.7 \cdot 0.001429} \cdot i.$$

Aus diesen beiden Gleichungen lässt sich weder x noch y berechnen, es ergibt sich aber daraus eine Beziehung zwischen der Dichte des

ozonhaltigen Sauerstoffes und der Jodmenge, welche dieser auszuschleiden im Stande ist, nämlich:

$$i = \frac{200 \cdot 253.7 \cdot 0.001429}{2 \cdot 16} (d - 1)$$

oder

$$i = 2.266 (d - 1),$$

d. h. die ausgeschiedene Jodmenge ist dem Dichtenunterschied zwischen ozonhaltigem und gewöhnlichem Sauerstoff proportional, unabhängig von der Grösse der Ozonmolekel.

Bei Ladenburg's Versuchen wurde $d = 1.3698$ gefunden, daraus berechnet sich $i = 0.8379$, während für 100 ccm³ des ozonhaltigen Sauerstoffes 0.893 g Jod gefunden wurden.

Der Ozongehalt ozonhaltigen Sauerstoffes wird sich demnach nur durch ein Absorptionsmittel bestimmen lassen, welches das Ozon als Ganzes absorbiert (wie das von Soret verwendete Zimmtöl oder Terpentinöl), ohne ein dem Ozon gleiches Volum gewöhnlichen Sauerstoffes zu hinterlassen.

Wien, 8. December 1898.

534. A. Brjuchonenko: Zur Frage betreffs der Identität der vier Affinitäten des Schwefels in den Sulfinen.

[Aus dem organischen Laboratorium der Universität zu Moskau.]

(Eingegangen am 19. December.)

Wenn bei der Vereinigung des Thioäthers, $R_2'S$, mit dem Jodure, $R'J$, dieselbe Verbindung eben dasselbe Sulfinjodid resultirt, wie aus dem Thioäther, $R'R''S$, und dem Jodure, $R'J$, so kann es sich hier augenscheinlich weder um Molekular-Verbindungen, noch um einen Unterschied der Schwefel-Affinitäten handeln. Solche Schlüsse bleiben immer nur wahrscheinlich, da die Möglichkeit intramolekularer Umwandlungen durchaus nicht ausgeschlossen ist, obgleich man dieselbe ziemlich sicher verhüten kann, wenn man bei niedrigen Temperaturen arbeitet und verwickelte und energische Reactionen, wie auch verschiedene Manipulationen, wie Umkrystallisiren u. s. w. vermeidet. Die einzige Arbeit, durch welche ein Unterschied in den Schwefelaffinitäten bewiesen und welcher viele Jahre hindurch nicht widersprochen wurde, war die im Jahre 1876 von Krüger¹⁾ ausgeführte. Dieser hatte bewiesen, dass das Diäthylmethylsulfinjodid, $(C_2H_5)_2(CH_3)SJ$, das aus $(C_2H_5)_2S$ und CH_3J resultirt, mit dem aus $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_3$ und

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 14, 193—213.

C_7H_7J entstehenden Sulfine nicht identisch sei. Seiner Ansicht nach hatte er zwei isomere Verbindungen erhalten. Es war Krüger freilich nicht gelungen, diese Sulfinjodide rein zu erhalten, doch erhielt er durch die Umwandlung derselben in Sulfinchloride Doppelsalze mit verschiedenen Metallchloriden. Diese Doppelsalze hatten verschiedene Eigenschaften und eine verschiedene Krystallform, wie es zwei Isomeren zukommt. Die von Krüger gefundenen Unterschiede der beiden Isomeren wurden hernach von Blaikie, Crum Brown und Nasini bestätigt. Daher schien es Vielen, dass die vier Schwefelaffinitäten in den Sulfinen nicht gleichwerthig seien, da der Betrachtung der Letzteren als isomere Molekularverbindungen allgemein anerkannte, wichtige Gründe widersprachen.

In der Folge bewiesen jedoch die Chemiker Klinger und Maassen¹⁾, dass Krüger und dessen Bestätiger, da sie zur Darstellung der Sulfine eine Temperatur von 100° benutzt hatten, nicht zu den erwarteten, sondern zu einem Gemisch verschiedener Sulfine gelangt waren. Klinger und Maassen stellten eine ganze Reihe gemischter (d. h. verschiedene Radicale enthaltender) Sulfine dar, indem sie bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur arbeiteten. Aber unter den von ihnen erhaltenen Metalldoppelsalzen erwies sich kein einziger Isomeriefall. Uebrigens konnten die Sulfinjodide selbst in Folge ihrer Hygroskopicität und Zersetzbarkeit von Niemand untersucht werden. Die Resultate blieben dieselben, einerlei ob die Vereinigung der Jodüre mit den Thioäthern bei 20° , oder bei $0-10^\circ$ im Laufe eines Monats, oder in 2-3 Stunden erfolgte.

Jedoch in demselben Jahre 1888, wie die Arbeit von Klinger und Maassen, erschien eine Untersuchung, durch welche die Frage nach der Isomerie der Sulfine und der Verschiedenartigkeit der Schwefelaffinitäten von Neuem aufgeworfen wurde. Eigentlich wiederholten jedoch R. Nasini und A. Scala²⁾ den Fehler Krüger's.

Ogleich nach der Arbeit von Klinger und Maassen, wie mir scheint, an der Identität aller vier Schwefelaffinitäten in den Sulfinen nicht mehr zu zweifeln ist, so hielt ich es trotzdem nicht für überflüssig, dieser Frage von anderer Seite näher zu treten. Ich beabsichtigte, die optische Activität des Amylälthylmethylsulfinjodids mit der des Amylmethylälthylsulfinjodids zu vergleichen, welche beide aus ein und demselben optisch-activen Amylalkohol erhalten worden waren. Auf diese Weise konnte ich diese Jodverbindungen selbst und nicht ihre Doppelsalze, freilich nur in wässriger Lösung, vergleichen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 248, 193; 252, 243.

²⁾ Gazz. chim. ital. 22, 62.

Gleich anfangs stellte sich mir aber von anderer Seite ein Hinderniss entgegen. Es fragte sich nämlich, ob diese chemischen Verbindungen überhaupt dargestellt werden können, da bekanntlich Prof. Saytzev¹⁾, ohne die in der Kälte vor sich gehende Vereinigung des Methyljodids mit dem Amyläthylthioäther zu bemerken, beim Erwärmen eines Gemisches derselben im Rohre auf 100°, an Stelle des erwarteten gemischten Sulfin Trimethylsulfin, $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$, erhalten hatte. Gegen die Möglichkeit der Vereinigung sprach auch der Versuch von Heymann²⁾, der weder in der Kälte, noch durch Erwärmen eine Vereinigung selbst des Methyljodids mit Butylsulfid bewirken konnte.

Zunächst gelang mir die Vereinigung des Methyljodids mit dem schwach activen Aethylisoamylthioäther, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$. Aus dem gewöhnlichen Isoamylalkohol dargestellt, zeigte letzterer

$$[\alpha]_D = \frac{+2.85^\circ}{0.836} = +3.41^\circ \text{ bei } t = 18.5^\circ.$$

In ein Kölbchen wurden 6.6 g des Thioäthers und 7.1 g Methyljodid gethan, was je einem Molekül beider Substanzen entsprach. Während der ersten Minute war das erhaltene Gemisch eine homogene, durchsichtige Flüssigkeit, die sich aber bald trübte, wobei an den Wandungen des Kölbchens sich Tröpfchen absetzten. Der verschlossene Kolben wurde dann im Dunkeln stehen gelassen. Am anderen Tage hatte sich am Boden eine dicke Schicht eines braunen Syrups abgeschieden, und über derselben an den Wandungen des Kolbens eine Schicht einer weissen, krystallinischen Substanz. Nach drei Tagen jedoch war keine Spur von Flüssigkeit mehr zu sehen, der ganze Inhalt des Kolbens bestand aus einer festen Masse, deren unterer Theil braun und glasig, während der obere weiss und dichtkrystallinisch war. Die Reaction war also in drei Tagen vollkommen beendigt. Die erhaltene Masse wurde dann in [wenig Wasser³⁾] gelöst und die Lösung, zur Entfernung zurückgebliebener Spuren der nicht in Verbindung getretenen Substanzen, mit etwas Aether ausgeschüttelt, in welchem das Sulfin unlöslich ist. Darauf wurde der Aether abgeschieden und die durch ausgeschiedenes Jod rothgefärbte, durchsichtige, neutrale Lösung des Sulfin über Schwefelsäure in ein Vacuum in's Dunkle gestellt. Beim Verdunsten des Wassers erstarrte das Sulfin allmählich zu einer brüchigen, goldigen, glasartigen, durchsichtigen Masse mit in Folge von Krystallisation entstandenen Rissen. Die Masse wurde in Stücke geschlagen, damit sie besser austrockne.

¹⁾ Ann. d. Chem. 144, 145.

²⁾ Diese Berichte 7, 1287.

³⁾ Wenn das Sulfin mit überschüssigem Wasser rasch geschüttelt wird, so entsteht unter Ausscheidung von Schwefel eine starke Trübung. Bei langsamem Auflösen dagegen erscheint keine Trübung.

Nach langem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure bildete ein Theil des Sulfin am Boden des Krystallisators reguläre, durchsichtige, farblose Nadeln von etwa 7 mm Länge. Die übrige Masse erschien in Form von ganz harten Bruchstücken, die von aussen goldig und im Bruche gelb waren. Mit der Zeit bräunte sich das Sulfin selbst im Dunkeln und im Vacuum¹⁾. An der Luft zerfloss es bald; mit Salpetersäure schied es schon in der Kälte Jod aus, wobei der Schwefel vollkommen unoxydirt blieb, denn selbst beim Erwärmen im zugeschmolzenen Rohre mit rother Salpetersäure auf 170—180° während mehrerer Stunden bildete sich keine Schwefelsäure. Sowohl in wässriger, als auch in alkoholischer Lösung, sowie in einem Gemische beider Lösungsmittel, bildete dieses Sulfin, an Stelle der krystallinischen Verbindung²⁾ mit Cadmiumjodid bei gewöhnlicher Temperatur immer einen Niederschlag in Form eines dicken Oeles. Ein Theil der Substanz wurde auf einer porösen Thonplatte gepulvert und mit letzterer im Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Nach einigen Tagen wurde das Pulver rasch in Probirrröhrchen geschüttet, die verkorkt, gewogen und wieder in's Vacuum zum Trocknen gestellt wurden. Als dann nach zwei Tagen die Wägungen wiederholt wurden, erwies sich das Gewicht der Probirrröhrchen als unverändert. Bei der Analyse gaben 0.2906 g Substanz 0.2484 g AgJ, d. h. 0.1342 g J, was 46.18 pCt. entspricht, während sich nach der Formel $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{SJ}$ 46.30 pCt. Jod berechnen.

Das erhaltene Methyläthylamylsulfinjodid zeigte in wässriger Lösung eine geringe Drehung der Polarisationsebene; eine 18-procentige Lösung z. B. zeigte:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot 0.93}{1.18 \cdot 1.057} = + 4.88'' \text{ bei } t = 18^\circ.$$

Verbindung von optisch-activem $\text{C}_3\text{H}_{11} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ mit CH_3J .

Ganz wie in dem vorhergehenden Falle wurde in eben denselben Mengen ein Gemisch von Methyljodid mit dem Aethylamyl-

¹⁾ Dies Verhalten zeigen alle Sulfine. Unter dem Einfluss des Lichts, der Luft u. s. w. wird unter den gegebenen Bedingungen ein ganz unbedeutender Theil des Sulfin zerersetzt, wobei die entstehenden flüchtigen Producte einen Theil der im Exsiccator befindlichen Schwefelsäure zersetzen. Das hierdurch auftretende schweflige Gas zersetzt nun seinerseits das Sulfin u. s. w., sodass bei längerem Aufbewahren im Vacuum das Sulfin vollständig zerersetzt werden kann unter Bildung von Jod, Jodwasserstoff, Schweflige Säure, Thioäthern u. s. w. Nichts dergleichen liess sich beim Trocknen der Sulfine über Chlorcalcium oder ungelöschtem Kalk beobachten, wobei farblose, durchsichtige Syrupe erhalten wurden.

²⁾ Solche Verbindungen erhielten Klünger und Maassen mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{SJ}$ und mit $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SJ}$.

thioäther, der $[\alpha]_D = \frac{12.38^0}{0.838} = + 14.71$ bei $t = 19^0$ zeigte¹⁾, in einem verschlossenen Kolben der gegenseitigen Einwirkung im Dunkeln überlassen. Zum Unterschiede vom schwach-activen Sulfide jedoch ging die Reaction langsam vor sich. Nach 22 Tagen war nur ein unbedeutender Theil der Flüssigkeit nicht in Reaction getreten; nachdem aber dieser Theil abgeschieden war, ging in ihm die Vereinigung weiter und es bildete sich ein dicker Syrup. Auf diese Weise nahm die Reaction etwa 30 Tage in Anspruch. Das Reactionsproduct war ein rother, dickflüssiger Syrup, dessen Auswaschung mit Aether in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wurde. Das Stehenlassen des Sulfins unter Aether rief keine Krystallisation hervor. Die vollkommen klare, goldige, wässrige Lösung des Sulfins liess man im Vacuum über Schwefelsäure im Dunkeln verdunsten. Nach 2 Wochen begann die Krystallisation, jedoch nur oberflächlich²⁾, sodass deren Beendigung nicht abgewartet wurde. Eine 28-procentige Lösung dieses Sulfinjodids in Wasser von $d_{19}^{19} = 1.091$ zeigte: $\alpha_D = + 4.25$ bei $l = 10$ cm und $t = 19^0$

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot 4.25}{28 \cdot 1.091} = + 13.91^0 \text{ bei } t = 19^0.$$

Die übrigen Eigenschaften dieses Sulfins waren die gleichen, wie die des vorigen.

Verbindung von optisch-activem $C_5H_{11} \cdot S \cdot CH_3$ mit C_2H_5J .

Der angewandte Thioäther³⁾ zeigte: $[\alpha]_D = \frac{11.15}{0.8426} = + 13.24^0$ bei $t^0 = 20^0$.

Ein Gemisch dieses Methylamylthioäthers mit Aethyljodid im molekularem Gewichtsverhältniss und in fast absolut denselben Mengen wie in den vorhergehenden Fällen, schied schon in der Kälte einen dicken Syrup aus, dessen Menge beim Stehen (im Dunkeln) beständig zunahm. Die Reaction geht aber äusserst langsam vor sich: in zwei Monaten war kaum die Hälfte des angewandten Gemisches in Reaction getreten und erst nach Ablauf eines Jahres war die Vereinigung fast beendigt. Das erhaltene Methylamyläthylsulfinjodid, $(CH_3)(C_5H_{11})S \cdot C_2H_5J$, zeigte dasselbe Aussehen und dieselben Eigenschaften wie das oben beschriebene optisch-active Sulfins. Zum Unterschiede vom schwach-activen Sulfine konnte es gleichfalls nur mit äusserster Schwierigkeit zum Krystallisiren gebracht werden. Aber

¹⁾ Vergl. meine letzte Abhandlung im Journ. f. prakt. Chem. 1898, H. 12.

²⁾ Dasselbe Resultat wurde auch nach zwei Monaten erhalten.

³⁾ Erhalten wurde er analog dem oben beschriebenen Thioäther aus dem Amylalkohol von $[\alpha]_D = - 4.34$ bei $t^0 = 18^0$.

gleich den beiden oben beschriebenen löste es sich in Wasser und in Alkohol und war in Aether und in Benzol unlöslich. Das Sulfid wurde in der gleichen Wassermenge wie das vorher beschriebene gelöst und nach dem Auswaschen mit Aether im Vacuum über Schwefelsäure ebenso lange wie das obige getrocknet und dann unter denselben Bedingungen gewogen und in Wasser gelöst. Eine 38-procentige Lösung desselben besaß dasselbe Drehungsvermögen wie obiges Sulfid:

$C_4H_{11}SC_2H_5 \cdot CH_3J$ $[\alpha]_D = +13.91^\circ$ bei $t^\circ = 19^\circ$ und bei einer Concentration von 28 pCt.

$C_5H_{11}SCH_2 \cdot C_2H_5J$ $[\alpha]_D = +13.90^\circ$ bei $t = 19^\circ$ und bei einer Concentration von 38 pCt.

Bei der Aenderung der Concentration ihrer wässrigen Lösungen erleidet das spezifische Drehungsvermögen dieser Sulfide augenscheinlich eine sehr geringe Aenderung. Es ergibt sich dies daraus, dass das letztere dieser beiden Sulfide, als es nochmals mit Aether ausgewaschen und bis zur Consistenz eines dicken, farblosen Syrups im Vacuum über Chlorcalcium und ungelöschtem Kalke verdunstet wurde, in wässrigen Lösungen das folgende Drehungsvermögen zeigte:

$[\alpha]_D$	Concentration	$\frac{t}{D}$	t°	d_{20}^t
+ 13.83 ^o	29.7 pCt	+ 4.50	19 ^o	1.0854
+ 13.80	38.5 "	+ 6.00	19 ^o	1.1300.

Zu bemerken ist, dass, wenn die angeführten Daten über die optische Activität der aus dem optisch-activen Amylalkohol erhaltenen Sulfide auch keinen absoluten Werth haben — in Anbetracht der Unbeweisbarkeit dessen, dass die Präparate vollkommen trocken waren —, ihnen doch, wie mir scheint, der relative Werth nicht abgesprochen werden kann (den zu bestimmen ich mir auch zum Hauptziele gesetzt hatte); denn die Producte waren aus ein und demselben Amylalkohol dargestellt worden. die Ausbeute¹⁾ war in allen Fällen fast die theoretische und die Concentration der Lösungen der Sulfide wurde unter gleichen Bedingungen, also auch in gleichem Grade erreicht.

In Anbetracht der praktischen Schwierigkeiten beim Manipuliren mit solchen Substanzen ist anzunehmen, dass die von mir auf ver-

¹⁾ Das Amyljodid, sowie das Amylmercaptan, von denen ausgegangen wurde, waren dieselben. Die Ausbeute an Mercaptan und gemischten Thioäthern, sowie an den Sulfiden betrug, in Bezug auf das Jodür, 95 pCt. der theoretischen Mengen. Ueber die Wichtigkeit solcher Bemerkungen werde ich besonders berichten.

schiedene Weise erhaltenen zwei Sulfine $(C_3H_{11})S(C_2H_5) \cdot CH_3J$ und $(C_3H_{11})S(CH_3) \cdot C_2H_5J$ das gleiche Drehungsvermögen besitzen und dass sie folglich identisch sind, was eben zu beweisen war.

Hiermit soll aber nicht gesagt sein, dass unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen keine Umlagerung von Radicalen stattgefunden haben konnte. Mir jedoch scheint es, dass wenn unter diesen Bedingungen identische Producte erhalten worden waren, dieses um so mehr der Fall sein musste in den Versuchen von Klinger und Maassen, mit denen die, augenscheinlich misslungenen, Arbeiten von Krüger, Nasini und Scala bis jetzt nicht übereinstimmen.

Augenscheinlich könnte auf analoge Weise, d. h. durch Bestimmen des Drehungsvermögens entsprechender Derivate des optisch-activen Amylalkohols die Identität der fünf Affinitäten des Stickstoffs, der vier Affinitäten des Kohlenstoffs und anderer bewiesen werden.

Von Interesse ist, wie mir scheint, auch ein anderer Nutzen, den man bisweilen aus Bestimmungen der optischen Activität ziehen könnte, nämlich die Feststellung des Molekulargewichts. Es wird z. B. behauptet¹⁾, dass die Sulfine sechswerthigen Schwefel enthalten und ein doppelt so grosses Molekulargewicht besitzen, als gewöhnlich angenommen wird. Diese Behauptung kann wohl kaum zugelassen werden, da das Drehungsvermögen der Sulfine fast dem der ihnen entsprechenden Thioäther gleich ist, die ein einfaches Molekulargewicht besitzen. Wenn die Sulfine polymerisirt wären, so würde ihr Drehungsvermögen um ein Vielfaches grösser sein, weil dann ihre Moleküle enthalten würden: 1. zwei active Amylradicale, die nach der empirisch richtigen Regel von Guey eine doppelte Drehung zeigen, und 2. zwei Schwefelatome, die das Drehungsvermögen noch verstärken, was ich am Disulfid beweisen konnte²⁾, welches eine fast dreimal grössere Drehung der Polarisationssebene zeigt, als das Amylmonosulfid.

In Wirklichkeit ergaben auch die nach der Methode von Raoult ausgeführten Bestimmungen des Molekulargewichtes, dass den Sulfinen die einfachen, ihnen gewöhnlich zugeschriebenen Formeln zukommen.

¹⁾ Vergl. z. B. Bernthsen, Lehrb. d. Organ. Chemie.

²⁾ Vergl. meine oben angeführte Abhandlung im Journ. f. prakt. Chem. 1898, H. 12.

585. A. Ellinger: Bildung von Putrescin (Tetramethylen-diamin) aus Ornithin.

(Eingegangen am 20. December.)

Der wichtige Befund von E. Schulze und Winterstein¹⁾, dass das Arginin beim Erhitzen mit Barytwasser in Harnstoff und Ornithin zerfällt, hat die Aufmerksamkeit der physiologischen Chemiker dieser Verbindung wieder zugewandt, die, nachdem sie vor etwa 20 Jahren durch M. Jaffé entdeckt war, lange Jahre hindurch eine etwas isolirte Stellung einnahm.

Jaffé²⁾ fand die Dibenzoyl-Verbindung des Ornithins, die Ornithursäure im Harn von Hühnern, welche mit Benzoësäure gefüttert waren. Er analysirte eine Reihe von Salzen der Base und sprach diese als eine Diamidovaleriansäure an. Diamidosäuren der Fettreihe waren damals weder synthetisch dargestellt, noch im Thier- oder Pflanzen-Körper aufgefunden, und erst als Drechsel³⁾ das Lysin als Spaltungsproduct des Caseins erhielt und als Diamidocaprinsäure erkannte, war ein Analogon für das Ornithin gefunden. Die in Hüfner's Laboratorium von Klebs⁴⁾ synthetisch dargestellte Diamidopropionsäure zeigte ebenso wie das Lysin die grösste Aehnlichkeit mit dem Ornithin. Hatte die Annahme Jaffé's durch diese Erfahrungen eine wesentliche Stütze erhalten, so stand doch zur vollen Erkenntniss der Constitution des Ornithins die Beantwortung der Frage aus, welches die Stellung der beiden Amidogruppen sei.

Die Versuche, Spaltungsproducte des Ornithins zu erhalten, welche Hr. Prof. Jaffé seiner Zeit anstellte, waren, wie er mittheilte, ohne Resultate geblieben, und analoge Versuche Drechsel's⁵⁾ mit dem Lysin hatten ebenfalls keine einheitlichen Körper ergeben. Ich versuchte deshalb, nicht mit Hilfe chemischer Agentien das Ornithin zu spalten, sondern durch die Wirkung von Fäulnisbakterien.

Schon Baumann und v. Udránszky⁶⁾ machten auf die Beziehungen aufmerksam, welche zwischen dem Ornithin und Putrescin herrschen könnten, welches sie als Tetramethylen-diamin identificirten. Sie stellten in der angeführten Arbeit Untersuchungen über diesen Zusammenhang in Aussicht. Soweit ich aber die Literatur übersehen konnte, sind solche nicht erschienen.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2879 u. Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 1 (1898).

²⁾ Diese Berichte 10, 1925 u. 11, 406.

³⁾ Ber. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 1892, p. 116.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 29, 301 (1894).

⁵⁾ Diese Berichte 25, 2454.

⁶⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, 562 (1889).

Da nun das Tetramethyldiamin als Product der Eiweissfäulniss von Brieger¹⁾ aufgefunden ist, das Ornithin aber als Spaltungsproduct des Arginins in allen Eiweisskörpern vorgebildet zu sein scheint, so versprach die Anwendung der Fäulnissmethode zur Aufklärung der Constitution des Ornithins Erfolg. Die Versuche rechtfertigten diese Vermuthung.

Salzsaures Ornithin, welches ich nach der von Jaffé beschriebenen Methode aus Ornithursäure durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure darstellte, wurde in etwa der hundertfachen Menge Leitungswasser gelöst, mit wenigen Tropfen Sodalösung schwach alkalisch gemacht und mit 2—3 Flocken eines faulenden Pankreas oder einigen Tropfen Pankreas-Faulflüssigkeit versetzt. Die Lösung wurde 3 Tage in einem mit Wattebausch verschlossenen Kolben im Brütschrank bei ca. 30° stehen gelassen. Sie wurde nach Ablauf dieser Frist mit Essigsäure schwach angesäuert, zum Sieden erhitzt, damit die geringen Quantitäten darin enthaltenen Eiweisses entfernt würden, und filtrirt. Das Filtrat wurde nach der Baumann-Schotten'schen Methode mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt. Dabei bildete sich eine unlösliche Benzoylverbindung, die meist schon nach mehrstündigem Stehen krystallinisch wurde. In andern Fällungen wurde die unreine Verbindung abfiltrirt, in heissem Alkohol gelöst und in Wasser gegossen, worauf sie sich dann krystallinisch abschied. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren zeigte sie den für das Dibenzoyltetramethyldiamin von früheren Beobachtern angegebenen Schmelzpunkt von 176°. Die Elementaranalyse ergab ebenfalls für diesen Körper stimmende Zahlen.

I. 0.2035 g Substanz gaben im offenen Rohr vorbraut 0.5474 g CO₂ = 73.36 pCt. C und 0.1256 g H₂O = 6.88 pCt. H.

II. 0.2229 g Substanz gaben nach Dumas 18.6 ccm N bei 15° und 762 mm Druck = 9.80 pCt. N.

C₁₄H₂₂(NH₂CO)₂C₆H₅₂ Ber. C 72.97, H 6.75, N 9.46.
 Gef. » 73.36, » 6.88, » 9.80.

Bei einem andern Versuche wurde die Lösung nach dem Faulen nach der Methode Brieger's²⁾ behandelt. Das Fäulnissproduct wurde, mit Salzsäure schwach angesäuert, auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und der Rückstand mehrfach mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wurde mit alkoholischem Quecksilberchlorid versetzt. Dabei schied sich ein reichlicher Niederschlag aus, welcher abfiltrirt und in wenig Wasser gelöst wurde. Die Lösung wurde mittels Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit, filtrirt und zur Trockne verdampft. Der krystallinische Rückstand

¹⁾ Die Ptomaine, Berlin 1886.

²⁾ Vgl. Hoppe-Seyler's Handbuch der physiol.-chem. Analyse p. 100.

wurde mit wenig 96-procentigem Alkohol warm extrahirt und der in Alkohol unlösliche Theil in wenig Wasser gelöst und unter Zusatz von Alkohol mit wässrigem Platinchlorid gefällt.

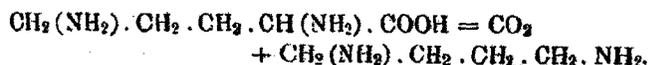
Das so erhaltene Platinsalz stimmte in seinen Eigenschaften mit denjenigen des Putrescin-Platinchlorids überein. Die Analyse ergab folgende Zahlen.

0.0820 g Sbst.: 0.0320 g Pt = 39.03 pCt.

$C_4H_{10} \cdot (NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 39.15. Gef. Pt 39.03.

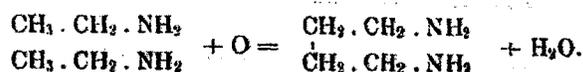
Die Ausbeute an Tetramethyldiamin war in allen Fällen eine geringe; mehr als etwa 12 pCt. der theoretischen Menge habe ich nie erhalten. In vielen Fällen konnte ich überhaupt nur Spuren der Benzoylverbindung isoliren. Doch darf dies Resultat nicht verwundern, da die Spaltung bei der Fäulniss gewiss nicht nur nach einer Richtung verläuft. Davon, dass das gebildete Putrescin aus dem Ornithin und nicht etwa aus den minimalen Quantitäten des zugesetzten Pankreas oder der Faulflüssigkeit stammt, habe ich mich zum Ueberflusse durch mehrere Controllversuche überzeugt.

Damit ist aber erwiesen, dass die Anordnung der Amidogruppen im Ornithin die gleiche ist wie im Tetramethyldiamin, wenn man nicht eine Umlagerung der Atomgruppen bei dem Fäulnissprocess annehmen will, wofür keine Gründe vorliegen. Die Spaltung verläuft also nach der Gleichung:



Von der Bildung von Kohlensäure habe ich mich in einem Versuche durch Auffangen des Gases und Absorption durch Kalilauge überzeugt.

Durch den angeführten Versuch scheint mir zugleich die Entstehungsweise des Putrescins bei der Eiweissfäulniss aufgeklärt. Baumann hatte noch angenommen, dass dieser Körper synthetisch aus 2 Molekülen Aethylamin, dessen Entstehung bei der Eiweissfäulniss Brieger ebenfalls nachgewiesen hatte, unter Mitwirkung von Sauerstoff sich bilde, also nach der Gleichung:



An Stelle dieser Auffassung, die auch in die Lehrbücher der physiologischen Chemie übergegangen ist, wird nun wohl die treten müssen, dass aus den Eiweisskörpern durch hydrolytische Spaltung Arginin, weiterhin daraus Ornithin und aus diesen durch Abspaltung von Kohlensäure Putrescin entsteht.

Auch für die δ -Amidovaleriansäure, welche E. und H. Salkowski¹⁾ aus faulendem Fleisch und Fibrin isoliren konnten, wird man wohl im Ornithin die Muttersubstanz annehmen dürfen, obwohl es mir noch nicht mit Sicherheit gelungen ist, die δ -Amidovaleriansäure in den Fäulnisproducten des Ornithins nachzuweisen. Da aber die genannte Säure, wie Schotten²⁾ gezeigt hat, schon beim Erhitzen für sich in Oxypiperidin übergeht, ist dieser Zusammenhang bedeutungsvoll für die Entstehung von Pyridinderivaten aus Eiweisskörpern. Diesen Vorgang dürfen wir bei der Entstehung mancher Alkaloide in den Pflanzen und, seitdem die neueren Untersuchungen über die wirksame Substanz der Nebennieren³⁾ diese ebenfalls in die Klasse der Pyridinderivate weisen, auch im thierischen Organismus annehmen. Durch Spaltung mittels concentrirter Salzsäure ist ausserdem ein Pyridinderivat von R. Cohn⁴⁾ aus Casein erhalten worden.

Die Entstehung eines Pyridinringes aus Eiweiss wird, nachdem für eine Amidogruppe im Ornithin die δ -Stellung nachgewiesen ist, verständlich, ohne dass ein im Eiweissmolekül vorgebildeter Pyridinkern angenommen werden muss.

Es liegt nahe, analog der Bildung des Putrescins aus Ornithin die Entstehung des Cadaverins, das von Ladenburg als Pentamethylendiamin identificirt wurde, aus Lysin anzunehmen. Durch meine bisherigen Versuche habe ich die Frage noch nicht entscheiden können, da mir nur eine geringe Quantität Lysin zur Verfügung stand, welche ich der Güte des Hrn. Prof. Kossel verdanke. Doch bin ich mit der Prüfung dieser Frage zur Zeit beschäftigt. Ich werde über diese Versuche sowie über Einzelheiten der in dieser Mittheilung wiedergegebenen Untersuchung ausführlicher in der Zeitschrift für physiologische Chemie berichten.

Königsberg i/Pr.

Universitäts-Laboratorium für medicinische Chemie.

¹⁾ Diese Berichte 16, 1191; vergl. auch Gabriel und Oschan, diese Berichte 24, 1364.

²⁾ Diese Berichte 21, 2235.

³⁾ Vergl. v. Fürth, Zeitschr. für physiol. Chem. 26, 15 (1898).

⁴⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. 22, 153.

596. F. Mylius und R. Dietz: Reine Platinmetalle im Handel.

[Mittheilung aus der phys.-techn. Reichsanstalt.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Mylius.)

Der Fortschritt der Technik, welcher für die seltener vorkommenden Elemente immer neue Anwendungen bringt, hat sich auch bei den Platinmetallen bemerkbar gemacht. Die Menge von Platin-erz, welche jährlich verarbeitet wird, ist auf viele Centner gestiegen. Man gewinnt daher neben dem Platin selbst auch dessen Begleitmetalle in viel grösserer Menge, als dies früher der Fall war. Das Iridium wird vielfach zu Legirungen, das Palladium in der Gasanalyse, das Rhodium zu thermoelctrischen Pyrometern, Ruthenium und Osmium in der Beleuchtungstechnik benutzt.

Die Verwendung dieser Metalle zu wissenschaftlichen Zwecken ist bisher wesentlich durch die Unreinheit der käuflichen Präparate erschwert worden, welche eine weitere Reinigung im Laboratorium nothwendig machte; diese ist aber zeitraubend und um so schwieriger ausführbar, als nur wenige Chemiker mit den für die Trennung der Platinmetalle nöthigen analytischen Methoden näher vertraut sind.

Die umfangreiche Literatur ist wenig übersichtlich. Betreffs der qualitativen Analyse findet der Praktikant in den Leitfäden theilweise zu wenig, theilweise zu viel.

Als Auhang ist dieser Mittheilung eine Zusammenstellung bekannter Reactionen beigelegt, welche einen möglichst einfachen Weg zur Unterscheidung der Platinmetalle neben einander darstellen soll. Die Einfachheit wird dabei freilich auf Kosten der Genauigkeit erzielt; man wird dafür aber finden, dass die einzelnen Metalle durch charakteristische Reactionen gekennzeichnet sind.

Handelt es sich um den Nachweis einzelner Platinmetalle in verdünnter Lösung, so wird man mit grossem Vortheil die kürzlich von Behrens¹⁾ mitgetheilten Reactionen benutzen.

Für die quantitative Analyse ist lediglich das Verfahren maassgebend, welches von Deville, Debray und Stas²⁾ eingehend geprüft und mit bekanntem Erfolge ausgeübt worden ist. Die spätere Revision der Atomgewichte hat die analytischen Kenntnisse noch wesentlich vervollständigt; es sind mithin alle Merkmale aufgezeichnet, welche zur chemischen Beurtheilung der Legirungen der Platinmetalle in Frage kommen.

¹⁾ Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse. 1895.

²⁾ Procès verbaux du comité internat. des poids et mesures 1877, 1878, 1879.

Von diesem analytischen Mittel hatte die Technik für die Reinigung der Platinmetalle bisher nur beschränkten Gebrauch gemacht. Das Platin selbst ist aber seit einigen Jahren¹⁾ im Zustande der Reinheit aus dem Deutschen Handel zu beziehen.

Die gegenwärtige Mittheilung hat namentlich den Zweck, darauf hinzuweisen, dass jetzt auch die übrigen Platinmetalle: Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium und Osmium für besondere Zwecke in hoher Reinheit von der Technik geliefert werden.

Von den Objecten, welche zur Beurtheilung der Reichsanstalt gelangten, sind besonders vier Stäbe von Platin, Palladium, Rhodium und Iridium zu nennen, welche die Firma W. C. Heraeus in Hanau für Hrn. Tornow in Frankfurt a. M. zum Zweck physikalischer Untersuchungen hergestellt hatte. Dieselben waren gegossen, mit dem Hammer bearbeitet und polirt; der Bruch war dicht und zeigte deutlich krystallinische Structur²⁾. Bruchstücke dieser Stäbe lieferten bei der Analyse folgendes Ergebniss.

Platin, spec. Gewicht 21.4.

Die Prüfung geschah gemäss den früheren Ausführungen. Verunreinigungen konnten in 5 g nicht nachgewiesen werden.

Palladium, spec. Gewicht 11.9.

Die Auflösung des 10 g schweren Stückes geschah durch sehr verdünnte Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur und war in drei Wochen beendet; nur winzige schwarze Flocken blieben zurück. Die Ueberführung des Gelösten in Palladosamminchlorid und in Palladiumcyanür liess kaum noch Verunreinigungen erkennen.

Es ergab sich ein Gehalt von 0.05 pCt. Platin. Der Palladiumgehalt kann zu wenigstens 99.9 pCt. angenommen werden; das Metall war merklich frei von Rhodium.

Iridium, spec. Gewicht 22.4.

Das Aufschliessen geschah durch halbstündiges Glühen mit dem 10-fachen Gewicht Zink im Kohlentiegel, Behandlung mit Salzsäure und weitere Anwendung der Stas'schen Methoden.

Das Metall enthält wenigstens 99.7 pCt. Iridium. Als Verunreinigung wurde 0.15 pCt. Platin und eine Spur Ruthenium gefunden. Rhodium war nicht in merklicher Menge zugegen.

¹⁾ Vergl. Mylius und Förster, diese Berichte 25, 665a.

²⁾ Die Stäbe enthielten von der Bearbeitung her Eisen, jedoch nur in der äusseren Schicht; durch Erwärmen mit Salzsäure konnte diese Verunreinigung bis auf Spuren entfernt werden; die Analyse erstreckte sich nur auf die Platinmetalle.

Rhodium, spec. Gewicht 12.6.

Zur Aufschliessung wurde das compacte Metall eine Stunde lang mit dem 10-fachen Gewicht Blei im Kohlentiegel geglüht; der Regulus wurde zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Königswasser ausgezogen; die rückständig bleibenden grauen Krystalle schloss man dann mit Chlor und Kochsalz weiter auf.

Das Metall enthielt kaum 98.4 pCt. Rhodium; als Verunreinigung wurden 1.5 pCt. Iridium, eine Spur Platin und 0.1 pCt. Ruthenium gefunden.

Durch diese Prüfung hat es sich zunächst bestätigt, dass die Technik im Stande ist, das Platin selbst in vollkommener Reinheit herzustellen. Es ergibt sich ferner, dass sie auch Palladium und Iridium in einem Grade der Reinheit zu liefern vermag, wie er für fast alle wissenschaftlichen Zwecke ausreichend ist.

Für das Rhodium traf dies zunächst noch nicht zu. Eine Verunreinigung von 1.6 pCt. des Metalls wird für viele Untersuchungen nicht gleichgültig sein können. Diese relativ hohe Verunreinigung sprach dafür, dass die Abtrennung des Iridiums und Rutheniums vom Rhodium technischen Schwierigkeiten begegnet. Das Metall war nach erhaltener Mittheilung aus dem Chloropurpureorhodiumchlorid oder Rhodiumpentammintrichlorid, $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, gewonnen worden, einer Verbindung von so sicherer Definition, dass sie zu Atomgewichtsbestimmungen benutzt werden konnte. Wir haben über die Reinigung dieses Salzes einige Versuche angestellt, aus denen sich ergab, dass es vortheilhaft ist, dasselbe mit chlorhaltiger Salzsäure zu behandeln und in concentrirter Schwefelsäure (Kaliumbisulfat) durch Erwärmen zu lösen; gröbere Verunreinigungen bleiben hierbei zurück. Vom Platin wird auf diese Weise eine scharfe Trennung erzielt, während kleine Mengen von Iridium in die Lösung übergehen können.

Eine zweite, von Hrn. Heraeus erhaltene Sendung Rhodiummetall, schon sorgfältiger gereinigt, enthielt nur 0.4 pCt. Iridium. Eine dritte, ansehnliche Probe des Metalls, ebenfalls aus dem Purpureosalz bereitet, erwies sich von Verunreinigungen frei, ausser einer Spur (0.05 pCt.) Platin. Die Vollendung der Reinigung wird durch wiederholtes Umkrystallisiren des Salzes erreicht; als Lösungsmittel kann hierbei mit Vortheil verdünntes Ammoniak verwendet werden, wie schon Jörgensen¹⁾ eingehend beschrieben hat.

Das hartnäckige Anhaften des Iridiums erklärt sich aus der von Palmär²⁾ festgestellten Existenz des Iridiumpentammintrichlorids,

¹⁾ Jörgensen, Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 433.

²⁾ Palmär, diese Berichte 22, 15; 23, 3810.

welches der Purpureverbindung des Rhodiums analog und mit ihr isomorph ist. Da die Iridiumverbindung aber die grössere Löslichkeit hat, so lässt sie sich doch durch wiederholtes Umkrystallisiren der isomorphen Mischung beseitigen. Das beste Kriterium für die Reinheit der Rhodiumverbindung bietet die Beobachtung der Färbung und der Löslichkeit. Die unreine Substanz ist in Wasser relativ leicht löslich und dunkelgelb; die schwefelgelben Krystalle des reinen Salzes lösen sich nach unsern Versuchen in 182 Theilen Wasser von 18°, nach Jörgensen in 179 Theilen Wasser von 14°. Die gesättigte Lösung ist fast farblos. (Das reine Iridiumpräparat ist gelbbraun gefärbt.)

Wie uns aus Hanau mitgetheilt wird, bietet die vollkommene Reinigung des Rhodiums für die Zukunft keine Schwierigkeiten mehr.

Die genannten vier Metalle liegen uns in Form gegossener, 10 cm langer Stäbe vor; vom Platin ausserdem ein Barren von 1500 g Gewicht.

Es bleibt noch übrig, Einiges über das Ruthenium und das Osmium zu sagen.

Das Ruthenium kann noch mittels des Knallgasgebläses geschmolzen werden; die uns vorliegenden Stücke (300 g) sind blasig aufgetrieben. Mit Hilfe des elektrischen Ofens kann auch das Osmium verflüssigt werden, welches bisher für unerschmelzbar galt.

Bei der Existenz der flüchtigen Oxyde von Osmium und Ruthenium liegt es auf der Hand, dass diese Metalle leicht zu reinigen sind; die käufliche Ueberosmiumsäure enthält kaum Verunreinigungen; das daraus durch Reduction abgeschiedene Osmiummetall ist daher rein. Ueberruthensäure ist wegen ihrer raschen Vergänglichkeit nicht käuflich; der Reichsanstalt wurde an dessen Stelle das Dioxyd, RuO_2 , übersandt, welches man mit dem Mangansuperoxyd vergleichen kann. Bei dem Schmelzen mit Kali und Salpeter löste es sich völlig auf. Die braune Lösung des entstandenen ruthensauren Kaliums (K_2RuO_4) ergab nach der Sättigung mit Chlor und darauffolgender Destillation reines Rutheniumtetroxyd, RuO_4 , dessen Schmelztemperatur in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Debray und Joly¹⁾ bei 25° lag. Nichtflüchtige Verunreinigungen konnten nicht festgestellt werden.

Die Bemühungen der Technik um die Reinigung der Platinmetalle, werden sich für die experimentelle Forschung voraussichtlich sehr nützlich erweisen.

¹⁾ Debray und Joly, Compt. rend. 106, 328.

Anhang.

Einfacher Gang zur Auffindung der Platinmetalle.

Vorausgesetzt wird, dass die 6 Platinmetalle sich neben Gold, Quecksilber und den verschiedensten anderen Metallen in neutral-er oder saurer chlorhaltiger Lösung befinden¹⁾.

Die Gesamtmenge der zu prüfenden Platinmetalle möge gegen 1 g betragen. (Platinlegierungen schliesst man durch Glühen mit Blei auf, wodurch Iridium und Ruthenium in unlöslicher, die übrigen Metalle in löslicher Form erhalten werden.)

Die Lösung wird, mit verdünnter Salpetersäure versetzt, in einer Retorte zum Sieden erhitzt; die Dämpfe werden in Natronlauge aufgefangen. Färbt sich diese gelb, so kann Osmium vorhanden sein. In diesem Fall bemerkt man bei dem Ansäuern mit Salzsäure den Geruch nach Osmiumtetroxyd, bei dem darauf folgenden Erwärmen mit wenig Natriumthiosulfat entsteht ein brauner Niederschlag von Osmiumsulfid.

Die von Osmium befreite, erkaltete Lösung wird (nöthigen Falls dreimal hintereinander) mit wenig Aether ausgeschüttelt. Ist die ätherische Schicht gelb, so kann sie Goldchlorid enthalten²⁾. Bei dem Verdampfen bleibt dies im Rückstande und kann mit Hilfe von Eisensulfat und dgl. leicht erkannt werden.

Die mit Aether geschüttelte Flüssigkeit wird mit Ammoniumacetat versetzt und mit freier Ameisensäure mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht; die Edelmetalle sollen hierdurch als solche niedergeschlagen werden. Der entstandene schwarze Niederschlag wird abfiltrirt, mit Ammoniumacetatlösung gewaschen und trocken im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrome geglüht. Quecksilber erhält man hierbei als metallisches Sublimat. Der Metallrückstand wird mit warmer Salzsäure extrahirt³⁾, trocken mit Kochsalz innig vermischt und innerhalb eines Porzellanschiffchens durch schwaches Glühen mit feuchtem Chlor aufgeschlossen; das Product wird in wenig Wasser gelöst. Bleibt ein Rückstand, so ist er abzufiltriren und nochmals nach dem gleichen Verfahren aufzuschliessen (gelingt auch dies nicht

¹⁾ Silber kann als ausgeschlossen gelten; es könnte unter den genannten Bedingungen in grösserer Menge nur als complexe Verbindung in der Lösung vorhanden sein.

²⁾ Bei Anwesenheit von Chromsäure kann diese in den Aether übergehen und ihn gelb bis blau färben; der Reductionsversuch ist auch hier entscheidend; von anderen Substanzen, welche leicht in den Aether übergehen, ist namentlich Eisenchlorid zu nennen.

³⁾ Für den Fall, dass er Zinn und andere Schwermetalle enthält, welche durch Ameisensäure mit gefällt worden sind.

vollständig, so ist das Unlösliche auf Iridium und Ruthenium zu verarbeiten).

Die nicht ganz gesättigte, meist rothbraune Lösung wird mit gesättigter Salmiaklösung versetzt, so lange noch ein Niederschlag (A) entsteht¹⁾. Man filtrirt, löst den Niederschlag, wenn er dunkel ist, in wenig warmem Wasser auf, fügt ein wenig salzsaures Hydroxylamin hinzu, lässt erkalten und fällt wiederum mit Salmiak. Das Hydroxylaminsalz soll die Reduction des Iridium- (und Ruthenium-) Bichlorids zu Sesquichlorid bewirken. Das gefällte gelbe Krystallpulver ist nöthigenfalls noch einmal umzukrystallisiren und mikroskopisch als Platinsalmiak zu kennzeichnen.

Die hydroxylaminhaltige Mutterlauge könnte wesentlich Iridium und Ruthenium enthalten. Man dampft sie ein, glüht den Rest im Wasserstoff und schmilzt den Metallrückstand im Silbertiegel mit Kali und Salpeter. Das erkaltete Schmelzproduct wird in Wasser gelöst; das Lösliche trennt man durch Decantation vom blauschwarzen Rückstand, sättigt die Lösung mit Chlor und destillirt sie aus einer Retorte, so lange das Uebergehende gefärbt ist. Die Dämpfe streichen durch verdünnten, mit Salzsäure versetzten Alkohol. Wird derselbe gelbbraun gefärbt, so ist Ruthen vorhanden, welches, als Tetraoxyd überdestillirt, sich jetzt als Ruthenchlorid in der Lösung befindet. Man überzeugt sich davon, indem man die Lösung ammoniakalisch macht und sie mit ein wenig Natriumthiosulfat erwärmt; es tritt eine intensiv rothviolette Färbung auf.

Der in Wasser nicht lösliche, dunkle Rückstand der Kalischmelze wird nach dem Auswaschen getrocknet und mit Kochsalz und Chlor aufgeschlossen. Das Product bildet mit Wasser eine dunkelbraune Lösung, aus welcher Salmiak schwarzen Iridiumsalmiak niederschlägt.

Das Filtrat vom anfänglichen Salmiakniederschlag A kann Rhodium und Palladium enthalten. Man dampft dasselbe mit überschüssigem Ammoniak langsam zur Trockne ein und krystallisirt den Rückstand aus möglichst wenig warmer, verdünnter Ammoniaklösung um; (unlösliche, dunkle Flocken werden abfiltrirt; sie enthalten meist Ruthenium). Nach dem Erkalten scheidet sich das Rhodium als Chloropurpurechlorid in gelblichen Krystallen ab; dieselben sind in heisser, concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Das Product, welches man bei dem Aufschliessen mit Kochsalz und Chlor erhält, giebt mit Wasser eine rosaroth Lösung, welche im verdünnteren Zustande nicht durch Salmiak gefällt wird.

¹⁾ Es wird beabsichtigt, Platin, Iridium und Ruthenium zu fällen, Rhodium und Palladium jedoch nicht; diese Absicht wird auch im günstigsten Falle nur unvollkommen erreicht.

Das ammoniakalische Filtrat vom Rhodiamniederschlag enthält das Palladium. Man gewinnt es in unreinem Zustande durch Uebersättigen der Lösung mit starker Salzsäure als Palladosamminchlorid, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Der Niederschlag wird im Wasserstoff geglüht und mit warmer, concentrirter Salpetersäure erschöpft. Nach vorsichtigem Abdampfen der braunen Lösung und der Aufnahme des Rückstandes in Wasser kann das Palladium durch Quecksilbercyanid gefällt werden.

Bei diesem Verfahren der Analyse geht ein Theil der Platinmetalle in Mutterlauge und Rückstände über und entzieht sich auf diese Weise der beabsichtigten Trennung. In zweifelhaften Fällen ist es nöthig, die gesammelten Rückstände auf's Neue dem geschilderten Verfahren zu unterwerfen. Dass das Letztere zur ersten Orientirung des Analytikers bestimmt ist und keineswegs den Anspruch eines genauen Scheideprocesses machen soll, ist schon weiter oben bemerkt worden.

Charlottenburg, den 12. December 1898.

597. A. Michaelis und H. Röhrer: Ueber die isomeren Phenyl-dimethylchlorpyrazole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 23. December.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in glatter Reaction ein Phenylmethylchlorpyrazol entsteht. Wir haben nun weiter die Einwirkung des genannten Oxychlorides auf das 1-Phenyl-3-4-dimethyl-5-pyrazolon und das mit diesem isomere Antipyrin untersucht.

Das nach den Angaben von Knorr aus Methylacetessigester und Phenylhydrazin erhaltene Phenyl-dimethylpyrazolon gab, wie zu erwarten, in ganz glatter Reaction das entsprechende Pyrazol.

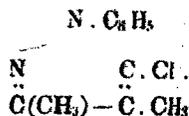
1 Mol.-Gew. des Pyrazolons wurde mit $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Phosphoroxchlorid im zugeschmolzenen Rohr auf $150-160^\circ$ erhitzt und die erhaltene Flüssigkeit zur Entfernung des überschüssigen Oxychlorides in kaltes Wasser gegossen. Das in reichlicher Menge abgeschiedene Oel wurde, wie früher beschrieben, mit Aether ausgeschüttelt und im luftverdünnten Raum destillirt. Es geht dabei völlig constant unter 12 mm Druck bei 147° über.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2907.

0.3258 g Sbst.: 0.2302 g AgCl.
 0.1276 g Sbst.: 15.6 ccm N (13° und 750 mm).

$C_{11}H_{11}N_2Cl$. Ber. Cl 17.19, N 13.56.
 Gef. » 17.52, » 14.04.

Die erhaltene Verbindung ist danach ein 1-Phenyl-3-4-dimethyl-5-chlor-pyrazol und entspricht der Formel



Das Pyrazol ist eine schwache Base, da es sich in concentrirter Salzsäure löst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt wird. Es zeigt sehr intensiv die Pyrazolreaction, indem es, mit Natrium in alkoholischer Lösung reducirt, ein Pyrazolin bildet, das in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumchromat eine sehr beständige rothe Färbung giebt.

Von erheblichem Interesse musste nun das Verhalten des Phosphoroxchlorides zu dem mit dem Phenyldimethylpyrazolon isomeren, ganz anders constituirten Antipyrin sein.

Je 10 g desselben wurden mit 12 g Phosphoroxchlorid 10—12 Stunden lang auf 160° erhitzt und die erhaltene, dickliche, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, wie oben beschrieben, in kaltes Wasser gegossen. Es schied sich auch hier, jedoch in viel geringerer Menge, ein Oel ab, das mit Aether aufgenommen und der Destillation unterworfen wurde. Dasselbe ging unter 12 mm Druck bei 137° (also 10° niedriger, als die isomere Verbindung) über. Um es sicher frei von etwa anhängenden, stärker basischen Substanzen zu erhalten, wurde es nochmals, und zwar mit Wasserdampf unter Zusatz von etwas Salzsäure destillirt, wobei es rasch überging.

Wir haben bis jetzt nur eine Chlorbestimmung ausgeführt, welche zu der Formel eines Phenyldimethylchlorpyrazols führte:

0.3256 g Sbst.: 0.2240 g AgCl.

$C_{11}H_{11}N_2Cl$. Ber. Cl 17.19. Gef. Cl 17.06.

Die Verbindung, welche wir vorläufig als Antipyrinchlorpyrazol bezeichnen wollen, löst sich wie das isomere Pyrazol in mässig concentrirter Salzsäure und wird durch viel Wasser wieder gefällt. Mit Natrium in alkoholischer Lösung reducirt, giebt sie mit Schwefelsäure und Kaliumchromat eine intensive Rothfärbung, die jedoch bald wieder verschwindet.

Eine Erörterung über die Constitution des Antipyrinchlorpyrazols scheint uns erst nach genauerer Untersuchung des Verhaltens desselben zweckmässig zu sein. Wir haben bis jetzt festgestellt, dass dasselbe Brom. und zwar, wie es scheint, 4 Atome des letzteren (in

ätherischer Lösung) addirt, indem eine feste, krystallinische, gelb gefärbte Verbindung entsteht, die bei 130° schmilzt. Erwärmt man dieselbe mit Natronlauge, so giebt sie reichlich Brom ab und es entsteht ein farbloses Oel, das beim Erkalten zu einer weissen, harten Krystallmasse erstarrt. Diese krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, dünnen, sehr langen Nadeln, die bei $52-53^{\circ}$ schmelzen und auf 1 Atom Chlor 1 Atom Brom enthalten.

Wie schon angeführt, giebt das Antipyrin keineswegs, wie die übrigen bis jetzt untersuchten Pyrazolone eine quantitative Ausbeute an Pyrazol. 70 g Antipyrin gaben etwa 15–20 g desselben. Dampft man die wässrige Flüssigkeit, der das Pyrazol durch Aether entzogen ist, unter Zusatz von Soda ein und entzieht dem Rückstand die organische Substanz durch absoluten Alkohol, so erhält man beim Verdampfen des Auszuges eine reichliche Menge farbloser, glänzender Krystalle, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind. Dieselben geben in wässriger Lösung mit Eisenchlorid nur eine sehr schwache Rothfärbung und mit salpetriger Säure keine Grünfärbung, enthalten also, wie es scheint, fast kein unverändertes Antipyrin.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen sind wir beschäftigt und behalten uns dieselbe für einige Zeit vor.

Rostock, December 1896.

538. O. Doebner: Zur Kenntniss des Citrals.

(Eingeg. am 2. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich den Nachweis geliefert, dass in dem Lemongrasöl, dem ätherischen Oel von *Andropogon citratus*, das Citral, $C_{10}H_{16}O$, der einzige in grösserer Menge, von etwa 80–82 pCt., vorhandene Aldehyd ist. Dieser Nachweis wurde begründet einerseits durch Wägen der aus gleichen Mengen reinen Citrals und Lemongrasöls erhaltenen Quantitäten Citryl- β -Naphthocinchoninsäure (Schmp. 197°), andererseits durch die Beobachtung, dass das aus Lemongrasöl und Aceton gewonnene Pseudoketon, $C_{13}H_{20}O$, mit dem aus Citral nach bekannter Methode entstehenden Pseudojonon und ferner das aus ersterem durch Invertirung erhaltene Veilchenketon mit (α - und β -)Jonon in allen wesentlichen Punkten identisch ist.

Zu ganz anderen Ergebnissen gelangt W. Stiehl²⁾. Nach den Angaben des letzteren enthält das Lemongrasöl mindestens drei ver-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1388.

²⁾ W. Stiehl, Journ. f. prakt. Chem. 58, 51. »Beiträge zur Kenntniss des Lemongrasöls«.

schiedene Aldehyde $C_{10}H_{16}O$, nämlich 1. Citral (Geranial) (etwa 10 pCt.), 2. Citriodoralehyd (40—50 pCt.) und 3. Allolemonal (25 bis 30 pCt.). Die Naphtocinchoninsäure aus Citriodoralehyd (Siedepunkt 108—109° bei 12 mm Druck) soll den Schmp. 204°, die aus Allolemonal (Siedepunkt 117.5°—119° bei 12 mm Druck) den Schmp. 235° besitzen. Auch sollen die übrigen physikalischen Constanten dieser Aldehyde, spezifisches Gewicht, Brechungsvermögen, Drehungsvermögen wesentlich differiren.

Diese Angaben sind von meinen Beobachtungen so abweichend, dass ich mich veranlasst sah, die von Stiehl mitgetheilten Resultate experimentell zu prüfen. Die nachfolgend beschriebenen Versuche haben indess meine früheren Beobachtungen völlig bestätigt, dass neben dem inactiven Citral nachweisbare Mengen eines anderen Aldehyds im Lemongrasöl nicht enthalten sind.

Die genau nach der Vorschrift von Stiehl hergestellten Präparate Citriodoralehyd und Allolemonal wurden mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin in alkoholischer Lösung nach der von mir früher gegebenen Vorschrift digerirt. Aus 20 g Citriodoralehyd, mit 12 g Brenztraubensäure und 20 g β -Naphthylamin behandelt, wurden 19 g reiner Citryl- β -naphtocinchoninsäure (Schmp. 197—198°) erhalten; aus der Mutterlauge schied sich noch etwa $\frac{1}{2}$ g einer gegen 230° schmelzenden unreinen Säure aus. Auch das sogenannte Allolemonal ergab im Wesentlichen dasselbe Resultat.

Um indess die Möglichkeit auszuschliessen, dass bei dem nach Stiehl's Vorschrift ausgeführten Trennungsverfahren des Lemongrasöles mittels Natriumbisulfit die Versuchsbedingungen nicht ganz genau eingehalten und in Folge dessen abweichende Resultate erzielt sein könnten, habe ich Präparate untersucht, welche von Hrn. Stiehl selbst herstammten und durch gütige Vermittelung des Hrn. Prof. Dr. G. Schultz in München mir übersandt wurden¹⁾.

Das als »Citriodoralehyd« bezeichnete Präparat verhielt sich wie nahezu reines Citral, zeigte den Sdp. 106—108° bei 10 mm; 20 g desselben lieferten 17 g nahezu reiner Citryl- β -naphtocinchoninsäure, welche roh bei 195—197°, nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 197—198° schmolz.

Ein als »Allolemonal, im Vacuum destillirt $n_D - 5^{\circ}$ « bezeichnetes Präparat erwies sich durch Behandlung mit Natriumbisulfit als ein Gemenge etwa gleicher Theile von aldehydartigen mit nicht aldehydartigen Stoffen. Der aus der Natriumbisulfitverbindung nach sorgfältigem Auswaschen mit Aether mittels Natriumcarbonat isolirte Aldehyd zeigte den Siedepunkt und die Eigenschaften des Citrals; er lieferte, mit

¹⁾ Dieselben wurden mir direct von der Firma H. Fritzsche & Co. in Hamburg zugestellt.

β -Naphthylamin und Brenztraubensäure behandelt, nur Citryl- β -Naphthocinchoninsäure (Schmp. 197—199°. — Bekanntlich liefert jede Substanz, welche, wie die vorliegende unter Abspaltung von Kohlensäure, sich beim Erhitzen zersetzt, je nach der Art des Erhitzens einen etwas niederen oder höheren Schmelzpunkt. —). Dasselbe »Allolemonal«, ohne vorhergehende Trennung durch Bisulfat, direct mit β -Naphthylamin und Brenztraubensäure digerirt, ergab dagegen neben Methyl- β -naphthocinchoninsäure eine in Alkohol schwer lösliche Säure, welche sich schon durch ihren nicht einheitlichen Schmelzpunkt (etwa 210—235°) als eine Mischung verschiedener Substanzen zu erkennen gab. (Stiehl giebt den Schmelzpunkt der Allolemonal- β -naphthocinchoninsäure bei 235° an.)

Durch wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol gelang es, dieser Mischung erhebliche Mengen der Citrylsäure zu entziehen, die aus der letzten Mutterlauge beim Eindampfen rein auskrystallisirte. Dasselbe Resultat kann mittels Eisessig erzielt werden. Kocht man das Rohproduct mit überschüssigem Eisessig, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung wieder eine zwischen 210—235° schmelzende Mischung aus, während die Citrylsäure gelöst bleibt und durch Wasser in ganz reinem Zustande (Schmp. 197°) ausgefällt werden kann. Auch nach mehrfacher Wiederholung dieses Verfahrens zeigte der von der Citrylsäure befreite, schwer lösliche Theil noch keinen einheitlichen Schmelzpunkt (etwa 225—235°). Nach der Analyse besteht dieser Körper im Wesentlichen aus Methyl- β -naphthocinchoninsäure; wahrscheinlich enthält derselbe auch geringe Mengen eines neutralen Condensationsproductes aus β -Naphthylamin und Brenztraubensäure vom Schmp. 232° beigemischt, wie ein solches bei kurzem Erhitzen dieser Agentien in alkoholischer Lösung neben Methyl- β -naphthocinchoninsäure entsteht.

Ähnlich wie das soeben beschriebene Präparat Allolemonal verhielt sich ein anderes, als »Allolemonal «D—9°» bezeichnetes Präparat, welches noch weniger Aldehyd als das genannte enthielt.

Aus vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass weder im Citriodoralehyd, noch in dem Allolemonal Stiehl's ein anderer Aldehyd, als Citral, aufgefunden werden konnte. Es muss mithin, wie dies auch von Semmler¹⁾ kürzlich bestätigt worden ist, meinen früheren Angaben entsprechend das Citral nach wie vor als der einzige in grösserer Menge im Lemongrasöl enthaltene Aldehyd angesehen werden.

¹⁾ Diese Berichte 31. 3001.

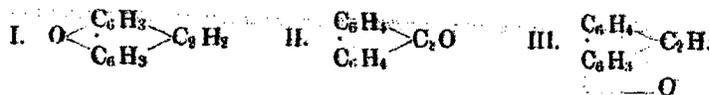
539. E. Vongerichten: Ueber die stickstofffreien Spaltungsproducte des Morphina.

(Eingegangen am 20. December.)

[IV. Mittheilung.]

Morphenol¹⁾.

Für den Kern des Morphenols, $C_{14}H_7O.OH$, dessen Methyläther als Spaltungsproduct beim Erhitzen des Methylmorphimethinmethylhydroxyds gewonnen wird, wurden früher²⁾ folgende Formelbilder in Erwägung gezogen:



Aufklärung der Constitution dieses wenig reactionsfähigen Körpers wurde durch das Studium seiner Oxydationsproducte erwartet, die bei ihm, als einem unzweifelhaften Abkömmling des Phenanthrens als besonders charakterisirend vorausgesetzt werden durften. In der That gab die Untersuchung eines Oxydationsproductes des Brommorphenolmethyläthers und die Beobachtung der Alkalllöslichkeit eines Theiles der Oxydationsproducte des Acetylmorphenols Veranlassung, unter einer der Formeln II und III die richtige zu vermuthen. Weitere Versuche, das Acetylmorphenol in seinen Oxydationsproducten zu studiren, zeigten aber, dass auf diesem Wege nicht zum Ziele zu gelangen ist. Auch bei Ueberschuss von Chromsäure bleibt ein Theil des Acetylmorphenols unoxydirt und von den verschiedenen Oxydationsproducten konnte keines in reinem Zustande isolirt werden. Aber auch diese negativen Resultate sind nicht ohne Werth für die Entscheidung über die Structur des Morphenols, da man von einem Körper der Formel I von vornherein glatte Oxydation und gut krySTALLISIRENDE Oxydationsproducte hätte erwarten dürfen, weniger aber von Körpern, die nach Formel II und III constituirt sind.

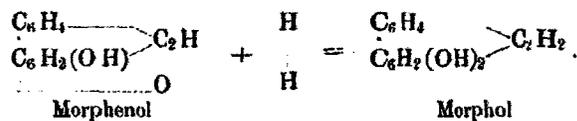
Ausgeschlossen für das Morphenol erscheint überdies Formel I hauptsächlich aus dem Grunde, weil der Morphenolmethyläther und ebenso, wie neuerdings nachgewiesen wurde, das Morphenol selber bei der Destillation über Zinkstaub in glattester Weise in Phenanthren überführbar ist, was mit der bekannten Beständigkeit des Sauerstoffs in einem Biphenylenoxydderivate nicht vereinbar wäre.

Endgültig entschieden zu Gunsten der Formel III hat nun die Beobachtung, dass Morphenolmethyläther durch sehr energische Behandlung mit Natrium übergeht in Morpholderivate.

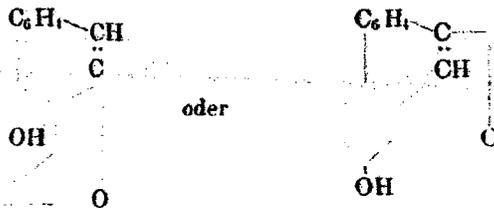
¹⁾ Diese Berichte 30, 2439: 31, 53.²⁾ Diese Berichte 30, 2442.

Der Morphenolmethyläther konnte in Acetylmethylmorpholchinon übergeführt werden. Vergeblich war versucht worden, den sauerstoffhaltigen Ring im Morphenol zu sprengen durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure oder Jodwasserstoff und Phosphor. Es resultierten nur harzartige Massen. Ebenso wenig wirkte Essigsäureanhydrid im gewünschten Sinne. Auch Natriumamalgam und Natrium waren auf die methylalkoholische Lösung des Morphenolmethyläthers ohne Wirkung. Sogar schmelzendes Kali scheint den Ring nicht zu sprengen, da Morphenole mittels dessen Einwirkung auf Ammoniumjodide gewonnen werden können.

Entsprechend dieser neuen Beobachtung ist also der Sauerstoff im sauerstoffhaltigen Ringe des Morphenols mit einer Affinität an den Kohlenstoff gebunden, an welchem im Methylmorphol die Hydroxylgruppe steht, mit der anderen an eines der mittelständigen Kohlenstoffatome des Phenanthrens. Letzteres folgt aus der leichten Oxydierbarkeit des reducirten Morphenols zu Derivaten des Phenanthrenchinons, gegenüber dem Verhalten des nicht reducirten Morphenols unter gleicher Einwirkung. Der Uebergang von Morphenol zu Morphol lässt sich daher wie folgt ausdrücken:



Unter den möglichen rationalen Formeln für Morphenol bleibt, unter Berücksichtigung früherer Ergebnisse ¹⁾, zwischen folgenden beiden die Wahl:

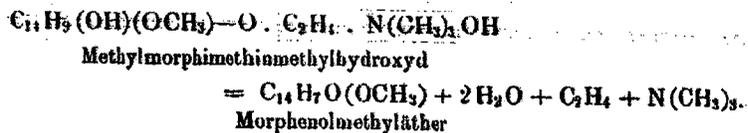


Angesichts der schwierigen Spaltung des Sauerstoffringes wäre vielleicht der cumaronartigen Formel der Vorzug zu geben. Allerdings lässt diese Formel die Bildung eines sechsgliedrigen Oxazinringes aus dem Furfuranring nicht zu.

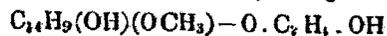
Nachdem die Beziehung der stickstofffreien Producte der Morphol- und der Morphenol-Spaltung zu einander erkannt ist, dürfte ein kurzer Hinweis auf den Mechanismus wenigstens letzterer Reaction angezeigt

¹⁾ Diese Berichte 31, 2925.

sein. Unter Zugrundelegung der Knorr'schen Oxazinformel für Morphin bedarf die Morpholspaltung keiner weiteren Erläuterung. Weniger verständlich sind bei Annahme der Oxazinformel die Vorgänge bei der Morphenolspaltung. Zunächst ist hervorzuheben, dass letztere Reaction in ihrer jetzigen Ausarbeitung glatt mit guter Ausbeute an Morphenol verläuft bei verhältnissmässig niedriger Temperatur. Auf dem Wasserbad lässt sich die ganze Operation zu Ende führen. Als Producte der Spaltung des Methylmorphimethinhydroxyds werden beobachtet: Aethylen, Trimethylamin und Morphenolmethyläther. Benutzt man die Knorr'sche Formel, so lässt sich der Vorgang wie folgt ausdrücken:



Analog dem Zerfall des Cholins wäre Trimethylamin und ein dem Aethylenglykol entsprechender Körper folgender Art:



zu erwarten gewesen. Möglicher Weise ist die Verschiedenheit des Verlaufs beider Reactionen bedingt durch die leichte Oxydirbarkeit des dihydrirten Phenanthrenrestes. Man könnte auch an die intermediäre Bildung von Aethyltrimethylammoniumhydroxyd und dessen Zerfall in Aethylen und Trimethylamin denken. Jedenfalls ist die Deutung dieser Spaltung mit Hülfe der Oxazinformel nicht so einfach wie die der Morpholspaltung.

Ueberführung des Morphenolmethyläthers in Acetylmethylmorpholchinon.

Je 2 g Morphenolmethyläther werden in Aethylalkohol gelöst und die heisse Lösung auf Natrium gegossen, das in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindlich ist. Das Ganze wird auf dem Wasserbade abwechselnd mit neuen Mengen Natrium und heissem Alkohol behandelt, bis ungefähr 6 g Natrium verbraucht sind. Dann wird die an der Luft sich braun färbende Masse unter Kohlensäure in Wasser eingegossen und mit Schwefelsäure angesäuert. Das abgeschiedene Oel wird mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natronlauge ausgeschüttelt. In diese geht unter starker Gelbfärbung ein Phenol über, das auf Zusatz von Säure als zu Nadeln erstarrendes Oel ausfällt. In der violet gefärbten, ätherischen Lösung bleibt ein indifferentes Oel zurück, aus dem nur wenig Morphenolmethyläther zurückgewonnen werden konnte. Das so erhaltene Phenol färbt sich an der Luft rasch braun. Es wird mit Aether der

sauren Flüssigkeit entzogen und durch Verjagen des Aethers in braun gefärbten, krystallinischen Massen gewonnen. Um bei der Veränderlichkeit des Phenols ein leichter zu definirendes, beständigeres Product zu erhalten, wurde dasselbe mit Essigsäureanhydrid gekocht, der Ueberschuss des letzteren theils durch Destilliren, theils mittels Methylalkohols auf dem Wasserbade verjagt. Es hinterblieb eine braun gefärbte, ölige Masse, die nicht in krystallisirte Form zu bringen war.

Oxydirt man nun diese Masse in Eisessiglösung in der bei Phenanthrenkörpern üblichen Weise mit Chromsäure in Eisessig, so fallen beim Verdünnen der Lösung mit Wasser orangegelbe Flocken aus, die auf dem Filter gesammelt und dann in Eisessig gelöst wurden. Aus dieser Lösung krystallisirt nach kurzer Zeit ein Körper in orangegelben Nadeln, der identisch ist mit Acetylmethylmorpholchinon. Er schmilzt wie dieses bei 205° , löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunröthlicher Farbe, giebt, mit methylalkoholischer Natronlauge übergossen, eine intensiv grünblaue Lösung, aus der sich blaue Krystalle des Natriumsalzes abscheiden, die auf Zusatz verdünnter Säure tiefrothe Flocken des Methylmorpholchinons geben. In Eisessig mit *o*-Toluyldiamin gekocht, scheiden sich beim Erkalten der Lösung gelbliche Nadeln ab, die gegen 210° unscharf schmelzen, in concentrirter Schwefelsäure sich intensiv blau lösen und mit concentrirter Salzsäure sich carminroth färben. Kochen mit methylalkoholischem Natron gab jene für das Phenanthrazin aus Methylacetylmorpholchinon charakteristische bordeauxrothe Färbung. An der Identität des Chinons aus Morphenolmethyläther mit dem aus Acetylmethylmorphol ist also nicht zu zweifeln.

Um dem Einwand zu begegnen, dass erst durch das Kochen des Phenols aus Morphenolmethyläther mit Essigsäureanhydrid eine Umwandlung des an und für sich anders constituirten Phenols in Körper der Morpholgruppe stattgefunden habe, wurde das gleiche Verfahren mittels Benzoylirung des Phenols durchgeführt. Behandelt man die klare, alkalische Lösung des Phenols mit Benzoylchlorid in gelinder Wärme, so verschwindet die Gelbfärbung der Lösung und nach längerem Stehen hat sich ein schweres Oel abgeschieden, das mit Aether ausgezogen wurde. Die ätherische Lösung hinterlässt ein braun gefärbtes Oel, welches in krystallisirte Form überzuführen mir nicht gelungen ist. Oxydirt man das Oel in oben für das entsprechende Acetylderivat angegebener Weise, so erhält man schliesslich gelbe Nadeln, die bei 228° schmelzen. Ihr Verhalten ist das eines benzoylirten Methylmorpholchinons. Mit methylalkoholischer Natronlauge übergossen, bildet sich wieder grünblaue Lösung und Abscheidung blauer Krystalle, Zusatz von Säure giebt Abscheidung tiefrother Flocken. Mit *o*-Toluyldiamin liefert das Chinon ein in

gelblichen Nadeln krystallisirendes Azin, das sich mit prachtvoll blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst und das beim Verseifen mit alkoholischer Natronlauge eine intensiv bordeauxroth gefärbte Lösung giebt.

Es ist damit wohl jeder Zweifel an der Identität der aus Morphenolmethyläther erhaltenen Chinone mit den entsprechenden Morphenolchinonen ausgeschlossen. Offen bleibt allerdings die Frage, ob man in dem direct aus Morphenolmethyläther entstehenden Phenol das Methylmorphol und in den entsprechenden Estern Methylmorphol-ester anzunehmen hat oder hydrirte Derivate derselben, etwa Abkömmlinge des Dihydrophenanthrens. Vielleicht gelingt es einer geschickteren Hand, jene Ester direct mit Estern des Methylmorphols zu identificiren, mir ist dieses nicht geglückt. Für die Constitution des Morphenols unbedingt entscheidend ist aber überhaupt die Ueberführbarkeit desselben in Körper, die sich in einfacher Weise vom Morphol ableiten lassen.

Destillation des Morphenols über Zinkstaub.

Von dem aus Morphenolmethyläther mittels Jodwasserstoffsäure gewonnenen Morphenol liegt bis jetzt nur eine Analyse des Acetyl-derivates vor.

Die Analyse des Morphenols selber ergab für über Schwefelsäure getrocknete Substanz:

0.149 g Sbst.: 0.440 g CO₂, 0.056 g H₂O.

C₁₄H₈O₂. Ber. C 80.76, H 3.87.

Gef. • 80.53, » 4.17.

0.6 g dieses Phenols wurden mit Zinkstaub gemischt unter Vorlage von Zinkstaub-Bimsstein in üblicher Weise im Wasserstoffstrom destillirt. Im vorderen Theile des Rohres sammelte sich ein Oel, das zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrte und 0.3 g wog. Nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol wurden weisse Nadeln erhalten, die genau bei 98–99° schmolzen. Die Pikrinsäureverbindung des Kohlenwasserstoffs schmolz bei 144–145°. Es liegt also unzweifelhaft Phenanthren vor.

Strassburg i. E. Privatlaboratorium.

540. N. Zelinsky: Ueber Reductions Vorgänge in Gegenwart von Palladium.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 23. December.)

Seit den klassischen Untersuchungen von Graham¹⁾ ist die ausgesprochene Eigenschaft des Palladiums bekannt, Wasserstoff in grösserer Quantität zu ocludiren. Wie sich späterhin herausgestellt hat, erfolgt die Oclusion nicht nur durch Entstehung der Wasserstoffverbindung Pd_2H sondern auch dadurch, dass sich Wasserstoff leicht in dem entstandenen Palladiumwasserstoff löst. Das Maximum der Oclusion des Wasserstoffes wäre annähernd durch die Formel Pd_2H_2 zu bezeichnen; diese feste Lösung enthält gleichzeitig chemisch gebundenen Wasserstoff (ca. 600 Vol. auf 1 Vol. Palladium) und ocludirten Wasserstoff (ca. 300 Vol. auf 1 Vol. Palladium). Nur die Verbindung Pd_2H besitzt eine constante Dissociationsspannung, wie aus den Versuchen von Troost und Hautefeuille²⁾ hervorgeht. Bei weiterer Anreicherung des Palladiumwasserstoffs an Wasserstoff resultirt nur eine Lösung des letzteren in der ersten Verbindung, und van 't Hoff³⁾ hat nachgewiesen, dass diese feste Lösung dem Henry-Dalton'schen Gesetz folgt.

Die unlängst erschienene Untersuchung von Krakau⁴⁾ hat weitere Angaben zur Aufklärung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Palladiumwasserstoffs ergeben, und zwar hängt die Bildung von Palladiumwasserstoff ab von der relativen Masse der auf einander wirkenden Körper; beträgt das Verhältniss von Wasserstoff zu Palladium weniger als 40:1, so entsteht Palladiumwasserstoff als chemische Verbindung nicht, und wir erhalten innerhalb dieser Grenzen nur eine einfache Lösung von Wasserstoff in Palladium. Somit spielt sich die Wechselwirkung von Wasserstoff auf Palladium in drei Phasen ab: zuerst entsteht eine verdünnte Lösung, alsdann tritt nach Maassgabe der wachsenden Wasserstoffmengen, die auf das Palladium einwirken, nach und nach Bildung der chemischen Verbindung Pd_2H ein, welche ihren Abschluss findet, sobald das Palladium ca. 600 Theile seines Volumens aufgenommen hat; von da ab geht der Ueberschuss an Wasserstoff nicht mehr in eine chemische Verbindung über, sondern wird von dem gebildeten Palladiumwasserstoff nur gelöst.

¹⁾ Ueber die Absorption und dialytische Scheidung der Gase durch colloïdale Scheidewände A. Spib. 5, 1.

²⁾ Compt. rend. 78, 688.

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 5, 328.

⁴⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 17, 689.

Die Eingangs dargelegten Eigenschaften des Palladiumwasserstoffs haben mir Veranlassung gegeben, die reducirende Fähigkeit dieser Verbindung an einer Reihe von organischen Körpern zu untersuchen. Die ersten Reductionsversuche in Gegenwart von Palladiumwasserstoff sind von Graham¹⁾ beschrieben, welcher auf diese Weise Ferrisalze in Ferrosalze und wässrige Lösungen von Chlor resp. Jod in Lösungen von Chlor- resp. Jodwasserstoffsäure umgewandelt hat. Weiterhin hat, im Laboratorium von Kolbe, M. Saytzev²⁾ die Versuche gemacht, organische Verbindungen durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladium zu reduciren (Benzoylchlorid — in Benzaldehyd, Nitrobenzol — in Anilin). Jedoch waren die erzielten Ausbeuten äusserst minimal, und ist der Grund hierfür darin zu finden, dass bei diesen Versuchen das Palladium auf 150—220° erwärmt wurde, d. h. auf eine Temperatur, bei welcher die Einwirkung von Wasserstoff auf Palladium nicht mehr stattfindet.

Seit jener Zeit ist Palladium, meines Wissens, in der einen oder anderen Form nicht als Reductionsmittel verwandt worden; auch liess die Methode selbst an Bequemlichkeit viel zu wünschen übrig.

Bei der Reduction von Jodiden und Bromiden cyclischer Alkohole zu den ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffen habe ich alle bekannten Reductionsmethoden in Anwendung gebracht, ohne bei irgend einer derselben zufriedenstellende Resultate zu erzielen. Bei Anwendung von Palladium endlich gelang es mir, die Lösung der Aufgabe zu finden.

Ich führe die Reduction in folgender Weise aus: Feinkörniges Zink oder Zinkspähne werden zunächst mit Alkohol gewaschen, alsdann mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Sobald eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung begonnen hat, wird die Schwefelsäure decantirt, das Zink mit Wasser gut ausgewaschen und alsdann zu dem unter Wasser befindlichen Zink eine mit etwas Salzsäure angesäuerte 1—2-proc. Palladiumchloridlösung zugefügt. Das Zink bedeckt sich sofort mit einer dünnen Schicht Palladiummohr, welche fest an demselben haftet. Das so erhaltene Zink mit dünnem Palladiumüberzug (Zink-Palladium) wird von der Flüssigkeit befreit, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, sofern die Reactionsbedingungen solches verlangen.

An einem Rückflusskühler wird ein mit Tropftrichter versehener Kolben gehängt, der zu $\frac{1}{3}$ mit Zink-Palladium gefüllt ist. Alsdann bringt man soviel absoluten Methyl- oder Aethyl-Alkohol hinzu, dass ein Theil des Zink-Palladiums aus der Flüssigkeit hervorragt. Durch den Trichter wird nunmehr tropfenweise bei 0° gesättigte Salzsäure

¹⁾ l. cit. 57.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. (1872) 6, 138.

zugefügt. Hierbei wird zunächst der gebildete Wasserstoff vom Palladium lebhaft absorbiert, bald darauf beginnt jedoch die Abscheidung von freiem Wasserstoff. Dieses ist jedoch der Zeitpunkt, wo das zu reducirende Jodid oder Bromid in kleiner Menge eingetragen werden muss; sobald die Reaction nachlässt, wird eine weitere Portion Salzsäure und hierauf eine kleine Menge des Jodids resp. Bromids zugefügt, indem man nur dafür Sorge trägt, dass die Reaction nicht lebhaft verläuft. Da der entstehende Kohlenwasserstoff von dem Wasserstoffstrom fortgerissen werden kann, so ist es rathsam, das andere Ende des Rückflusskühlers mit einer abgekühlten Alkohol enthaltenden Waschflasche zu verbinden.

Die Reaction verläuft glatt bei gewöhnlicher Temperatur, eine Erwärmung auf 100° schadet jedoch nicht, wenn nicht hierbei durch Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure, je nach der Natur des angewandten Jodids oder Bromids, die Entatehung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen befürchtet wird. Nach zwei bis drei Stunden ist die Reaction beendet; der gebildete Kohlenwasserstoff scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ab und wird geschieden, während die wässrig-alkoholische Lösung mit Wasserdampf aus demselben Reaktionskolben destillirt wird, um die gelösten Antheile des Kohlenwasserstoffs zu gewinnen. Die Ausbeute an gesättigtem Kohlenwasserstoff beträgt 70—75 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

In dem Kolben hinterbleibt Zink-Palladium, welches zur Entfernung etwa gebildeten Zinkoxyds mit verdünnter Salzsäure und mit Alkohol gewaschen wird und alsdann wieder zur Reduction geeignet erscheint.

Die Verwendbarkeit dieser Methode habe ich im vorigen und in diesem Jahre an einer ganzen Reihe Jodiden resp. Bromiden cyclischer Alkohole nachweisen können, und habe ich in oben genannten Ausbeuten Hexamethylen, Methylhexamethylen, Meta- und Para-Dimethylhexamethylen, 1, 3, 3-Trimethylhexamethylen, Aethylpentamethylen und Dimethylpentamethylen erhalten. Man kann von der Anwendung dieser Zink-Palladium-Reductions-methode auch in anderen Fällen günstige Resultate erwarten. Ich hoffe in kurzer Zeit auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

541. N. Zelinsky und S. Naumow: Untersuchungen in der Hexamethylenreihe. VII. Abhandlung: »Ueber 1.4-Dimethylhexamethylen«.

(Synthese eines zweiten Octonaphtens.)

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Moskau.)

(Eingegangen am 23. December.)

Als Ausgangsproduct für diese Arbeit diente uns der von Baeyer beschriebene Dimethylsuccinyllobersteinsäureester¹⁾. Wie bekannt giebt dieser Ester beim Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure ein ihm entsprechendes Diketon — Dimethyldiketohexamethylen —, dessen Schmp. zu 93° angegeben ist. Ausser diesem schon bekannten Diketon haben wir ein gleichzeitig entstandenes, stereoisomeres Diketon, Schmp. 115—117°, isolirt, welches sich langsam aus wässrigen Lösungen in büschelförmig zusammentretenden Nadelchen ausschied, erst nachdem das bei 93° schmelzende Diketon isolirt worden war.

0.099 g Subst.: 0.2492 g CO₂, 0.078 g H₂O.

C₈H₁₂O₂. Ber. C 68.57, H 8.57.

Gef. » 68.65, » 8.75.

Das Dimethyldiketohexamethylen (beide stereoisomere Modificationen) wurde unter den von Baeyer für seine Chinitsynthese angegebenen Bedingungen²⁾ reducirt. Der erhaltene Dimethylchinitt stellte zunächst eine von Krystallen durchsetzte syrupartige Masse vor, welche in dieser Form mit 4—5 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure kurze Zeit bei 100° behandelt wurde. Dabei wurde das Dibromid in zwei stereoisomeren Modificationen gewonnen, die eine flüssig, die andere krystallinisch, bei 93—94° schmelzend. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren diese Krystalle und schlagen sich in rhombischen Prismen nieder.

In analoger Weise wurde auch das Dijodid des Dimethylchinitts (als dicke Flüssigkeit) erhalten und nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge zur Darstellung des zugehörigen Kohlenwasserstoffs benutzt.

In einem Kolben am Rückflusskühler wurden trockne Zinkspähne bei Gegenwart von Palladium³⁾ mit einer geringen Menge Methylalkohol übergossen, alsdann etwas concentrirte Salzsäure zugefügt und hierauf durch den Scheidetrichter in wechselnder Reihenfolge in kleinen Mengen 40 g Dijodid und concentrirte Salzsäure eingeführt. Die Reduction ging sehr rasch von Statten, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schied sich der Kohlenwasserstoff ab, und zum Schluss wurde durch Kochen (etwa 1/2 Stunde) auf dem Wasserbade die Reaction zu

¹⁾ Diese Berichte 25, 2122. ²⁾ Ann. d. Chem. 278, 92.

³⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung über diese Reducionsmethode.

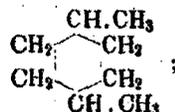
Ende geführt. Aus demselben Kolben wurde der gebildete Kohlenwasserstoff mit Wasserdämpfen übergetrieben und hierbei 8 g des rohen Kohlenwasserstoffs gewonnen, der fast ohne Rückstand zwischen 118—123° überdestillirte. Die so erhaltene Fraction zeigte noch einen angenehm aromatischen Geruch, der von einer geringen Menge ungesättigten Kohlenwasserstoffs herrühren mochte, denn nach Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure verschwand derselbe ganz. Der Kohlenwasserstoff wurde mit verdünnter Soda- und 1-procentiger Kaliumpermanganat-Lösung behandelt, getrocknet und über Natrium fractionirt. Der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs ist scharf begrenzt (118—119°), fast durchweg 118.2—118.6° bei 732 mm Druck (corrigirt 119.5—120°), sein spec. Gew. $d_{4}^{20} = 0.7690$, sein Brechungsvermögen $n_D = 1.4244$ bei 20°, die Molekularrefraction $R^D = 37.18$, während die Theorie für $C_8H_{16} = 36.82$ verlangt. In einem Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff leicht bei schwachem Erwärmen. Salpetersäure (absolut) reagirt sehr leicht, auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein krystallinisches Nitroproduct ab, — vermuthlich Trinitroparaxylo. Der Kohlenwasserstoff hat reinen Naphtageruch.

0.1669 g Sbst.: 0.5242 g CO_2 , 0.215 g H_2O .

C_8H_{16} . Ber. C 85.72, H 14.28.

Gef. » 85.65, » 14.31.

Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs muss, gemäss seiner Entstehung aus Dimethylchinit, die folgende sein:



es stellt somit dieser Kohlenwasserstoff ein synthetisches 1.4-Dimethylhexamethylen, Hexahydroparaxylo, dar.

In der Literatur ist als Hexahydroparaxylo ein Kohlenwasserstoff, Sdp. 137.6° (corr.), beschrieben, der von R. Schiff¹⁾ durch Erhitzen von Bromcampher mit Chlorzink erhalten worden ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzt der Kohlenwasserstoff von Schiff eine andere Constitution und ein höheres Molekulargewicht (Trimethylhexamethylen?). Die zur Constitutionsbegründung dieses Kohlenwasserstoffes aufgeführte Bildung von Trinitroparaxylo bei Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure liesse sich ebenso auch durch Abspaltung einer Methylgruppe bei der Nitrirung infolge von Oxydation erklären.

Der von uns erhaltene Kohlenwasserstoff, C_8H_{16} , giebt bei Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid in guter

¹⁾ Diese Berichte 13, 1407.

Ausbeute und leicht ein Bromirungsproduct, das in heissem Alkohol sehr schwer löslich ist, dagegen leicht in siedendem Toluol, aus welchem es in dünnen Nadelchen, Schmp. 252–253°, erhalten wird. Das Tetrabromparaxylol von Jacobsen¹⁾ schmilzt bei derselben Temperatur.

Das neben beschriebene synthetische Hexahydroparaxylol unterscheidet sich in Siedepunkt und spec. Gewicht keineswegs von Hexahydrometaxylol, welches der Eine von uns²⁾ vor 3 Jahren beschrieben hat. Letzteres siedet bei 119.5° (B = 751 mm) oder 120° (corrig.) und hat ein spec. Gew. $d_{20}^{19} = 0.7688$; jedoch entsteht, bei Einwirkung von Brom und Bromaluminium, aus ihm Tetrabrommetaxylol, Schmp. 241°, während Hexahydroparaxylol das Tetrabromparaxylol, Schmp. 252–253°, liefert.

542. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Dreißundzwanzigste, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. December.)

Die folgende Mittheilung enthält die vor drei Jahren³⁾ angekündigte ausführlichere Untersuchung über Oxycaron und Ketoterpin.

Adolf Baeyer und Conrad Baumgärtel: Ueber Oxycaron und Ketoterpin.

Das von Wallach entdeckte gebromte Dihydrocarvon⁴⁾ hat nach den Untersuchungen von Baeyer⁵⁾ die Constitution eines 1.8-Dibromtetrahydrocarbons. Die Bromatome stehen demnach in derselben Stellung wie im Dihydrobromid des Dipentens; das Wallach'sche Dibromid ist ein Ketonderivat des letzteren und muss durch Ersatz der beiden Bromatome durch Hydroxyl zu einem Ketoterpin führen.

Das Wallach'sche Dibromid unterscheidet sich in zwei Beziehungen wesentlich von dem sauerstofffreien Dihydrobromid des Dipentens. Erstens sind die Bromatome, wohl in Folge des lockernden Einflusses der Ketogruppe, viel leichter und zwar eins nach dem

¹⁾ Diese Berichte 18, 359.

²⁾ Ibidem 28, 781.

³⁾ Diese Berichte 29, 17.

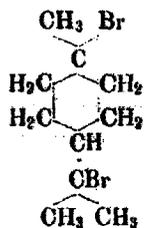
⁴⁾ Ann. d. Chem. 279, 389.

⁵⁾ Diese Berichte 28, 1595.

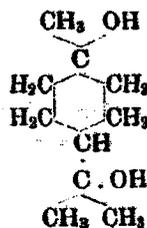
andern durch Hydroxyl ersetzbar, und zweitens kann das im Isopropyl befindliche Bromatom Veranlassung zur Entstehung eines den Trimethylenring enthaltenden Caronderivates geben. Da letzteres — das Oxycaron — sehr leicht unter Sprengung des Caronringes Wasser aufnimmt und in Ketoterpin übergeht, führen also zwei Wege zu diesem Körper, ein directer und ein indirecter über das Oxycaron.

Die Gegenwart der Ketongruppe bringt noch andere bemerkenswerthe Erscheinungen hervor. Das Dihydrobromid des Dipentens und das daraus dargestellte Terpin zeigen zwar Cis-trans-Isomerie, sind aber inactiv. Die vom activen Carvon abgeleiteten Derivate sind dagegen wegen der unsymmetrischen Stellung der Ketongruppe alle activ.

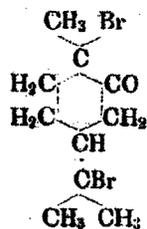
Das Terpin verhält sich ferner wie ein Glykol, die von dem Wallach'schen Dibromid abgeleiteten Hydroxylverbindungen sind dagegen schwache Säuren. Die saure Natur der Hydroxylgruppe wird bedingt durch die benachbarte Stellung der Ketongruppe, da die drei in Frage kommenden Substanzen — das Oxybromtetrahydrocarvon, das Oxycaron und das Ketoterpin — diese Anordnung zeigen, und da das zwei Hydroxyle enthaltende Ketoterpin doch nur ein Atom Natrium aufnimmt. Die Ketongruppe wirkt hier also ähnlich auf die Hydroxylgruppe ein, wie die Carboxylgruppe in der Weinsäure. Auch ist zu beachten, dass man das in benachbarter Stellung stehende tertiäre Hydroxyl, im Verein mit der Ketongruppe, der Carboxylgruppe vergleichen kann; der Sauerstoff der letzteren ist hier auf 2 benachbarte Kohlenstoffatome vertheilt.



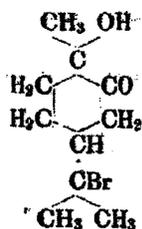
Dipentendihydrobromid.



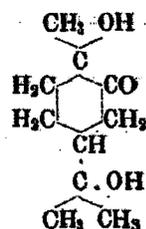
Terpin.



Dibromtetrahydrocarvon.

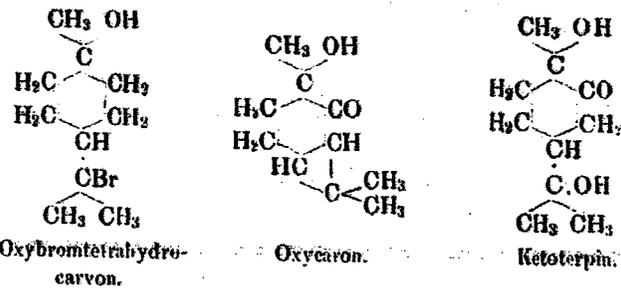


Oxybromtetrahydrocarvon.



Ketoterpin.

Von dem Oxybromtetrahydrocarvon leitet sich durch Bromwasserstoffabspaltung das Oxycarvon ab, welches durch Hydrolyse des Caronringes ebenfalls zum Ketoterpin führt:

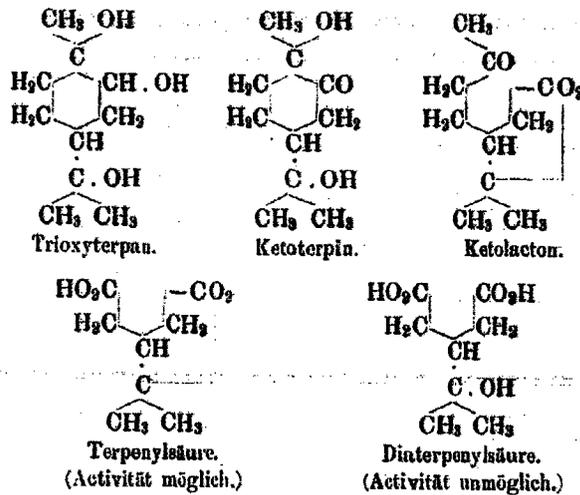


Durch Reduction geht das active Ketoterpin in ein active 1,2,8-Trioxysterpan über, welches sich auch durch seinen Schmelzpunkt von dem durch Oxydation des inactiven Terpeneols erhaltenen 1,2,8-Trioxysterpan Wallach's unterscheidet. Dass letzteres die racemische Form des ersteren ist, wurde durch die Darstellung des inactiven 1,2,8-Trioxysterpans aus dem racemischen Ketoterpin bewiesen. Ein mit dem vorliegenden identisches Trioxysterpan wird man vermuthlich durch Oxydation des activen Terpeneols von Semmler¹⁾ erhalten.

Wallach stellte durch Oxydation des Trioxysterpans das Methylketon der Homoterpenylsäure dar. Das active Trioxysterpan liefert dem entsprechend auch ein active Ketolacton. Dieses letztere wird durch Permanganat zu inactiver Terpenylsäure oxydirt. Im ersten Augenblick erscheint die Inactivität der so gebildeten Terpenylsäure auffallend, bedenkt man aber, dass die Reaction in alkalischer Lösung vor sich geht und daher zur Diaterpenylsäure führt, welche bei ihrer symmetrischen Structur nicht activ sein kann, so wird dieser Umstand leicht erklärlich. Eine in saurer Lösung durch Oxydation des activen Ketolactons dargestellte Terpenylsäure sollte dagegen auch activ sein, was aber nicht durch den Versuch geprüft wurde.

Da Oxycarvon und deshalb jedenfalls auch Ketoterpin in saurer Lösung zu dem Ketolacton oxydirt werden, so ist anzunehmen, dass bei der Oxydation des Trioxysterpans zunächst Ketoterpin entsteht, welches dann erst weiter zum Ketolacton oxydirt wird. Diese Verhältnisse werden durch folgende Tabelle verdeutlicht:

¹⁾ Diese Berichte 28, 2189.



Experimentelles.

Actives 1.8-Oxybromtetrahydrocarvon.

Als Ausgangsmaterial diente das leicht zugängliche gebromte Hydrobromid des Dihydrocarvons von Wallach¹⁾, welches als 1.8-Dibromtetrahydrocarvon bezeichnet werden soll.

Eine Lösung von 37 g Dibromid in 74 g Aether wird mit 370 g einer wässrigen Natronlauge vom spec. Gew. 1.23 in einer Pulverflasche von 1 L Inhalt kräftig unter zeitweisem Abkühlen durchgeschüttelt. Nach etwa 10 Minuten tritt die Abscheidung blättriger Krystalle des Natriumsalzes ein, die sich rasch vermehren. Die Reaction ist beendet, wenn eine Probe der ätherischen Flüssigkeit beim Verdunsten nicht mehr krystallisirendes Dibromid hinterlässt, was nach einer Stunde der Fall zu sein pflegt. Die vom Aether getrennte breiige Masse wird darauf über Asbest abgesaugt und noch feucht zur Zersetzung des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Da das so abgeschiedene Oxybromtetrahydrocarvon sowohl durch Wasser als auch durch verdünnte Schwefelsäure allmählich gelöst und in Ketoterpin übergeführt wird, muss diese Operation mit Vorsicht ausgeführt werden. Es empfiehlt sich, das aus 37 g Dibromid gebildete Natriumsalz in einer Reibschale mit 70 g einer abgekühlten 35-procentigen Schwefelsäure anzureiben, schnell abzusaugen und die Krystalle auf Thon zu trocknen. Durch Aufnehmen in Aether und Verdunstenlassen wurden so 16.5 g krystallisirtes Oxybromtetra-

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 389.

hydrocarvon erhalten. Die Substanz enthielt immer Spuren des ursprünglichen Dibromids, welches bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, wobei die Oxybromverbindung in Form von Ketoterpin gelöst wird, zurückbleibt. Die Analyse ergab daher auch einen etwas zu hohen Bromgehalt.

0.1827 g Sbst.: nach Carius 0.1336 g AgBr.

0.1969 g Sbst.: " " 0.1499 g AgBr.

$C_{10}H_{17}BrO_2$. Ber. Br 32.13. Gef. Br 32.51, 32.40.

Das Oxybromtetrahydrocarvon hat sich daher aus dem Dibromid nach folgender Gleichung gebildet:



Es krystallisirt aus trockenem Aether oder einem Gemisch von Amylen und Ligroin in schönen Prismen vom Schmp. 69—72° und ist optisch-activ. Die Substanz ist in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich und wenig beständig. Beim Liegen an der Luft färbt sie sich braun und riecht dann nach Carvacrol; mit concentrirter Natronlauge giebt sie Krystalle des Natriumsalzes, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure behandelt löst sie sich unter Bildung von Ketoterpin auf, durch alkoholisches Kali wird sie in Oxycaron übergeführt. Letztere Reaction beweist, dass bei ihrer Bildung aus dem Dibromid das in 1) stehende Bromatom durch Hydroxyl ersetzt wird.

Beim Umkrystallisiren des Körpers aus Holzgeist zersetzt sich derselbe theilweise. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren daraus wurden aus der braun gefärbten Mutterlauge schöne, viel beständigere Krystalle erhalten, die bei 136—138° schmelzen und denselben Bromgehalt, wie die ursprüngliche Substanz, nämlich 32.63 pCt., zeigten. Bei der geringen Menge konnte die Natur derselben nicht ermittelt werden.

Actives Oxycaron.

Das Oxybromtetrahydrocarvon geht unter denselben Bedingungen in Oxycaron über, wie das Bromtetrahydrocarvon (Hydrobromid des Dihydrocarvons) in Caron.

13.5 g der Substanz wurden unter Abkühlen mit der methylalkoholischen Lösung von $1\frac{1}{2}$ Molekülen Kali versetzt und stehen gelassen, bis eine ausgeätherte Probe sich bromfrei erwies. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde Kohlensäure eingeleitet, zehnmal mit Aether extrahirt, die gewaschene Lösung bis zum Stehenbleiben der Färbung mit Permanganat und Natriumbicarbonat durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Abdestilliren des Aethers ging das Oxycaron bei 19 mm Druck zwischen 134 und 135° als ein farb- und geruchloses, zähflüssiges Oel über, während nur ein geringer Rückstand hinterblieb. Die Ausbeute betrug 88 pCt. der Theorie.

0.2059 g Sbst.: 0.5383 g CO₂, 0.1802 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₃. Ber. C 71.43, H 9.52.

Gef. » 71.30, » 9.71.

Das Oxycaron ist in Wasser ziemlich leicht löslich und zeigt gegen empfindliches Lakmuspapier eine schwach saure Reaction. Beim Durchschütteln mit concentrirter Natronlauge bilden sich Krystalle des Natriumsalzes, das durch Wasser wieder zersetzt wird. Es ist optisch-activ, eine Lösung in der doppelten Gewichtsmenge Aether dreht im Decimeterrohr die Ebene des polarisirten Lichtes 32.66° nach rechts. Gegen Permanganat ist es in der Kälte beständig, durch Chromsäuremischung wird es in das active Methylketon der Homoterpenylsäure verwandelt. Die Keton- und die Alkohol-Gruppe lassen sich leicht durch die Bildung eines Oxims, Semicarbazons und Phenylurethans nachweisen.

Oxim des *d*-Oxycarons.

Mit Alkohol und Bicarbonat dargestellt. Nach 4-tägigem Stehen schöne, grosse, glasglänzende Prismen vom Schmp. 138°.

0.2080 g Sbst.: 0.4989 g CO₂, 0.1763 g H₂O.

0.2420 g Sbst.: 17.2 ccm N (19°, 717 mm).

C₁₀H₁₆NO₂. Ber. C 65.57, H 9.29, N 7.65.

Gef. » 65.42, » 9.42, » 7.70.

Semicarbazon des *d*-Oxycarons.

Mit Alkohol und Kaliumacetat dargestellt. Nach drei Stunden erstarrte das Gemisch zu einer opalartigen Masse, die über Nacht krystallinisch wurde. Aus Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugesetzt wurden, durch Verdunsten im Vacuum umkrystallisirt. Lange, asbestartige, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 197°.

0.1555 g Sbst.: 0.3846 g CO₂, 0.1212 g H₂O.

0.1190 g Sbst.: 19.8 ccm N (10°, 715 mm).

C₁₁H₁₉N₃O₃. Ber. C 58.67, H 8.44, N 18.67.

Gef. » 58.68, » 8.66, » 18.73.

Phenylurethan des *d*-Oxycarons.

1 g Oxycaron wurde mit der berechneten Menge Phenylcyanat (0.7 g) in ein Rohr eingeschmolzen und 4 Wochen stehen gelassen. Die amorphe, zähflüssige Masse wurde nach dem Reiben zum grössten Theil krystallinisch. Aus Alkohol umkrystallisirt. Schön ausgebildete, vierseitige Prismen, Schmp. 190° unter Gasentwicklung.

0.2152 g Sbst.: 10 ccm N (20°, 719 mm).

C₁₇H₂₁O₃N. Ber. N 4.88. Gef. N 5.02.

Die Sprengung des Caronringes im Oxycaron erfolgt mit der grössten Leichtigkeit schon in der Kälte sowohl durch Halogen-

wasserstoffsäuren als auch hydrolytisch durch verdünnte Schwefelsäure. Eisessig-Bromwasserstoff gab nach einstündigem Stehen das *d*-Dibromtetrahydrocarvon von Wallach, also das Ausgangsproduct. Bei 0° gesättigte wässrige Salzsäure lieferte die von Baeyer aufgefundene entsprechende Dichlorverbindung vom Schmp. 41–42°.

Actives Ketoterpin.

Zur Darstellung dieses Körpers eignet sich das Oxycaron besser, als das Oxybromtetrahydrocarvon.

Wenn man Oxycaron unter Eiskühlung allmählig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so löst sich Alles auf unter Bildung von Ketoterpin. Zur Isolirung des letzteren wird die Lösung mit Soda neutralisirt, zur Trockne gebracht und mit Aether-Alkohol ausgezogen. Es hinterbleibt ein in schönen, wavelitartig gruppirten Prismen erstarrendes Oel, welches bei einem Druck von 16 mm bei 163–165° übergang und in der Anschütz'schen Vorlage sofort krystallinisch erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Waschen mit Ligroin, schmolz die Substanz bei 78–80°. Bei 250° zersetzt sie sich unter Braunfärbung.

0.2405 g Sbst.: 0.5705 g CO₂, 0.2125 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₃. Ber. C 64.52, H 9.67.

Gef. » 64.69, » 9.81.

Wenn man bei der Darstellung des Ketoterpins aus dem Dibromid den Umweg über das Oxycaron vermeiden und in dem Oxybromtetrahydrocarvon das Brom direct durch Hydroxyl ersetzen will, kann man folgendermaassen verfahren.

20 g Dihydrocarvon wurden in die oben beschriebene Natriumverbindung des Oxybromtetrahydrocarvons verwandelt, und diese noch feucht mit der vierfachen Menge (bezogen auf die feuchte Natriumverbindung) 27-procentiger Schwefelsäure in der Schüttelmaschine durchgeschüttelt, bis fast Alles in Lösung gegangen war. Nach dem Abfiltriren von ungelöst gebliebenem Dibromid wurde die Lösung mit trockner Soda neutralisirt und nach dem Entfernen des auskrystallisirten Glaubersalzes mit Aether extrahirt, bis der Rückstand nach dem Anstecken mit einem Krystall Ketoterpin anfang zu erstarren. Dann wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt und 15-mal mit Aether extrahirt. So wurden aus 20 g Dihydrocarvon 0.5 g Ketoterpin in unreinem Zustand erhalten. Die geringe Ausbeute rührt von einer Nebenreaction her, die noch nicht aufgeklärt ist. Das vor dem Ausfällen mit Ammoniumsulfat ausgeätherte Oel schied nämlich nach einigen Wochen bromfreie Krystalle ab, die nicht mit Phenylhydrazin und mit Permanganat reagirten und bei 122–124° schmolzen. Sie enthielten 69.56 pCt. Kohlenstoff und 9.76 pCt. Wasserstoff, konnten aber der geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden. Interessant

bleibt aber diese Darstellung des Ketoterpins wegen der überraschend leichten Ersetzung des Bromatoms in der Oxybromverbindung durch Hydroxyl in saurer Lösung.

Das Ketoterpin ist in unreinem Zustand in Aether leicht, in reinem schwer löslich. In Wasser, Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich. Eine 37-procentige, alkoholische Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes im Decimeter-Rohr 32.5° nach links.

Das Ketoterpin verträgt zweistündiges Kochen mit Wasser, wird aber schon nach halbstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure vollständig in Carvacrol umgewandelt, welches durch den Schmelzpunkt der Nitrosoverbindung (152°) identificirt wurde. Mit Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff liefert es unter denselben Bedingungen wie das Oxycaron das active Dibromid und Dichlorid. Die Anwesenheit der Ketogruppe wurde durch Darstellung des Oxims, des Semicarbazons und des Phenylhydrazons nachgewiesen.

Versetzt man eine möglichst concentrirte, wässrige Lösung von Ketoterpin mit Natronlauge, so scheidet sich das Natriumsalz in kleinen Nadeln ab. Zur Analyse wurden dieselben auf Thon getrocknet und mit Aether gewaschen.

0.3588 g Sbst.: 0.1246 g SO_4Na_2 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Na}$. Ber. Na 11.06. Gef. Na 11.34.

Das Natriumsalz enthält also, der Theorie entsprechend, nur ein Atom Natrium, indem offenbar nur das der Ketogruppe benachbarte Hydroxyl saure Eigenschaften annimmt. In Wasser, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln löst sich das Salz unter Rückbildung von Ketoterpin.

Oxim des activen Ketoterpins.

Eine wässrige, mit Natriumbicarbonat versetzte Lösung von Ketoterpin und salzsaurem Hydroxylamin erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei. Aus Aether sechsseitige Tafeln, Schmp. 163° .

0.2560 g Sbst.: 16 ccm (19° , 721 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Ber. N 6.96. Gef. N 7.03.

Semicarbazon des activen Ketoterpins.

Dieses Semicarbazon ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die nach eintägigem Stehen mit Alkohol und Kaliumacetat gebildete Lösung wurde daher im Vacuum zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahirt. Rosettenförmig vereinigte Nadeln vom Schmp. $184-185^{\circ}$.

0.2284 g Sbst.: 35 ccm N (10° , 7175 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. N 17.28. Gef. N 17.31.

Phenylhydrazon des activen Ketoterpins.

In wässriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin. Krystallinisch erstarrendes Oel. Krystallisirt aus Alkohol in Würfeln mit abgestumpften Ecken, beim Ausspritzen mit Wasser Nadeln. Schmp. 150—160° unter Zersetzung.

0.2307 g Sbst.: 21.6 ccm N (11°, 715 mm).

$C_{16}H_{24}N_2O_2$. Ber. N 10.14. Gef. N 10.49.

Reduction des activen Ketoterpins.

Actives 1.2.8-Trioxysterpan.

Die Reduction wurde mit 6 g Ketoterpin, 25 g Natrium und 175 g Alkohol in der üblichen Weise ausgeführt. Nach dem Verjagen des Alkohols aus der mit Wasser versetzten Flüssigkeit wurde unter Kohlensäureeinleitung zur Trockne verdampft und der Rückstand fünf Mal mit kaltem Alkohol ausgezogen. Die beim Anrühren mit Aether krystallinisch erstarrende Masse wurde im Vacuum destillirt und aus Aether oder Chloroform umkrystallisirt, woraus sie sich in sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 97—98° ausscheidet. In Wasser, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln ist sie sehr leicht löslich. Eine 20-procentige alkoholische Lösung drehte im Decimeterrohr die Ebene des polarisirten Lichtes 55' nach links.

0.2124 g Sbst.: 0.4937 g CO_2 , 0.2099 g H_2O .

0.2188 g Sbst.: 0.2188 g CO_2 , 0.2162 g H_2O .

$C_{10}H_{20}O_3$. Ber. C 63.88, H 10.66.

Gef. » 63.39, 63.32, » 10.98, 10.97.

Natriumamalgam liefert mit dem Ketoterpin dasselbe Trioxysterpan.

Actives Methylketon der Homoterpenylsäure.

Wallach¹⁾ hat durch Oxydation seines inactiven Trioxysterpan das inactive Methylketon der Homoterpenylsäure erhalten. Unter denselben Umständen liefert das active Trioxysterpan das active Keton.

2.5 g der Substanz wurden nach Wallach's Vorschrift in der fünffachen Menge Wasser gelöst und dazu eine auf 30° erwärmte Lösung von 2 g wasserfreier Chromsäure in 5 g Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.25 gegeben. Die Mischung erwärmte sich von selbst auf 60° und wurde $\frac{1}{4}$ Stunde bei dieser Temperatur erhalten und dann 8-mal mit Chloroform ausgezogen. Nach Behandlung mit Bisulfit wurden aus der Chloroformlösung 1.4 g eines allmählich krystallisirenden Oels erhalten, das, aus heissem Wasser umkrystallisirt, grosse, vierseitige Prismen vom Schmp. 48—49° lieferte.

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 153.

0.1785 g Sbst.: 0.4260 g CO₂, 0.1435 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₃. Ber. C 65.22, H 8.70.

Gef. » 65.09, » 8.81.

Eine 13-procentige, alkoholische Lösung drehte im Decimeterrohr 5.77° nach rechts. Mit Bromnatron liefert die Substanz Bromoform.

Oxycaron verhält sich genau ebenso, und liefert ebenfalls ein bei 48–49° schmelzendes Ketolacton.

Das active Ketolacton liefert bei der Oxydation mit Permanganat gewöhnliche inactive Terpenylsäure. 0.7 g Substanz wurden in 14 g Wasser gelöst, 1 g Kali hinzugesetzt, und langsam unter Umrühren eine Lösung von 1.75 g Permanganat in 70 g Wasser eingetröpft. Nach dem Verschwinden der Färbung wurde mit Kohlensäure gesättigt, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Der Rückstand dieses Extracts lieferte nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beim Ausziehen mit Essigester Terpenylsäure. Schmelzpunkt des Hydrates 57°, des wasserfreien Productes 88–90°.

Versuche in der inactiven Reihe.

Da das active Trioxyterpan und das active Ketolacton noch nicht bekannt sind, wurden zur Identificirung mit den Wallach'schen Körpern die obigen Versuche mit inactivem Dihydrocarvon wiederholt. Die Bildung des Oxybromtetrahydrocarvons, des Ketoterpins und des Trioxyterpans verliefen genau ebenso wie oben beschrieben. Letztere Substanz lieferte bei der Oxydation das durch seine grosse Krystallisationskraft zur Identificirung besonders geeignete inactive Methylketon der Homoterpenylsäure vom Schmp. 62–63°, welches sich als vollständig identisch mit dem Wallach'schen Körper erwies. Hierdurch ist also der Beweis erbracht, dass das oben beschriebene Reductionsproduct des activen Ketoterpins die active Form des 1.2.8-Trioxyterpans von Wallach ist.

Das Trioxyterpan und das Methylketon der Homoterpenylsäure zeigen folgende Unterschiede in den Schmelzpunkten der activen und inactiven Form:

	Activ	Inactiv	
1.2.8-Trioxyterpan	97–98°	121–122°	} Wallach.
Methylketon	48–49°	62–63°	

543. A. Wróblewski: Zusammensetzung des Buchner'schen Hefepresssaftes¹⁾.

[Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau am 7. November 1898.
Autoreferat.]

(Eingegangen am 6. December.)

Der Hefepresssaft stellt eine angenehm, intensiv hefeartig, dabei etwas scharf und schwach säuerlich riechende, dickliche Flüssigkeit dar, welche eine mehr oder weniger dunkle, bräunliche Farbe besitzt. Sie erscheint im durchfallenden Lichte klar, mit einer sehr schwachen Opalescenz und im auffallenden Lichte stark bläulichgrau fluorescirend. Der Hefesaft besitzt einen süsslichen, zusammenziehenden, scharfen, gewürzähnlichen, pikanten Geschmack. Er enthält zahlreiche Stoffe in der Lösung, deren Hauptmenge Proteinstoffe bilden.

Proteinstoffe. Unter den Proteinstoffen des Hefesaftes sind einige Fermente befindlich. Ausser dem Invertin enthält er noch ein proteolytisches Ferment, dessen Anwesenheit von M. Hahn nachgewiesen und dessen Wirkung von L. Geret und M. Hahn vor Kurzem beschrieben wurde²⁾. Gewisse Beobachtungen, welche ich nachher zu beschreiben gedenke, sprechen dafür, dass das Invertin und das proteolytische Ferment in denjenigen Fällungen des Saftes zu suchen sind, welche die Proteosen enthalten.

Unter den Fermenten des Saftes sollen nach Buchner auch Oxydasen vorhanden sein³⁾. Es scheint aber, dass noch zu wenige Beweise dafür erbracht sind. Der frische Saft, welcher eine schwach alkalische Reaction besitzt, wird an der Luft allmählich amphoter, dann sauer und dunkler. Er enthält eine stark reducirende Substanz, welche, wie schon von anderen Forschern beobachtet wurde, den Schwefel zu Schwefelwasserstoff reducirt. Dieselbe Substanz reducirt auch Jod zu Jodwasserstoff, was bei meinen Bestrebungen, die Anwesenheit des diastatischen Enzymes nachzuweisen, störend wirkte. Ich versetzte 5 ccm des Saftes mit ein wenig löslicher Stärke, nach dem vierstündigen Digeriren bei 38° gab die Lösung mit Jod keine Trübung, reducirt aber die Fehling'sche Lösung (nach der Entfernung der Eiweissstoffe) nur sehr schwach. Es hat sich erwiesen, dass auch die frische Mischung keine Blaufärbung mit Jod gab. Wenn man Krystalle von Jod hineinwarf, so bildete sich auf dem Boden des Gläschens um dieselben eine blaue Schicht, die beim

¹⁾ Vergl. A. Wróblewski, »Gährung ohne Hefezellen«. Centralbl. f. physiol. Chem. 12, No. 21.

²⁾ Diese Berichte 31, 2335.

³⁾ Oesterr. chem. Ztg. No. 7.

Umschwenken verschwand. Wenn man zu dem mit löslicher Stärke digerirten Saft einen grossen Ueberschuss von Jodlösung zusetzte, so färbte sich die Flüssigkeit prachtvoll blau, was beweist, dass die lösliche Stärke nicht gespalten wurde. Die Anwesenheit eines stärkespaltenden Fermentes wurde demnach nicht nachgewiesen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es der reducirende Körper ist, welcher den Sauerstoff aus der Luft absorbiert, dabei sich bräunt und in eine sauer reagirende Verbindung übergeht. Es wurde aber noch nicht festgestellt, ob der reducirende Körper für eine Oxydase zu halten ist.

Die Zymase ist wahrscheinlich unter den coagulirbaren Eiweissstoffen zu suchen, wie es aus dem näheren Studium der letzteren zu folgen scheint.

Der Hefepresssaft enthält mehrere coagulirbare Eiweissstoffe, wie man mit Hilfe einer Methode der partiellen Coagulation constatiren kann. In der folgenden Tabelle (S. 3220 und 3221) sind die charakteristischeren Versuchsergebnisse angeführt.

Wir ersehen aus der Tabelle vor Allem, dass im Presssaft mehrere coagulirbare Proteinstoffe sich befinden, von denen die bei 41°, 51°, 56°, 59°, 62°, 68° coagulirenden beachtenswerther sind. Der erste Proteinstoff wird auch durch Aether bei 35° coagulirt. Denselben Effect übt Aether auch bei gewöhnlicher Temperatur nach mehrstündiger Einwirkung aus. Dieser Proteinstoff enthält in seinem Molekül Schwefel, er wird durch Säuren gefällt, der Niederschlag löst sich in Alkalien. Er löst sich nach der Coagulation in Wasser nicht, wohl aber in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren gefällt; ähnliches Verhalten zeigen auch andere coagulirte Eiweissstoffe, welche ebenfalls Schwefel in ihrem Molekül enthalten. Der bei 41° coagulirende Eiweissstoff filtrirt durch die Chamberland-Kerze nicht, und das Filtrat, welches die übrigen Proteinstoffe enthält, ist nicht opalisirend, fluorescirt nur schwach und vergäht den Zucker so gut wie garnicht, enthält aber die reducirende Substanz. Demnach musste die Zymase bei der Filtration bei dem bei 41° coagulirenden Eiweissstoffe bleiben. Ich will hier ausdrücklich betonen, dass es noch verfrüht ist, diesen oder jenen Körper mit der Zymase zu identificiren. Es ist noch nicht aufgeklärt, ob dieser, wahrscheinlich complicirt gebaute Eiweissstoff, im Presssaft in der wahren oder nur in der scheinbaren Lösung sich befindet.

Beim Stehenbleiben des Saftes scheint durch die Wirkung des proteolytischen Enzymes der bei 41° coagulirende Eiweissstoff vor allen anderen verdaut zu werden; die widerstandsfähigsten scheinen die bei 51°, bei 56° und bei 59° coagulirenden zu sein.

No. des Versuches	Bemerkungen:	Bei der Tem-										
		40½°	41°	42°	47½°	50½°	51°	52°	54°	56°	59°	60°
I	Frischer Saft	Trüb.	vol. Nied.		Nied.	Trüb.	vol. Nied.			vol. Nied.	vol. Nied.	kl. fas. Nied. u. flock. Nied.
II	1 Tag nach Auspressen		vol. Nied.		klein. Nied.	Trüb.	vol. Nied.			vol. Nied.	vol. Nied.	kl. fas. Nied. u. flock. Nied.
III	Unwirksamer Presssaft aus der Handelsehefe			vol. Nied.			vol. Nied.			Nied.	vol. Nied.	kl. fas. Nied. u. kl. flock. Nied.
IV	Mit Essigsäure gefällt und neutralisierter Saft						vol. Nied.		klebrige Fasern			
V	Durch die Chamberlandkerze filtrierter Saft					Trüb.		vol. Nied.		vol. Nied.		
VI	Vier Tage nach Auspressen						vol. Nied.			Nied.	vol. Nied.	
VII	Sechs Tage nach Auspressen						vol. Nied.			kl. Nied.	Nied.	

peratur von:

62°	63°	68°	71°	73°	74°	81°	82°	84°	89°	91°	95°	99°	Siedetem- peratur
kl. fas. Nied. u. flock. Nied.	kl. Nied.	vol. Nied. schw. Nied.	kl. Nied.			schw. Trüb.			kl. Nied.		sehr kl. Nied.	sehr kl. Nied.	sehr kl. Nied.
kl. fas. Nied. u. kl. flock. Nied.	kl. Nied.	Nied.	kl. Nied.			Trüb.			sehr kl. Nied.		sehr kl. Nied.	sehr kl. Nied.	sehr kl. Nied.
kl. fas. Nied. u. kl. flock. Nied.	kl. Nied.	fas. Nied.	kl. Nied.			Trüb.			kl. Nied.			sehr kl. Nied.	sehr kl. Nied.

Schwache Trübung mit wenigen Fasern

vol. Nied.		vol. Nied. Trübung	kl. Nied.	kl. Nied.		kl. Nied.			kl. Nied.		kl. Nied.	sehr kl. Nied.	sehr kl. Nied.
kl. fas. Nied. u. flock. Nied.	Trüb. die bei Schütt. theilw. in Fasern	Trübung	kl. fas. Nied.						kl. Nied.				sehr kl. Nied.
kl. fas. Nied.		Trübung							sehr kl. Nied.				sehr kl. Nied.

Ein Versuch der partiellen Aussalzung hat mich zu folgendem interessanten Schlusse geführt. Nach dem Mischen von 3.8 Volumtheilen des Saftes mit 6.2 Volumtheilen einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung, fallen die über 60° coagulirenden Eiweissstoffe nieder, die unter 60° coagulirenden bleiben in der klaren Lösung, darunter auch der bei 41° coagulirende. Dieser Umstand scheint doch dafür zu sprechen, dass dieser Eiweissstoff sich im Saft nicht lediglich in einem gequollenen oder suspendirten Zustande befindet, weil er in solchem Falle ausgefällt werden müsste. Beim Sättigen des Filtrates mit Ammoniumsulfat fallen die übrigen coagulirenden Eiweissstoffe nieder, daneben auch kleine Mengen der Proteosen. Bei der Dialyse des klaren Saftes fallen Globuline in voluminösen Flocken aus. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit Wasser lösen sie sich in einer 10-proc. Kochsalzlösung auf; die klar filtrirte Lösung trübt sich bei grossem Zusatz von Wasser, wie auch beim Sättigen mit Natriumchlorid, sie coagulirt bei Erwärmen. Es wurde leider noch nicht ermittelt, welchen Eiweissstoffen der angeführten Tabelle diese Globuline entsprechen. Im Filtrate von den im Dialysator gefällten Globulinen erzeugen Säuren einen voluminösen Niederschlag. Bei der Aussalzung mit Ammoniumsulfat des nach der Coagulation der Eiweissstoffe erhaltenen Filtrates wird nur ein sehr kleiner Niederschlag erhalten, und deshalb wurde, um die restirenden Proteinstoffe zu fällen und um den Salzzusatz zu vermeiden, Alkohol im Ueberschusse zugesetzt. Der Alkoholniederschlag wurde in zwei Fractionen erhalten; die erste wurde durch Zusatz von zwei Volum Alkohol niedergeschlagen, das Filtrat davon eingeeengt und mit dem Ueberschusse von absolutem Alkohol unter Zusatz von Aether die zweite Fraction gefällt.

Diese Fractionen wurden durch Lösen im Wasser und Fällern mit Alkohol gereinigt. Beim Lösen der ersten Fraction in Wasser blieb ein Theil ungelöst. Dieser unlösliche Theil stellt eine sehr eigenthümlich krystallisirende Substanz dar, welche beim Verbrennen sich vollständig schwärzt, verkohlt und dann viel Asche zurücklässt. Die Asche enthält ziemliche Mengen von Phosphorsäure und Calcium, ausserdem ansehnliche Mengen von Sulfiden, weil sie mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt. Diese eigenthümliche Substanz wurde bis jetzt noch nicht näher untersucht. Die erste Fraction enthielt ein Kohlenhydrat, welches mit Kupfersulfat einen in Natronlauge unlöslichen, bläulichen Niederschlag gab und Fehling'sche Lösung erst nach anhaltendem Kochen mit Säuren reducirte. Eine solche mit Schwefelsäure gekochte Lösung des Kohlenhydrats gab die gewöhnlichen Zuckerreactionen. Das zusammengesetzte Kohlenhydrat und der aus ihm entstehende Zucker sind bis jetzt nicht näher untersucht worden. Die erste Fraction enthielt neben diesem Kohlen-

hydrate noch kleine Mengen Proteosen und grössere Mengen Peptone. Die zweite Fraction bestand hauptsächlich aus Peptonen. Die beiden Fractionen stellen nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether sehr hygroskopische, an der Luft zerfliessende Pulver dar, insbesondere die zweite Fraction. Die erste ist schneeweiss, die zweite schwach gelblich. Bei dem Auswaschen der zweiten Fraction mit Alkohol und Aether treten ernste Schwierigkeiten auf, weil die Substanz auch mit Aether eine milchige, durch die Filterporen dringende Mischung bildet. Die Lösungen der beiden Fractionen geben die folgenden Reactionen.

(Hier folgt Tabelle S. 3224.)

Fraction I scheint noch Proteosen zu enthalten. Das Verhalten der Fraction II entspricht dagegen einem Gemenge der Peptone A und B von Pick¹⁾.

Die übrigen Bestandtheile des Hefepresssaftes. Ausser den Proteinstoffen sind im Presssaft noch die erwähnte reducirende Substanz und ein Kohlenhydrat vorhanden. Eine oft bei den Versuchen auftretende Entfärbung der Fehling'schen Lösung ohne Erzeugung eines Niederschlages, welche schon Salkowski im Hefeauszuge beobachtet hatte²⁾, scheint von der erwähnten reducirenden Substanz herzustammen. Diese Substanz, welche auch ammoniakalische Silberlösung reducirt, ist in Alkohol löslich und mit Aether fällbar.

Wenn man die von den Peptonen abfiltrirte alkoholische Lösung zur Trockne abdampft und mit einem Gemische von gleichen Volumen Aether und Alkohol absolutus auszieht, den Rest in Wasser löst und im Exsiccator auskrystallisirt, so entstehen bald Tyrosinkrystalle, die sich nach bekannten Methoden reinigen und charakterisiren lassen. Aus den Mutterlaugen lassen sich Leucin und Glutaminsäure isoliren und durch ihre wichtigsten Reactionen charakterisiren. Es scheinen in den Mutterlaugen noch andere Amidosäuren zu bleiben.

In dem erwähnten ätherisch-alkoholischen Auszuge sind Glycerin und Lecithin nachgewiesen worden. Das Glycerin ist durch die ölige Consistenz, süsslichen Geschmack, Flüchtigkeit bei der Temperatur von 110° bis 120° und die Acroleinreaction charakterisirt worden. Das Lecithin wurde durch den Gehalt an Phosphorsäure erkannt. Ausserdem sind noch in alkoholischer Lösung einige andere, nicht charakterisirte Körper von besonderen Krystallformen beobachtet worden. Dazu ist der oben erwähnte, eigenthümlich krystallisirende, mit Alkohol fällbare Körper zuzurechnen.

Alkalien fällen im Saft Calcium- und Magnesium-Phosphate.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 24, 246.

²⁾ Ueber Zuckerbildung und andere Fermentationen in der Hefe. Ibid. 13, 206.

Reagens	Fraction I	Fraction II
Salzsäure	fällbar	nicht fällbar
Alkohol	fällbar	sehr schwer fällbar
Kupfersulfat	bläulicher Niederschlag, der in Natronlauge und Fehling'scher Lösung unlöslich ist	kein Niederschlag
Biuretprobe	undeutlich	schöne Rosafärbung
Xanthoprotein- reaction	sehr schwach	intensiv schon in der Kälte
Millon's Reagens	negativ	negativ
Sublimat	sehr schwache Trübung, die in der Kochsalzlösung löslich ist	sehr schwache Trübung, die in der Kochsalzlösung löslich ist
Bleiessig	starke Fällung	starke Fällung
Bleizucker	starke Fällung	starke Fällung
Silbernitrat	Fällung in NH_3 löslich	Fällung in NH_3 löslich
Ferrocyankalium + Essigsäure	keine Fällung	keine Fällung
Phosphorwolfram- säure	Fällung	volum. Fällung
Barythydrat	Fällung, im Ueberschusse unlöslich	Fällung, im Ueberschusse unlöslich
Gerbsäure	volum. Fällung, die beim Erwärmen ver- schwindet, beim Erkalten wieder erscheint	volum. Fällung, die beim Erwärmen ver- schwindet, beim Erkalten wieder erscheint
Pikriensäure	nach längerer Zeit schwache Fällung	keine Fällung
Metaphosphorsäure	Trübung, die beim Erwärmen verschwindet, beim Erkalten wieder erscheint	keine Fällung
Kaliumquecksilber- jodid	Fällung nur in saurer Lösung	Fällung nur in saurer Lösung
Trichloressigsäure	Fällung, die beim Erwärmen verschwindet, beim Erkalten wieder erscheint	keine Fällung
Kochen mit Bleiacet- tat und Natronlauge	negativ	negativ
Reaction von Adamkiewicz	sehr schwach	negativ
R. von Lieber- mann	negativ	Rosafärbung
Lugol'sche Lösung	Fällung	Fällung
Molisch'sche Probe	violette Färbung	violette Färbung

Wenn man den von den coagulirbaren Eiweissstoffen befreiten Presssaft mit Aether extrahirt und den Aether bei niedriger Temperatur verdunsten lässt, so erhält man eine kleine Menge einer scharf aromatisch riechenden, klaren, farblosen, leicht flüchtigen Flüssigkeit, die saure Reaction besitzt und, auf die Zunge genommen, sehr stark brennt. Sie hinterlässt auf dem Papier durchsichtige Flecken.

Aus der vorliegenden Mittheilung ist ersichtlich, aus wie zahlreichen Bestandtheilen eine Zellenblase bestehen kann.

K. k. allg. Untersuchungs-Anstalt für Lebensmittel in Krakau.

544. Julius Schmidt: Ueber isomere Benzoyl-acetoxime.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 28. December.)

Man hat bei den Oximen der aromatischen Reihe und auch bei einzelnen der Fettrreihe feinere Isomeriefülle beobachtet, welche theils auf räumliche Verhältnisse, theils aber auch auf verschiedene Structur der Oximidogruppe zurückzuführen sind.

Insbesondere aus aromatischen Oximen sind isomere *Alkylderivate* erhalten worden, deren Isomerie sicher darauf beruht, dass der Alkylrest in einem Falle an Sauerstoff, im anderen Falle an Stickstoff gebunden ist:



Derartige structurisomere *Acylderivate* von Oximen sind meines Wissens noch nicht bekannt¹⁾.

A. Janny²⁾ hat durch Erwärmen von Acetoxim mit Benzoylchlorid einen bei 41—42° schmelzenden Benzoylester des Acetoxims dargestellt.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Acetoxims konnte ich ausser dieser von Janny beschriebenen, *festen* Benzoylverbindung ein *flüssiges* Isomeres derselben gewinnen.

¹⁾ Die isomeren aromatischen Aldoxime liefern je zwei Acetylcster, welche nach Hantzsch stereoisomer sind.

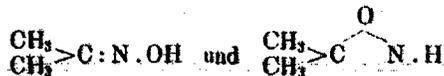
²⁾ Diese Berichte 16, 170.

Die wahrscheinlichste Annahme zu Erklärung dieser Isomerie-erscheinung ist die, dass die beiden Verbindungen die structurisomeren Formen



darstellen. Stereoisomerie im Sinne von Hantzsch und Werner ist ausgeschlossen.

Es liegt demnach hier das erste Beispiel vor, welches zeigt, dass das Acetoxim im Sinne der beiden Formeln



reagieren kann, also zu den tautomeren Verbindungen gehört.

Im Verlaufe dieser Arbeit haben sich verschiedene Andeutungen dafür ergeben, dass die beiden desmotropen Formen des Acetoxims existenzfähig sind, und ich werde bemüht sein, das noch fehlende Isomere zu fassen.

Von den beiden isomeren Benzoylverbindungen ist die flüssige, die nach ihrem ganzen Verhalten das *N*-Benzoylacetoxim (II) sein dürfte, labil. Sie lagert sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in das stabilere feste Isomere, das höchst wahrscheinlich den Sauerstoffbenzylester (I) darstellt, um.

Rascher vollzieht sich die Umlagerung in der Wärme und bei Einwirkung von verdünnten Alkalien oder Säuren.

Die flüssige Verbindung giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine braunviolette Färbung¹⁾, die feste giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

Die hier entdeckten Isomeren sind also den von W. Wislicenus beim Formylphenylester²⁾, von Claisen bei den Triketonen³⁾, von Knorr beim Diacetherusteinsäureester⁴⁾ und von Hantzsch und Schultze beim Phenylnitromethan⁵⁾ aufgefundenen in mancher Hinsicht ähnlich.

Während aber in den angeführten Fällen die Isomerie durch die Umstellung eines Wasserstoffatoms bedingt ist, muss hier eine Benzoylgruppe den Platz wechseln, und es ist sehr merkwürdig, dass dieser Platzwechsel so leicht vor sich geht.

¹⁾ Die Ursache der Färbung durch Eisenchlorid ist vielleicht auf eine Spaltung der Verbindung zurückzuführen; man vergl. Hantzsch und Wild, Ann. d. Chem. 289, 308.

²⁾ Diese Berichte 20, 2933; 28, 767; Ann. d. Chem. 291, 147.

³⁾ Diese Berichte 27, 184; Ann. d. Chem. 291, 25.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 293, 70; Diese Berichte 30, 2387.

⁵⁾ Diese Berichte 29, 699, 2251.

Ich gebe im Nachfolgenden die wichtigsten Daten über Darstellung und Eigenschaften der beiden Benzoylverbindungen und möchte weitere Angaben der ausführlichen Publication vorbehalten.

Darstellung der beiden Isomeren.

4.6 g Natriumdraht werden allmählich mit einer Lösung von 14.6 g Acetoxim in absolutem, über Natrium getrocknetem Aether übergossen.

Die eintretende Reaction giebt sich durch Erwärmung und lebhaftere Wasserstoffentwicklung kund. Man mässigt sie durch Kühlung mit laufendem Wasser.

Das Natrium, das anfangs rasch gelöst wird, umhüllt sich allmählich mit einer Salzkruste, und die Reaction verläuft deshalb zum Schluss sehr langsam. Man lässt mehrere (4—5) Tage stehen und schüttelt während dieser Zeit öfters kräftig durch, um die letzten Theile Natrium in Reaction zu bringen.

Nachdem alles Natrium gelöst ist, wird das Salz abfiltrirt und durch sorgfältiges Waschen mit Aether von etwa noch vorhandenem Oxim befreit.

Die Natriumverbindung¹⁾ ist ein weisses Pulver, das sich leicht in Wasser und Alkohol löst und bei der Zersetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure oder mit Kohlensäure Acetoxim liefert.

Zur Ueberführung in die Benzoylverbindungen wird das Natriumsalz mit einer unzureichenden Menge Benzoylchlorid umgesetzt.

19 g desselben wurden in 100 ccm trockenem Aether suspendirt und der Suspension allmählich 20 g (es berechnen sich 28.5 g) frisch destillirtes, säurefreies Benzoylchlorid zugefügt.

Es trat heftige Reaction ein, die durch Abkühlen gemildert wurde.

Das Filtrat vom Chlornatrium wurde bei mässiger Wasserbadtemperatur eingedunstet und das zurückbleibende Oel²⁾ im Vacuum von den letzten Mengen Aether befreit.

Das so erhaltene Oel scheidet zunächst nur beim Abkühlen in Kältemischung festen Ester ab. Das flüssige Isomere scheint somit bei dieser Umsetzung in weitaus überwiegender Menge zu entstehen.

Nach 5 Stunden war das Oel noch vollkommen klar; nach 14 Stunden dagegen hatte sich bereits so viel von dem Sauerstoffester ausgeschieden, dass das Oel zu einem Krystallbrei erstarrt war.

¹⁾ Janny, diese Berichte 16, 173.

²⁾ Wird das Benzoylchlorid nicht sorgfältig von Säure befreit, so enthält das Oel stets Acetoxim, das in charakteristischen Krystallen an die Wände des Kolbens sublimirt.

Durch Absaugen konnten die beiden Isomeren bequem von einander getrennt werden.

Festes Benzoylacetoxim, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO C}_6\text{H}_5$ ¹⁾.

Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, schwerer in Ligroin.

100 g Ligroin (vom Sdp. 50–60°) lösen bei 20° 4.18 g. Demnach: Löslichkeit in Ligroin 1 : 23.9.

Aus der heissen Ligroinlösung scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in rosettenförmig gruppirtten Krystalldrusen ab. Bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung entstehen sehr gut ausgebildete Krystalle von rhombischem Umriss. Die Verbindung schmilzt bei 43–44° (Janny gibt 41–42° an).

0.1670 g Sbst.: 0.4165 g CO₂, 0.0931 g H₂O.

0.2333 g Sbst.: 16.0 ccm N (5°, 743 mm).

C₁₀H₁₁NO₂. Ber. C 67.80, H 6.21, N 7.91.

Gef. » 68.02, » 6.19, » 8.20.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig nach der Gefriermethode ergab M = 189 und 186, ber. 177.

Der Ester wird durch verdünnte Natronlauge langsam in Acetoxim und Benzoesäure gespalten, durch 1-procentige Sodalösung nicht angegriffen.

Kalte, rauchende Salzsäure löst die Verbindung auf²⁾, die Lösung bleibt mehrere Stunden lang klar. Erst nach dieser Zeit scheidet sich Benzoesäure ab.

Bei der Spaltung mit Salzsäure unter gewissen Bedingungen liefert die Verbindung eine Substanz vom Schmp. 30–32°, wahrscheinlich α-Benzoylhydroxylamin. Das deutet auf das Vorliegen eines Sauerstoffesters hin.

Flüssiges Benzoylacetoxim, $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} - \text{N} \cdot \text{CO C}_6\text{H}_5$.

Die Verbindung ist ein hellgelbes, leicht bewegliches Oel.

Dasselbe mischt sich in jedem Verhältniss mit Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, nicht aber mit Ligroin.

100 g Ligroin (vom Sdp. 50–60°) lösen bei 20° 6.58 g. Demnach: Löslichkeit in Ligroin 1 : 15.2.

0.1768 g Sbst.: 0.4412 g CO₂, 0.1004 g H₂O.

0.1973 g Sbst.: 13.7 ccm N (8°, 740 mm).

C₁₀H₁₁NO₂. Ber. C 67.80, H 6.21, N 7.91.

Gef. » 68.05, » 6.33, » 8.16.

¹⁾ Man vergl. Janny, diese Berichte 10, 171.

²⁾ Es sei darauf hingewiesen, dass der O-Benzylbenzaldoximester mit Salzsäure keine Verbindung eingeht; Beckmann, diese Berichte 22, 437, 1535.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig nach der Gefrier-
methode ergab $M = 156$ und 162 , ber. 177 .

Volumgewicht d_4^{20} = 1.0981

Brochungsindex n_D^{20} = 1.5279

Molekularrefraction $M_{Na} = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{P}{d}$ = 49.62 .

Wie bereits erwähnt, färbt sich die alkoholische Lösung des
N-Benzoylacetoxyms auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv rothviolett.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur lagert sich die flüssige in
die feste Verbindung um.

3 g des ursprünglich klaren Oeles, welche 14 Tage bei Zimmer-
temperatur im Exsiccator gestanden hatten, waren zu einem harten
Krystallkuchen erstarrt, der jedoch noch Eisenchloridreaction zeigte.

Durch verdünnte Natronlauge wird der Ester sehr rasch in das
Isomere umgewandelt.

Die ätherische Lösung der aus 2.5 g Natriumsalz erhaltenen Ver-
bindung wurde $\frac{1}{2}$ Minute lang mit 20 cem $\frac{1}{2}$ -Normal-Natronlauge
durchgeschüttelt.

Der beim Abdunsten der trocknen Aetherlösung erhaltene Rück-
stand erstarrte zu einer harten Krystallmasse vom Schmp. $42 - 43^\circ$, die
zwar noch Eisenreaction gab, aus der aber selbst beim Pressen mit
der hydraulischen Presse bei 250 Atm. kein Oel erhalten werden
konnte¹⁾.

Aus der alkalischen Flüssigkeit liessen sich geringe Mengen (0.4 g)
Benzoësäure isoliren.

Von verdünnter Sodalösung wird die Substanz zum Theil ver-
seift, zum Theil umgelagert.

Kalte, rauchende Salzsäure löst die Verbindung zunächst klar
auf, aber schon nach wenigen Minuten scheidet sich aus der Lösung
Benzoësäure ab.

Die eingehende Untersuchung dieser Isomerieerscheinung möchte
ich mir vorbehalten.

¹⁾ Diese Umwandlung erinnert an die plötzliche Ketisirung, welche, wie
mir Hr. Prof. Knorr gütigst mittheilte, die α -Diacetbernsteinsäureester beim
Schütteln mit verdünnten Alkalien erfahren.

546. Franz Sachs: Eine Condensation von Phtalimid mit Formaldehyd.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. December.)

In einer Mittheilung über die Bromirung alkyirter Phtalimide¹⁾ hatte ich das Oxymethylphtalimid beschrieben, welches schon bei geringer Erwärmung leicht Formaldehyd abspaltet und dabei in Phtalimid übergeht. Es lag somit der Versuch nahe, aus den beiden Componenten den ursprünglichen Körper wieder herzustellen. Dies gelang auch mit grosser Leichtigkeit und zwar schon beim Erhitzen der alkoholischen Lösung beider Körper, sowie beim Lösen von Phtalimid in 40-procentiger Formaldehydlösung, am besten beim Erhitzen einer etwa 10-procentigen Lösung von Formaldehyd und Phtalimid (der Aldehyd im Ueberschuss) im Rohr auf 100°. Das in Wasser so schwer lösliche Phtalimid geht dabei in kurzer Zeit in Lösung. Beim Erkalten geseht der ganze Rohrinhalt zu einem Krystallbrei von Oxymethylphtalimid. Das so erhaltene Product zeigt vollkommene Uebereinstimmung mit dem früher beschriebenen.

Die Abspaltung von Formaldehyd findet auch auf Wunden statt, wie dies aus Mittheilungen des Hrn. Geh. Med.-Rathes Prof. Dr. Neisser-Breslau und des Hrn. Oberarztes Dr. A. Neumann-Berlin sicher hervorgeht. Es sei mir gestattet, beiden Herren für ihre Bemühungen auch hier meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Phtalimid verhält sich gegen Formaldehyd wie ein secundäres Amin. Von diesen zeigte nämlich Henry²⁾, dass sie sich mit Formaldehyd zu Verbindungen $R_2N.CH_2.OH$ vereinigen, so zum Beispiel $(CH_3)_2N.CH_2.OH$ und $(CH_2)_5N.CH_2.OH$. Ferner sind gerade in letzter Zeit verschiedene Körper beschrieben worden, die als additionelle Verbindungen zwischen Formaldehyd und den betreffenden Verbindungen aufgefasst worden sind. In allen Fällen, wo eine Imidogruppe in dem Körper, mit dem sich Formaldehyd verbindet, enthalten ist, dürfte eine Condensation zur Gruppe $N.CH_2.OH$ eintreten, also disubstituirte Derivate des Aminomethanols gebildet werden. So vor allem in einer von Herz³⁾ erhaltenen Verbindung des Piperazins mit 2 Molekülen Formaldehyd. Sodann theilten Weber und Tollens⁴⁾ jüngst eine augenscheinlich ganz ähnliche Reaction mit. Sie haben gefunden, dass sich die ebenfalls äusserst schwerlösliche Harnsäure, die ja gleich dem Phtalimid die Gruppen $CO.NH.CO$ resp. $CO.NH.C:$ und zwar viermal enthält, in 40-procentiger Formaldehydlösung leicht auflöst

¹⁾ Diese Berichte 31, 1225.

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 13, 158.

³⁾ Diese Berichte 30, 1586. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 299, 340-346.

und zunächst ein Additionsproduct mit zwei Moleküten Formaldehyd bildet, das bei weiterer Behandlung nochmals zwei Moleküle Aldehyd aufnimmt (nach der Analyse sind zwar im Ganzen 4—5 Moleküle aufgenommen worden, doch ist diese, wie die Verfasser selbst angeben, nicht zuverlässig, da der Körper amorph ist).

Dafür, dass wenigstens beim Phtalimid eine Condensation zur Gruppe :N.CH₂.OH eingetreten ist, sprechen folgende Gründe: 1. die Gleichheit mit dem aus dem Brommethylphtalimid erhaltenen Oxykörper, sowie die Bildung des Anhydrides mit Phosphoroxychlorid. 2. Die Reduction zu Methylphtalimid (s. u.). 3. Die Bildung eines Acetylderivates, das nicht mehr Formaldehyd abspaltet, und 4. die Entstehung von Derivaten des Methylendiamins aus Phtalimid, Formaldehyd und einem secundären Amin (s. u.).

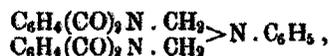
Condensationsversuche mit anderen Aldehyden ergaben ein negatives Resultat, so wurden z. B. weder mit reinem noch wässrigem Acetaldehyd, bei 100° oder 150° neue Körper erhalten. Auch Chloralhydrat, in welchem man ja wie im Formaldehyd die Gruppe :C< $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ annimmt, war nicht mit Phtalimid in Reaction zu bringen, ebenso wenig aromatische Aldehyde; in Benzaldehyd löst sich Phtalimid zwar auf, kommt aber wieder unverändert heraus.

Die Bildung von Derivaten des Methylendiamins geht mittels des Formaldehyd sehr leicht von Statten. Henry¹⁾ erhielt solche leicht aus Piperidin einerseits und Dimethylamin oder Dibenzylamin andererseits. Wenn man ein secundäres Amin, Formaldehyd und Phtalimid in Alkohol zusammenbringt, so tritt zumal bei geringem Anwärmen schnelle Lösung ein, aus der man leicht die neue Verbindung C₆H₄(CO)₂N.CH₂.NR₂ isoliren kann. Von secundären Aminen wurden Dimethylamin und Piperidin benutzt, besonders die Verbindung des letzteren ist ein prachtvoller Körper. Sind die Reactionsbedingungen andere, wird nämlich die alkoholische Lösung im Rohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt, so wirkt Piperidin als Reductionsmittel, denn ein Theil des resultirenden Körpers erwies sich als Methylphtalimid. Mit primären Aminen konnten die entsprechenden Verbindungen auf diesem Wege nicht gewonnen werden, auch aus der Oxymethylverbindung kann man keine Methylendiaminderivate erhalten, das Amin entzieht ihr vielmehr beim Kochen in alkoholischer Lösung Formaldehyd, sodass Phtalimid entsteht. Auch beim Lösen von Oxymethylphtalimid in reinem Anilin wurde Phtalimid zurückgebildet, dagegen tritt beim Schütteln der Verbindung mit Anilinwasser scheinbar eine Umsetzung ein, denn das Pulver färbte sich, ohne in Lösung zu gehen, gelb. Geht man nun von dem Brommethylphtalimid aus,

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 13, 158 ff.

so lassen sich unter Anwendung von Benzol als Verdünnungsmittel durch Einwirkung von Aminen die betreffenden Methylendiaminderivate leicht erhalten, mit Anilin und Phenylhydrazin wurden derartige Umsetzungen erzielt; die entstehenden Producte sind gelb gefärbt. Vom Bromäthylphthalimid ausgehend, hat Gabriel¹⁾ mit Anilin die entsprechende Verbindung des Aethylendiamins schon früher beschrieben; sie besitzt ebenfalls eine gelbe Färbung.

Bei der Darstellung meiner Anilinverbindung erhielt ich einmal in geringen, zur Analyse nicht ausreichenden Mengen eine in Alkohol und anderen Lösungsmitteln, mit Ausnahme heissen Eisessigs, unlösliche, weisse Substanz von hohem Schmelzpunkt (257°), vermuthlich hat sie sich aus einem Molekül Anilin und zwei Molekülen Brommethylphthalimid,



gebildet, den analogen Körper der nächst höheren Reihe beschreibt Gabriel in der eben citirten Arbeit.

Versuche zur Abspaltung der Phtalylgruppe und zur Gewinnung von Methylendiaminen, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$ resp. $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NR}_2$, sind bisher nicht von Erfolg gewesen, die Beständigkeit der gesuchten Verbindungen scheint somit gering zu sein: Sind zwei Aminstickstoffatome mit Methylene verbunden, so scheint die Bindung des zweiten, sofern es nicht substituirt ist, eine sehr unbeständige zu sein. Bei der Spaltung der Säuren wurde nämlich Bildung von Ammoniumsalzen, bei der mit alkoholischem Kali Fällung von Phtalimidkation beobachtet.

Experimenteller Theil.

1. Condensation von Formaldehyd mit Phtalimid.

10 g Phtalimid werden mit 25 ccm einer wässrigen, 10-procentigen Formaldehydlösung im Rohr 1 bis 2 Stunden auf 100° erhitzt; nach dem Erkalten wird die abgeschiedene Krystallmasse durch Eintauchen des geöffneten Rohres in ein siedendes Wasserbad ausgeschmolzen. Dampft man dann den Rohrinhalt vorsichtig ein, so erhält man bereits ein fast reines, bei 139—140° schmelzendes Product, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Toluol alle Eigenschaften des Oxymethylphthalimids, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, besitzt. Die Lösung des Phtalimids vollzieht sich im Rohr ziemlich schnell, meist ist sie, zumal bei zeitweiligem Schütteln, nach einer halben Stunde vollkommen. Das Verhalten des Oxymethylphthalimids gegen Formaldehydreagentien ist folgendes. (Da dasselbe in Wasser unlöslich ist,

¹⁾ Diese Berichte 22, 2224.

wurde das Krystallpulver mit dem Reagens geschüttelt.) 1. Ammoniakalische Silberlösung: keine Reaction. 2. Alkalisch-ammoniakalische Silberlösung: sofort starke Reduction. 3. Nesseler'sches Reagens: sofort Graufärbung. 4. Fuchsin-schweflige Säure: keine Färbung. 5. Anilinwasser: nach halbtündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, bei mässigem Erwärmen schneller, leichte Trübung, Gelbfärbung des weissen Pulvers. 6. Morphinreaction (Chem. Centralblatt 1898 I, 637): 0. Wurde jedoch Oxymethylphthalimid einmal kurz mit Wasser aufgekocht, dann abgekühlt und diese Lösung zu obigen Versuchen benutzt, so war durch 4, 5 und 6 Formaldehyd leicht nachzuweisen.

2. Acetylverbindung des Oxymethylphthalimids,



Man löst Oxymethylphthalimid durch Erwärmen in einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf, und dampft die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein. Es hinterbleibt ein in der Kälte bald erstarrendes Oel. Dies Acetylderivat ist in Alkohol wie Aether in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich; es erweicht bei 114°, um bei 118° zu schmelzen.

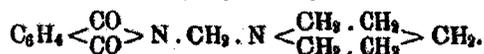
0.2093 g Sbst.: 0.4539 g CO₂, 0.0786 g H₂O.

0.1945 g Sbst.: 10.9 ccm N, (19.0°, 768 mm).

C₁₁H₉O₄N. Ber. C 60.83, H 4.14, N 6.45.

Gef. » 60.79, » 4.27, » 6.52.

3. Phtalylpiperylmethyldiamin,



Man übergiesst 14.7 g Phtalimid mit Wasser oder besser verdünntem Alkohol, fügt 8 ccm 40-procentige Formaldehydlösung hinzu, darauf 8.5 g Piperidin; dabei tritt vorübergehend fast völlige Lösung ein, man erwärmt alsdann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, um die Reaction zu vervollständigen, worauf beim Erkalten die neue Verbindung ausfällt. Zur Reinigung krystallisirt man sie mehrere Mal aus 80-procentigem Alkohol um. Der neue Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w., fast unlöslich in Wasser; er schmilzt bei 117—118°, lässt sich aber nicht ohne durchgreifende Zersetzung destilliren; er bildet lange Nadeln oder rhombische Täfelchen. Mit Pikrinsäure giebt er eine gelbe, in Wasser schwerlösliche Verbindung, der erhaltene Körper hat also noch basische Eigenschaften.

Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure zerfällt die Verbindung in Phtalsäure, Ammoniak und vermuthlich Formaldehyd und

Piperidin, während die Spaltung mit verdünntem, alkoholischem Kali einen Niederschlag von Phtalimidkalium ergibt.

0.2608 g Sbst.: 0.6590 g CO₂, 0.1566 g H₂O.

0.1738 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 768 mm).

C₁₁H₁₆O₂N₂. Ber. C 68.86, H 6.56, N 11.48.

Gef. » 68.91, » 6.67, » 11.52.

Erhitzt man 7.5 g Phtalimid mit 6 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung, 4.2 g Piperidin und etwas verdünntem Alkohol im Rohr mehrere Stunden auf 100°, so erhält man nach dem Erkalten Krystalle von Methylphtalimid (Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol 130°. Ausbeute etwa 2 g).

0.1732 g Sbst.: 13.4 ccm N (746 mm, 18°).

C₉H₇O₂N. Ber. N 8.70. Gef. N 8.77.

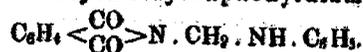
Der Rest des erhaltenen Productes besteht aus der bei der obigen Reaction erhaltenen Piperidinverbindung.

Es ist also eine theilweise Reduction der Oxymethylgruppe zu Methyl eingetreten, und zwar vermuthlich durch das Piperidin, da ein pyridinähnlicher Geruch bemerkt wurde. In dieser Reaction liegt also eine Synthese des Methylamins, das man ja leicht aus dem Methylphtalimid erhalten kann, aus Ammoniak und Formaldehyd vor¹⁾.

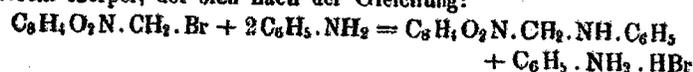
Bei einer zweiten hydrirten Base, die statt des Piperidins in Anwendung kam, dem Tetrahydrochinolin, wurde Reduction nicht beobachtet. Es bildete sich vielmehr eine glasige, rothbraune Masse, die in allen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Ligroin, Essigester, Chloroform, unlöslich war. Eisessig löste Spuren, etwas mehr siedendes Nitrobenzol und concentrirte Salzsäure; in ihren Lösungen ändert sich die Verbindung jedoch sofort, es tritt intensive Grünfärbung ein, die bei Zusatz von Oxydationsmitteln über blau in violet überging. Ob Phtalimid bei der Bildung dieser Verbindung theilhaftig ist, konnte bei der Unmöglichkeit, sie umzukrystallisiren, nicht festgestellt werden, wahrscheinlich ist es aber nicht, da siedendes Toluol etwas Phtalimid aus dem Reactionsproducte herauslöste und aus Tetrahydrochinolin und Formaldehyd allein ein ähnlicher Körper erhalten wurde, der durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid) in einen blaugrünen Farbstoff überging, der, wie bei ähnlichen Reactionen festgestellt ist, der Diphenylmethangruppe angehören dürfte. Dieses Verhalten beruht wohl darauf, dass Tetrahydrochinolin nach den Erfahrungen Bamberger's in vielen Fällen wie ein alkylirtes Anilin reagirt.

¹⁾ Vgl. D. R.-P. 73812 und Trillat, diese Berichte 26, R. 932; 29, R. 185.

4. Phthalylmethylenphenyldiamin,



Löst man Oxymethylphthalimid in reinem Anilin, so spaltet sich Formaldehyd ab. Lässt man dagegen eine wässrige Anilinlösung darauf wirken, so erhält man, jedoch nicht in reinem Zustand, eine gelb gefärbte Verbindung. Zur Darstellung der Anilinverbindung wurden 4.8 g Brommethylphthalimid in Benzol gelöst und 3.7 g Anilin hinzugefügt; sehr bald begann eine Abscheidung von Anilimbromhydrat, die erst nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade vollkommen beendigt ist. Man saugt dann die Flüssigkeit ab und lässt das Benzol verdunsten; es hinterbleibt eine gelbe Krystallmasse. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbe, rechteckige Täfelchen oder zum Theil schief abgeschnittene Säulen. Neben diesem Körper, der sich nach der Gleichung:



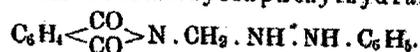
gebildet hat, entstehen, wie schon erwähnt, geringe Mengen eines weissen, sehr schwerlöslichen Körpers vom Schmp. 257°. Die gelbe Verbindung löst sich in Mineralsäuren auf.

0.2177 g Sbst.: 0.5685 g CO_2 , 0.0970 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 71.43, H 4.76.

Gef. » 71.23, » 4.98.

5. Phthalimidomethylenphenylhydrazin,



Dieser Körper wird analog dem vorigen durch Einwirkung von 4.3 g Phenylhydrazin auf 4.8 g Brommethylphthalimid in Benzollösung dargestellt. Aus der vom abgeschiedenen Phenylhydrazinbromhydrat abfiltrirten Benzollösung erhält man Krystalle, die nach der Reinigung aus Alkohol bei 120—121° schmelzen, sich in Aether und Chloroform schwer, in Ligroin garnicht lösen; sie stellen lancettförmige, rein gelbe Nadeln dar. In verdünnten Mineralsäuren sind sie nicht, in concentrirten unter Rothfärbung löslich.

0.2709 g Sbst.: 0.6647 g CO_2 , 0.1222 g H_2O .

0.2415 g Sbst.: 32.9 ccm N (17°, 745 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 67.37, H 4.88, N 15.73.

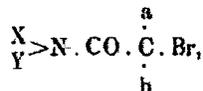
Gef. » 66.98, » 5.05, » 15.53.

546. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
 XXXIII. Aromatische einsäurige Basen und α -Bromfett-
 säurebromide.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 28. December.)

Substitutionsproducte des Bromacetamids,



sind in meinem Laboratorium schon mehrfach dargestellt und auf ihre Umsetzbarkeit mit Alkali oder mit aromatischen Basen geprüft worden. Ich habe neuerdings die Vertreter des obigen Typus durch mehrere Beispiele vervollständigt, die zugleich als Ausgangsmaterialien zu weiteren Verkettungen dienen sollen. In allen Fällen, wo X und Y oder wenigstens einer dieser Plätze durch Wasserstoff eingenommen war, verliefen die Umsetzungen, d. h. die Reaction

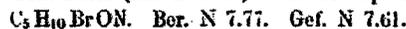
$$2NH_3 + Br \cdot CO \cdot C(a \cdot b)Br = NH_4Br + NH_2 \cdot CO \cdot C(a \cdot b) \cdot Br$$

normal.

Das noch nicht bekannte α -Bromisovalerylamid,

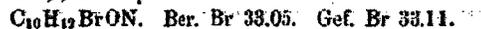


hat neuerdings Hr. Hermann nach dem üblichen Verfahren¹⁾ in Form farbloser Blättchen (aus Benzol) vom Schmp. 133° erhalten.

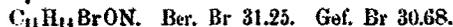


Ferner wurden von Hrn. Tschunkur dargestellt:

α -Brompropionylbenzylamid, farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 92°.



α -Brombutyrylbenzylamid, lange Nadeln (aus Benzol und Ligroin), Schmp. 74°.



α -Bromisobutyrylbenzylamid, Nadeln (aus Alkohol und Wasser), Schmp. 72°.



α -Bromisovalerylbenzylamid, seidenglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 98°.



Die Umsetzungen verliefen in Benzollösung alle quantitativ, indem stets die theoretische Menge Benzylaminbromhydrat isolirt wurde.

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 30, 2311.

Hr. Pöpke stellte dar:

α -Bromisovaleryl-*o*-toluid (in Aetherlösung); sternförmig gruppierte Nadeln (aus Alkohol und Wasser), Schmp. 125°.

$C_{12}H_{16}BrON$. Ber. Br 29.62. Gef. Br 29.12.

α -Brompropionyl-*m*-toluid (in Benzollösung); Nadeln (aus wässrigem Alkohol), Schmp. 80°.

$C_{10}H_{12}BrON$. Ber. Br 33.05. Gef. Br 33.02.

α -Brombutyryl-*m*-toluid, wie Voriges, Schmp. 79°.

$C_{11}H_{14}BrON$. Ber. Br 31.25. Gef. Br 30.96.

α -Bromisobutyryl-*m*-toluid, wie Voriges, Schmp. 91°.

$C_{11}H_{14}BrON$. Ber. Br 31.25. Gef. Br 30.88.

α -Bromisovaleryl-*m*-toluid, wie Voriges, Schmp. 135°.

$C_{12}H_{16}BrON$. Ber. Br 29.63. Gef. Br 29.44.

α -Bromisovaleryl-*p*-toluid, wie Voriges, Schmp. 124°.

$C_{12}H_{16}BrON$. Ber. Br 29.63. Gef. Br 29.12.

Derivate des *m*-Xylidins,  N.

α -Brompropionyl-*m*-xylid, in Benzollösung; seidenglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 166°.

$C_{11}H_{14}BrON$. Ber. Br 31.25. Gef. Br 30.87.

α -Brombutyryl-*m*-xylid, wie Voriges, Schmp. 145°.

$C_{12}H_{16}BrON$. Ber. Br 29.63, N 5.18.

Gef. » 29.16, » 5.04.

α -Bromisobutyryl-*m*-xylid, wie Voriges, Schmp. 103°.

$C_{12}H_{16}BrON$. Ber. Br 29.63. Gef. Br 29.55.

α -Bromisovaleryl-*m*-xylid, wie Voriges, Schmp. 153°.

$C_{13}H_{18}BrON$. Ber. Br 28.16. Gef. Br 28.58.

Naphtylaminderivate.

α -Bromisovaleryl- α -naphtalid, wie Voriges, Schmp. 172°.

$C_{15}H_{16}BrON$. Ber. N 4.61. Gef. N 4.79.

α -Bromisovaleryl- β -naphtalid, wie Voriges, Schmp. 145°.

$C_{15}H_{16}BrON$. Ber. N 4.61. Gef. N 4.84.

o-Nitranilinderivate.

Die Darstellung erfolgte in Benzollösung, die Reinigung durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol; alle Nitrokörper sind hellgelb gefärbt.

α -Brompropionyl-*o*-nitranilid, büschelförmig gruppierte Nadeln, Schmp. 62°.

$C_9H_9BrO_2N_2$. Ber. Br 29.30. Gef. Br 29.09.

α -Brombutyryl-*o*-nitranilid, Nadeln, Schmp. 47°.

$C_{10}H_{11}BrO_3N_2$. Ber. Br 27.87. Gef. Br 28.48.

α -Bromisobutyryl-*o*-nitranilid, büschelförmig gruppirte Nadeln, Schmp. 68°.

$C_{10}H_{11}BrO_3N_2$. Ber. Br 27.87. Gef. Br 28.05.

α -Bromisovaleryl-*o*-nitranilid, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 52.5°.

$C_{11}H_{13}BrO_3N_2$. Ber. Br 26.57. Gef. Br 26.27.

m-Nitroanilinderivate, von Hrn. Watschjanz dargestellt.

α -Brompropionyl-*m*-nitranilid, prismatische Nadeln aus Alkohol, Schmp. 137°.

$C_9H_9BrO_3N_2$. Ber. Br 29.30. Gef. Br 29.16, 29.60.

α -Brombutyryl-*m*-nitranilid, wie Voriges, Schmp. 99°.

$C_{10}H_{11}BrO_3N_2$. Ber. Br 27.87. Gef. Br 27.61.

α -Bromisobutyryl-*m*-nitroanilid, Prismen von rhombischem Habitus, Schmp. 99°.

$C_{10}H_{11}BrO_3N_2$. Ber. Br 27.87. Gef. Br 27.30.

α -Bromisovaleryl-*m*-nitranilid, prismatische Nadeln, Schmp. 107°.

$C_{11}H_{13}BrO_3N_2$. Ber. Br 26.57. Gef. Br 26.18.

p-Nitranilinderivate, von Hrn. Hirschfeld dargestellt.

α -Brompropionyl-*p*-nitranilid, rhombische Tafeln (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 153°.

$C_9H_9BrO_3N_2$. Ber. Br 29.30. Gef. Br 29.38.

α -Brombutyryl-*p*-nitranilid, kurze Nadeln, Schmp. 140°.

$C_{10}H_{11}BrO_3N_2$. Ber. Br 27.87. Gef. Br 28.06.

α -Bromisobutyryl-*p*-nitranilid, lange Nadeln, Schmp. 123°.

$C_{10}H_{11}BrO_3N_2$. Ber. Br 27.87. Gef. Br 27.64.

α -Bromisovaleryl-*p*-nitranilid, Nadeln, Schmp. 183°.

$C_{11}H_{13}BrO_3N_2$. Ber. Br 26.57. Gef. Br 26.78.

Sämmtliche Brombestimmungen wurden gemacht, indem die Körper durch Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Thierkohle und Wasser gekocht, filtrirt und sodann das meist ganz farblose Filtrat nach Volhard titirt wurde. Die zuletzt erwähnten *p*-Nitranilinderivate zeigten in Bezug auf die Krystallisation insofern eine bemerkenswerthe Erscheinung, als aus alkoholischen Lösungen beim Verdunsten auf Uhrgläsern alle Propionyl- und Butyryl-Derivate compactere Krystalle lieferten, als die Isobutyryl- und Isovaleryl-Körper. Diese zeigten lang gestreckte Nadeln und zwar Valeryl stets längere als Isobutyryl. Die Verzweigungen, die sonst bei Verkettungen zu Collisionen

Veranlassung geben, scheinen mithin auch die Krystallanordnung zu beeinflussen. Die 12 Nitrokörper zeigen eine Schmelzpunktregelmässigkeit; Para mit den höchsten, Ortho mit den niedrigsten, Meta mit mittleren Zahlen.

	Prop.	But.	Isobut.	Isoval.
Para . . .	153	140	123	183
Meta . . .	137	99	99	107
Ortho . . .	62	47	68	52

Den Einfluss der Säureradicale auf die Schmelzpunkte illustriert die folgende Tabelle für die 48 Fälle der primären Basen. Die Zahl für α -Brombutyrylamidoazobenzol¹⁾ ist früher irrthümlich statt mit 170° mit 158° angegeben worden. Die Regelmässigkeit, die die Pfeile andeuten, ist nur bei α -Bromisobutyryl-*m*-toluid und -*o*-nitranilid durchbrochen:

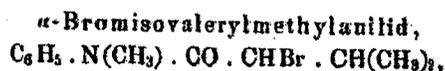
 α -Brom.

Basen	Propionyl	Butyryl	Isobutyryl	Isovaleryl
Benzylamin	92	74	72	98
Anilin	99	98	93	116
<i>o</i> -Toluidin	131	109	63	125
<i>m</i> -Toluidin	80	79	91	135
<i>p</i> -Toluidin	125	92	90	124
<i>m</i> -Xylidin	166	145	103	153
α -Naphthylamin	158	151	116	172
β -Naphthylamin	174	134	135	145
Amidoazobenzol	185	170	167	190
<i>o</i> -Nitranilin	62	47	68	52
<i>m</i> -Nitranilin	137	99	99	107
<i>p</i> -Nitranilin	135	140	123	183

Bei den secundären Basen, deren Bromfettsäureabkömmlinge früher beschrieben wurden, sind die Schmelzpunktsunterschiede der

¹⁾ Diese Berichte 31, 2352.

Homologen bezw. Isomeren meist viel geringer. Das bisher nicht bekannte



wurde vorläufig nur als ein bei 160–163° (b = 11mm) siedendes, dickes Öl erhalten.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrON}$. Ber. N 5.18. Gef. N 5.34.

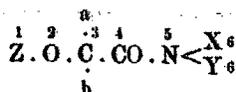
Verkettungshindernisse traten unter den einsäurigen Basen, wie früher mitgeteilt¹⁾, nur beim Carbazol auf gegenüber dem Isobutyrylrest.

Die tabellarische Zusammenstellung zeigt folgendes Bild.

α -Brom.

Basen	Propionyl	Butyryl	Isobutyryl	Isovaleryl
Methylanilin	46 \blacktriangleright	Öel \blacktriangledown	44 \blacktriangleright	Öel
Aethylanilin	Öel	Öel \blacktriangledown	80 \blacktriangleright	Öel
Diphenylamin	109 \blacktriangleright	83 \rightarrow	82 \blacktriangledown	110
Bonzylanilin	78 \blacktriangleright	54	Öel \blacktriangledown	96
Carbazol	125 \blacktriangleright	110	—	130
Piperidin	30? \blacktriangledown	130 \blacktriangleright	122 \blacktriangleright	65

Die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Körper werden zur Zeit weiter untersucht, um zu erfahren, wann die Bildung des heterocatenen Systems



auf Schwierigkeiten stößt, da in ihm die Radicale X und Y zu dem einzuführenden Rest Z in der bei Kohlenstoff- sowie bei Kohlenstoff-Stickstoff-Ketten als »kritische« erkannten Position 1 zu 6 stehen.

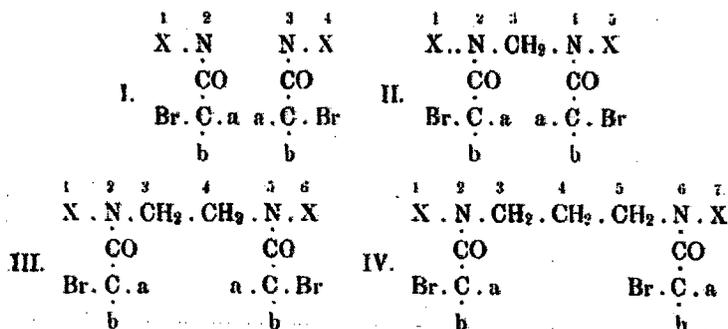
¹⁾ Diese Berichte 31, 2349.

547. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XXXIV. Aromatische zweisäurige Basen und «-Bromfettsäurebromide.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 28. December.)

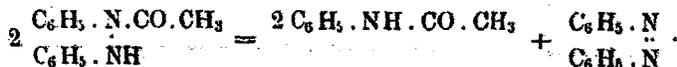
Nachdem die Umsetzungen der «-Bromfettsäurebromide in allen seither studirten Fällen glatt verlaufen waren, in denen die aromatischen Basen nur ein Stickstoffatom enthielten, ausser in der mehrfach erwähnten Isobutyrylcarbazolcombination, untersuchte ich, ob die Verstärkung der Collisionen, wie sie bei der Wiederholung desselben Restes in der Molekel zu erwarten war, Verkettungsschwierigkeiten veranlassen würde. Als Beispiele wählte ich mehrere den folgenden Typen entsprechende Gebilde:



In der That wurden höchst interessante anomale Fälle beobachtet, die einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der »dynamischen Hypothese« ergeben.

E. Hydrazobenzol.

Von dieser Base sind seither¹⁾ das Diacetyl- und das Monoacetyl-Derivat bekannt geworden. Letzteres zerfällt in der Wärme in Azobenzol und Acetanilid



Da nach obigem Skelett I die Plätze a und b zu X in den Positionen 1 zu 5 stehen, war zu erwarten, dass die Einführung zweier Säurereste auf Schwierigkeiten stossen würde und dass eventuell der schon in der Gleichung geschilderte Zerfall (Ausweichproducte) dann leicht eintreten würde, wenn a und b durch Methylene

¹⁾ D. Stern, diese Berichte 17, 380; H. Schmidt und G. Schultz, Ann. d. Chem. 207, 327.

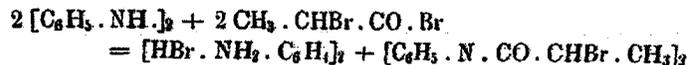
(Bromisobutyryl) vertreten wären. Beide, der dynamischen Collisionshypothese entsprechende Voraussetzungen haben sich bestätigt.

Um den Verlauf des Processes quantitativ aufklären zu können, war zunächst zu entscheiden, ob sich ein beständiges Bromhydrat der Base isoliren liesse, oder ob der nascirende Bromwasserstoff dieselbe in Benzidinbromhydrat umlagert.

Eine Lösung von 1.8035 g Hydrazobenzol in absolutem Aether schied beim Einleiten von trockenem Bromwasserstoff einen krystalinischen Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und erwies sich als unsmelzbar. Nach Zersetzung durch Kalihydratlösung und Ausschüttelung mit Aether wurde der Bromgehalt titrimetrisch bestimmt. Es ergaben sich 44.96 pCt. Das Dibromhydrat verlangt 46.24 pCt. Die Aetherlösung hinterliess beim Verdampfen hauptsächlich Benzidin, Schmp. 122; Reaction mit Schwefelkohlenstoff und Bromwasser (Blaufärbung). Daneben eine niedrigschmelzende Base, die vermuthlich *o*-Amido-*p*-amido-diphenyl¹⁾ war. Hydrazobenzol war mithin umgelagert.

Analog verlief der Versuch, als Bromwasserstoff in die siedende ätherische Lösung des Hydrazobenzols eingeleitet wurde. Das Salz wog 3.4090 g aus 1.9533 g Base, die theoretisch 3.6722 g hätten geben sollen. Da das Bromhydrat mithin auch in siedendem Aether schwer löslich war (aus 4.4575 g Benzidin wurden 8.4012 g Bromhydrat erhalten [Theorie 8.3763]), konnte die quantitative Umsetzung des Hydrazobenzols mit den Säurebromiden in der Weise aufgeklärt werden, dass man das entstandene Bromhydrat abfiltrirte, den Bromgehalt wie oben ermittelte und in dem ätherischen Filtrat die Verkettungsproducte bezw. die nicht in Reaction getretene Menge Säurebromid bestimmte. Die Filtration musste natürlich, ebenso wie die Einwirkung unter Luftabschluss vorgenommen werden, da die Säurebromide sich rasch an feuchter Luft zersetzen. Zum Absperrn der Luftfeuchtigkeit diente ein Thurm mit Bimsstein-Schwefelsäure. Filtrirt wurde durch Ausaugen in eine in einem cylindrischen Tropftrichter befindliche Extractionshülse aus Filtrirpapier. Der Tropftrichter war mit einer Saugflasche verbunden. Von zahlreichen quantitativen Versuchen erwähne ich zunächst den mit α -Brompropionsäurebromid.

Entsprechend der Gleichung



wurden 4.6 g Base, in absolutem Aether gelöst, mit 5.4 g Säurebromid (96.1-procentig) eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann wie

¹⁾ Ann. d. Chem. 207, 330.

zuvor beschrieben das Salz getrennt. In diesem waren 1.292 g Brom als Bromwasserstoff, während 1.874 g entsprechend obiger Gleichung hätten gefunden werden müssen. Aus dem ätherischen Filtrat wurden durch Ausschütteln mit Wasser 0.610 g Brom (als Bromwasserstoff) gefunden, die dem nicht in Reaction getretenen Säurebromid entsprachen. Es waren demnach nicht beide Wasserstoffatome der Base substituirt worden. Dass die Bromzahlen nicht genau dem Verhältniss einer Molekel Säurebromid: 0.937 g, entsprachen, rührt lediglich davon her, dass immer ein kleiner Theil des Bromids beim Eingiessen bzw. Umgiessen sich schon an der Luft in Bromwasserstoff und Säure spaltet. Das soeben geschilderte Verhältniss wurde immer bei Wiederholungen gefunden, ebenso bei den Umsetzungen mit α -Brombutyryl-, α -Bromisobutyryl- und α -Bromisovaleryl-Bromid. Niemals traten die obiger Gleichung entsprechenden Mengen in Reaction. Die vier Säurebromide zeigten quantitativ keine nennenswerthen Unterschiede, wie folgende Zahlen beweisen:

	Propionyl	Butyryl	Isobutyryl	Isovaleryl
Brom im Salz	1.640	1.520	1.776	1.550 g

Titrimetrisch wurde auch noch ermittelt, dass die aus dem nicht in Reaction getretenen Säurebromid nach der Zersetzung der ätherischen Filtrate durch Wasser resultirende Bromfettsäure im Aether blieb und erst durch Alkali entzogen wurde. So konnte quantitativ das Schicksal der Ingredientien vollständig aufgeklärt werden, und die durch Wasser vom Bromwasserstoff, durch Alkali von der Bromfettsäure befreiten ätherischen Lösungen mussten nun nur noch die Verkettungsproducte enthalten. Letztere wurden nach dem Abblasen des Aethers im Vacuum meist nur in halbfestem Zustande erhalten, bzw. erstarrten manchmal erst in der Winterkälte (Isovaleryl). Diesen Rückständen entzog Ligroin stets Azobenzol, am wenigsten bei Propionyl und Butyryl, mehr bei Isovaleryl und am reichlichsten bei Isobutyryl.

Als eigentliche Verkettungsproducte wurden isolirt:

α -Brompropionyl-diphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$
 $C_6H_5 \cdot NH$

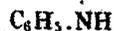
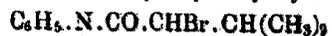
Schmp. 137°. Dasselbe stellt, durch Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol gereinigt, kleine Nadeln dar.

$C_{15}H_{15}BrON_2$. Ber. C 56.42, H 4.70, N 8.77.
 Gef. » 56.86, » 5.17, » 8.34.

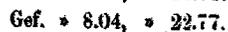
α -Brombutyryl-diphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_2H_5$
 $C_6H_5 \cdot NH$

Schmp. 123°. Lange, spiessige Nadeln aus verdünntem Alkohol.

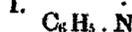
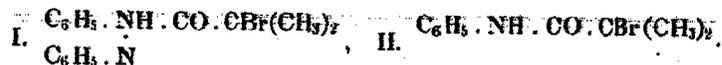
$C_{16}H_{17}BrON_2$. Ber. C 57.65, H 5.10, Br 24.02.
 Gef. » 57.08, » 5.00, » 24.58.

α -Bromisovaleryldiphenylhydrazin.

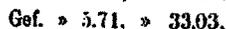
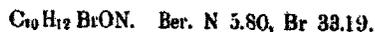
Schmp. 106°. Farblose, kleine Täfelchen aus heissem Ligroin, die in Aether leichter löslich sind, als die beiden vorigen.



Die drei Körper sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Statt des α -Bromisobutyryldiphenylhydrazins (I) trat α -Bromisobutyrylanilid (II) auf.

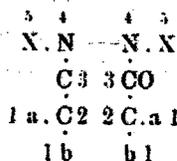


Letzteres krystallisierte aus verdünntem Alkohol in farblosen, prismatischen Nadeln. Krystallform, Schmp. 85° und Löslichkeitsverhältnisse stimmten vollständig mit dem früher¹⁾ aus Anilin erhaltenen Körper überein.



Dass die vorstehenden Körper keine Derivate des Benzidins sind, geht daraus hervor, dass letztere Base bei der Einwirkung der α -Bromfettsäurebromide Körper lieferte, die bei 300° noch nicht geschmolzen waren.

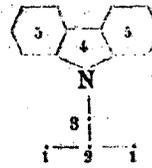
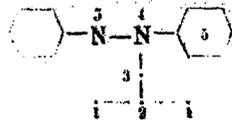
Das Ergebniss ist somit im vollen Einklang mit der Voraussicht:



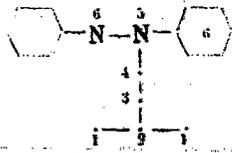
Die Collisionen 1 zu 5 gestatten, wenn a Alkyl, b noch Wasserstoff bedeutet, nicht zweimalige, sondern nur einmalige Verkettung. Ist a und b Methyl (Isobutyryl), so findet zwar Verkettung, aber zugleich schon Spaltung in Azobenzol und Anilinderivat statt. Dieser charakteristische Unterschied zwischen Isobutyryl und Isovaleryl entspricht genau dem beim Carbazol früher beobachteten, woraus man schliessen darf, dass in diesen Kohlenstoff-Stickstoff-Ketten die Position 1 zu 5 kritischer ist, als die 1 zu 6:

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 24, 1015.

Ungünstige:



Günstige:



II. Methylendiphenyldiamin.

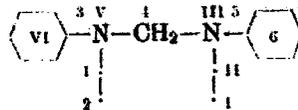
Von dieser Base, die die beiden Phenylcomplexe in der Position I zu 5 enthält, ist bekannt, dass sie labil ist. Alle Acylylirungsversuche waren seither vergeblich¹⁾. Auch Hr. Schatz beobachtete, dass α -Brompropionylbromid spaltet zu

α -Brompropionylanilid²⁾, Schmp. 99°.

$C_6H_{10}BrON$. Ber. Br 35.09. Gef. Br 34.8, 34.9 pCt.

Da die Base gegen Säuren sehr empfindlich ist, wurde noch die Acetylylirung mittels Thioessigsäure³⁾ versucht. Es trat zwar bei Luftabschluss die Ausscheidung eines gelbbraunen Oels unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein, aber beim Oeffnen des Apparates entwich Formaldehyd und das Oel (Acetylproduct?) erstarrte rasch zu Acetanilid. — Dieses entstand auch bei der Einwirkung von Acetanilidnatrium auf Methylenechlorid in Xylolsuspension.

In dem Körper



haben wir ausser der Phenylcollision noch die Collision 1 zu 5 bezw. 6, sowie I zu V bezw. VI.

Methylen-di-*p*-phenetidid, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Würde erhalten aus Phenetidid (2 Mol.) und Formaldehyd (1 Mol.) in 33-procentiger, wässriger Lösung durch Schütteln,

¹⁾ Vgl. A. Eibner, Ann. d. Chem. 302, 351.

²⁾ Diese Berichte 25, 2920.

³⁾ Br. Pawlewski, diese Berichte 31, 668.

wobei starke Wärmeentwicklung auftrat. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem festen Kuchen, der, aus Ligroin umkrystallisirt, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 80°, lieferte. Derselbe Körper entstand auch, als 27.4 g Phenetidin, 5.3 g Alkohol und 4.5 g festes Kalihydrat¹⁾ erwärmt und 10 g Formaldehyd (33 pCt.) allmählich unter starkem Schütteln zugegeben wurden.

$C_{17}H_{21}O_3N_2$. Ber. C 71.32, H 7.69, N 9.79.
Gef. » 70.98, » 7.60, » 9.01.

Benzoylchlorid lieferte Benzoylphenetidid, silberglänzende Blättchen (aus wässrigem Alkohol), Schmp. 173°, identificirt durch Darstellung aus Phenetidin und Benzoylchlorid. Brompropionylbromid erzeugte Brompropionylphenetidid, Schmp. 138°, seidenglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

$C_{11}H_{14}BrO_2N$. Ber. Br 28.70. Gef. Br 28.40.

Die Acetylierung lieferte sowohl mittels Acetylchlorid als Acetyl-bromid lediglich Phenacetin.

III. Aethylendiphenyldiaminderivate.

Hier liegen die dynamischen Verhältnisse günstiger, und die früher²⁾ beschriebenen Acidylirungen sind meist glatt verlaufen.

Neuere Versuche des Hrn. Pöpke ergaben, dass, wie Brompropionyl, Brombutyryl-, Bromisobutyryl früher, so auch α -Bromisovaleryl sich zweimal einführen lässt, wenn am Stickstoff Phenyl, *o*- oder *p*-Tolyl sich befinden.

Di- α -monobromisovaleryläthylendiphenyldiamin,
 $\left[C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_2)_2 \right]_2$. Farblose Nadeln aus absolutem Alkohol, Schmp. 147°.

$C_{24}H_{30}Br_2O_2N_2$. Ber. Br 29.73. Gef. Br 29.58.

Di- α -monobromisovaleryläthylendi-*o*-tolylidiamin, Blättchen aus verdünntem Alkohol, Schmp. 203°.

$C_{26}H_{34}Br_2O_2N_2$. Ber. Br 28.26. Gef. Br 27.72.

Di- α -monobromisovaleryläthylendi-*p*-tolylidiamin. Undeutlich krystallinisch, Schmp. 109°.

$C_{26}H_{34}Br_2O_2N_2$. Ber. Br 28.26. Gef. Br 28.06.

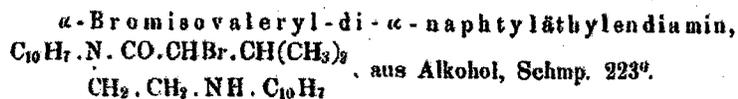
Ein charakteristischer Unterschied zeigt sich dagegen bei den α - und β -Naphthylaminbromisovalerylderivaten. Schon früher³⁾ wurde gezeigt, dass Di- α -naphthyläthylendiamin mit α -Brompropionylbromid,

¹⁾ C. Eberhardt und A. Welter, diese Berichte 27, 1804.

²⁾ C. A. Bischoff und A. Hausdörfer, diese Berichte 25, 3253—3270.

³⁾ l. c. 25, 3265.

mit α -Brombutyrylbromid und α -Bromisobutyrylbromid die Disubstitute liefert. Dagegen tritt α -Bromisovaleryl nur einmal ein:

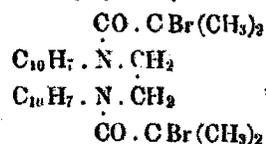


$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{BrO}_2\text{N}_2$. Ber. Br 16.84. Gef. Br 16.55.

Hr. Tschunkew erhielt aus Aethylen-di- β -naphtyldiamin, ebenso wie dies früher mittels Brompropionyl- und Brombutyryl-Bromid gelungen war, die Disubstitute des α -Bromisobutyryls und α -Bromisovaleryls und zwar in quantitativer Menge.

7.8 g Base und 5.75 g α -Bromisobutyrylbromid gaben in Benzollösung nach einstündigem Kochen 5.96 g Aethylenäthyldiaminbromhydrat. Schmp. 238° (Theorie 5.92 g). Das

Di- α -monobromisobutyryläthylen-di- β -naphtyldiamin.



wurde aus Chloroform und Alkohol umkrystallisirt. Nadeln, Schmp. 201°.

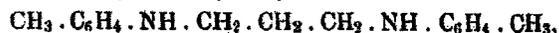
$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. Br 26.22. Gef. Br 26.04.

Analog lieferte α -Bromisovalerylbromid 6.02 g Bromhydrat und das Di- α -monobromisovaleryläthylen-di- β -naphtyldiamin, Nadeln, Schmp. 193°.

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. Br 25.39. Gef. Br 25.40.

IV. Trimethylen-di-*p*-tolylidiaminderivate.

Das Trimethylen-di-*p*-tolylidiamin,



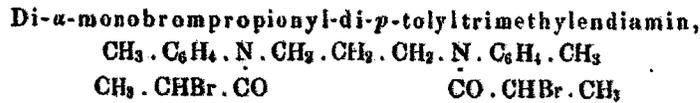
wurde als Versuchsmaterial gewählt, weil die entsprechende Diphenylverbindung nicht krystallisiren wollte.

50.5 g Trimethylenbromid wurden mit 107 g Toluidin auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Reaction erwärmt, sodann das Bromhydrat durch Waschen mit Wasser entfernt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten farblose, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 73°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Ber. C 80.31, H 8.66.

Gef. » 79.94, » 8.62.

α -Brompropionylbromid erzeugte in ätherischer Lösung neben dem Bromhydrat das



Kleine, seidenglänzende Nadelchen (aus verdünntem Alkohol),
 Schmp. 127°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 52.67, H 5.34, Br 30.53.
 Gef. » 52.48, » 5.40, » 30.71.

α -Bromisobutyrylbromid lieferte gleichfalls ein Disubstitut,
 das aus Aether in Nadeln krystallisierende, bei 113° schmelzende
 Di- α -monobromisobutyryl-di-*p*-tolyl-trimethyldiamin.

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. Br 28.98. Gef. Br 28.83.

Die Voraussicht, dass die Trimethylenbase, in der die Ringe in
 der Position I zu 7, die Zweige der Seitenketten (Säureradical) zu
 einander in der Position I zu II, also ausserhalb der bekannten
 kritischen Positionen, stehen, keine Verkettungsschwierigkeiten zeigen
 würde, hat sich somit bestätigt.

Bei den vorstehenden Versuchen beteiligten sich mit dankens-
 werthem Eifer und Geschick die HH. Dr. E. Bernhard und F.
 Reinfeld.

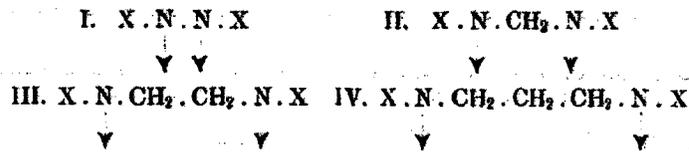
548. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XXXV. Formaldehyd und zweisäurige Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

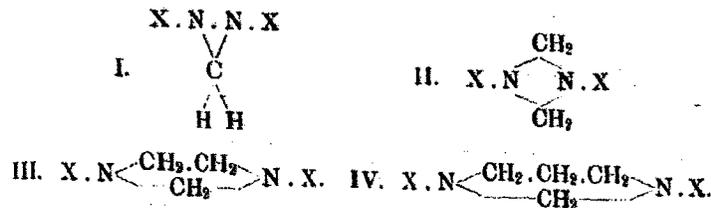
(Eingegangen am 28. December.)

Die vorstehende Abhandlung zeigt, dass sich charakteristische
 Unterschiede ergeben bei der Acidylirung der Basen:

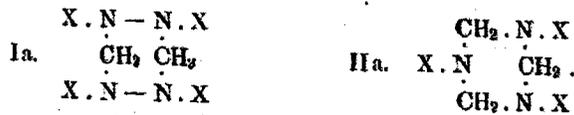


Es erschien daher von Interesse, zu untersuchen, in wie weit die
 durch Pfeile symbolisirten Valenzen der Stickstoffatome günstige oder
 ungünstige Winkelverhältnisse (Richtungen) für das Zustandekommen
 von Ringgebilden äusserten. Als »Maassstab« wählte ich den
 so ausserordentlich reaktionsfähigen Formaldehyd, um ihn unter

analogen Bedingungen auf Repräsentanten der obigen Typen einwirken zu lassen. Im Sinne der Structurchemie waren zu erwarten:



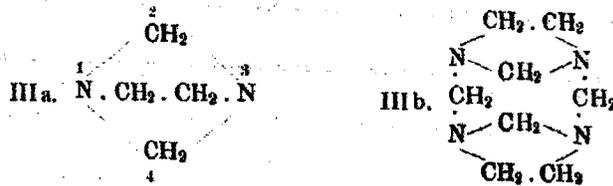
Vom Standpunkt der stereochemischen Auffassung aus sollten die beiden ersten Systeme Spannungen besitzen, sodass statt ihrer polymere Gebilde — Sechsringe — auftreten konnten:



Das Gebilde III musste dagegen als Fünfring sich ohne Schwierigkeiten erzeugen lassen. Auch IV sollte, einmal fertig, keine Polymerisationstendenz zeigen. Es war nur die Frage, ob der Formaldehyd im Stande war, die Brücke zwischen den beiden Stickstoffatomen zu schlagen, oder ob die Position 1—5 der beiden Stickstoffatome die Verkettung erschwerte bzw. unter den gewählten Versuchsbedingungen, unter denen die Gebilde I—III reagierten, überhaupt eine Einwirkung ausblieb.

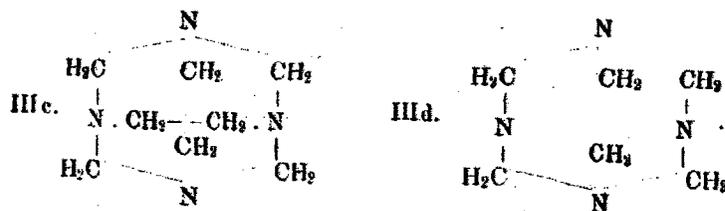
Die Experimente entschieden im Sinne der letzteren Annahme und bestätigten vollauf die in Bezug auf die Systeme I, II und III gemachten Voraussetzungen.

Von besonderem Interesse war schliesslich noch der Fall, dass X in III Wasserstoff repräsentirt. Hier konnte eine weitere Einwirkung des Formaldehyds vorausgesehen werden, die structurchemisch zu IIIa, stereochemisch, in Folge der Spannungen des Vierrings, zu IIIb führen musste:



Auch hier wurde, wie erwartet, die bimere Form IIIb erhalten, die sich als ein Analogon des Hexamethylentetramins darstellt. Aus stereochemischen Gründen, die am Modell leicht zu demonstrieren

sind, auf die ich aber hier nicht weiter eingehen will, glaube ich nicht, dass diesem Gebilde die Structur IIIc, analog mit der Duden-Scharff'schen¹⁾ Hexamethylentetraminconfiguration (III d) zukommt:

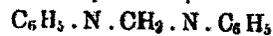
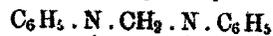


I. Hydrazobenzol und Formaldehyd.

5 g Base wurden in wenig Alkohol gelöst und in der Wärme mit der berechneten Menge 33-procentiger, wässriger Formaldehydlösung versetzt. Beim Erkalten schied sich ein krystallinischer Körper vom Schmp. 147—150° aus. Derselbe erwies sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol als ein Gemisch von unangegriffenem Hydrazobenzol und einer neuen, bei 200° schmelzenden Verbindung. Letztere wurde als einziges Reactionsproduct erhalten, als bei einem zweiten Versuch der Aldehyd im Ueberschuss zugegeben wurde. In salzsaurer Lösung verläuft die Reaction anders, indem ein tiefrother Niederschlag (ohne Schmelzpunkt) ausfällt, dessen Farbe durch verdünnte Alkalien in Gelb verwandelt wird.

Die zuvor erwähnte, bei 200° schmelzende Verbindung, durch Umkrystallisiren aus Benzol und aus Alkohol gereinigt, stellt farblose, tafelförmige Krystalle dar, denen nach der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung (Benzol-Siedepunkterhöhung) die Formel eines

Dimethylentetraphenyltetrazins,



zukommt.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4$. Ber. C 79.59, H 6.12.

Gef. » 79.76, » 6.00.

Ber. Mol.-Gew. 392. Gef. 390, 393, 396, 399.

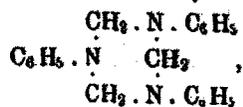
H. a) Methylendiphenyldiamin und Formaldehyd.

Die Base wurde in alkoholischer Lösung mit überschüssiger, 33-procentiger, wässriger Formaldehydlösung anderthalb Stunden geschüttelt. Die ausgeschiedene, amorphe, weisse Masse wurde abfiltrirt

¹⁾ Ann. d. Chem. 288, 218.

und mit Wasser aus dem Filtrate weitere Reactionsproducte gefällt. Die Aufarbeitung ergab einen in schönen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 143° (aus Ligroin) krystallisirenden Körper, der nach der Molekulargewichtsbestimmung (Benzol-Siedepunktserhöhung) das

Trimethylentriänilin (Anhydroformanilin),



darstellt.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3$. Ber. Mol.-Gew. 315.

Gef. » 302, 309, 317, 320, 329.

Daneben entstand ein bei circa 200° schmelzender Körper. Beide Verbindungen sind schon mehrfach¹⁾ bei der directen Umsetzung von Anilin mit Formaldehyd erhalten worden. Von ersterer Verbindung sind auch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktmethode²⁾ gemacht worden. Die oben gegebenen Zahlen beweisen, dass der Körper durch Kochen mit Benzol sich nicht polymerisirt. Der Schmelzpunkt des aus der Benzollösung regenerirten Körpers war derselbe wie vor dem Auflösen.

Was nun den hochschmelzenden Körper betrifft, so hat er nach Pratesi gleichfalls die Formel $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_n$. Den Schmelzpunkt giebt dieser Autor nicht an. Tollens beobachtete am Gemisch die Schmelzpunktsintervalle 140°, 180°, 197°³⁾. Hofer machte von dem hochschmelzenden Körper keine Molekulargewichtsbestimmung, da derselbe unlöslich war, hält ihn aber für polymer, da er alle Reaktionen des niedrighschmelzenden zeigte. Da bei den Versuchen, die beiden Körper zu trennen, eine allmähliche Abnahme der Schmelzintervalle beobachtet wurde, konnte angenommen werden, dass sich der hochschmelzende in den niedrighschmelzenden verwandelt. Ich versuchte daher, um über die Molekulargröße Anschluss zu erhalten, das Gemisch in Benzollösung nach der Siedepunktmethode zu bestimmen und fand, dass hierbei nur geringe Aenderungen der Schmelzerscheinungen vor und nach dem Sieden eintreten:

	Erweichen	Schmelzen	Herunterfließen	Klar
vor	138	140	186	188
nach	160	185	187	217.

¹⁾ B. Tollens, diese Berichte 17, 657; L. Pratesi, Gazz. chim. ital. 15, 351; Wellington und Tollens, diese Berichte 18, 3809.

²⁾ W. v. Miller, J. Plöchl und J. Hofer, diese Berichte 25, 2021, 2028; R. Cambier und A. Brochet, Bull. soc. chim. 18, 413.

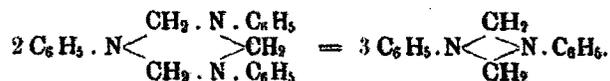
³⁾ Vergl. auch C. Eberhardt und A. Welter, diese Berichte 27, 1807.

Aus diesen Beobachtungen, die im geschlossenen Capillarröhrchen gemacht wurden, geht hervor, dass der hochschmelzende Körper nicht entpolymerisirt war. Die beobachteten Molekulargrößen a) 340, 351, 374; b) 345, 353, 355, 356 stehen zwischen der trimolekularen 315 (s. o.) und der tetramolekularen 420.

Der niedrighschmelzende, trimolekulare Körper, Schmp. 143°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen zu farblosen Krystallen, Schmp. 176—177.5°. Diese zeigten nach dem Kochen mit Benzol den Schmp. 177—178°. Gegen verdünnte Schwefelsäure, Chlorkalk, concentrirte Schwefelsäure und Kaliumbichromat, gegen salpetrige Säure verhalten sie sich qualitativ wie der Ausgangskörper. Bei der Sublimation tritt, wenn die Badtemperatur 145° nicht übersteigt, kein Gewichtsverlust ein, oberhalb dieser Temperatur entwickelt sich Phenylcarbylamin. Es kann sich hier nur um Polymerie oder Isomerie handeln.

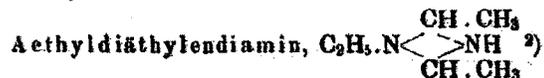
(C₇H₇N)_n. Ber. N 13.33. Gef. N 13.70.

Die Molekulargewichtsbestimmung spricht nach den als vorläufig anzusehenden Zahlen: 274, 277, 283 für einen (partiellen) Uebergang des trimeren in den bimeren Körper, dessen Molekulargröße allerdings nur 210 ist.

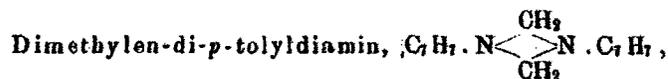


II. b) Methylen-di-*p*-tolylldiamin und Formaldehyd.

Als Vertreter des zuletzt formulirten Vierringes gelten zur Zeit unter Anderen¹⁾ das



und das



von W. Löb²⁾. Ferner ertheilt H. Grünbagen³⁾ dieselbe Structur einem aus *p*-Toluidin und Methylenchlorid erhaltenen Product, das gegen 80° erweicht und bei etwa 90° schmilzt. Endlich hat J. Tröger⁴⁾ aus *p*-Toluidin und nascirendem Formaldehyd einen Körper vom Schmp. 134° erhalten, dessen Analysenwerthe ebenso gut für die obige

¹⁾ Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie S. 685.

²⁾ E. Lippmann und C. Regendorfer, diese Berichte 30, 2056.

³⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 434. Vergl. auch diese Berichte 31, 2037.

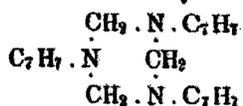
⁴⁾ Ann. d. Chem. 256, 288. ⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. 86, 228.

Formel $C_{15}H_{13}N_3$ (I), als für die von Tröger adoptirte $C_{17}H_{13}N_3$ (II) sprechen:

I. C 81.6, H 7.2, N 11.2.

II. » 80.7, » 7.2, » 11.7.

Neuerdings hat A. Eibner¹⁾ die früher von Wellington und Tollens²⁾ neben Methylendi-*p*-toluidin, Schmp. 89°, erhaltene tertiäre Base, Schmp. 127—128°, aus ersterem durch Umsetzung mit Formaldehyd und daneben die »polymere« Base vom Schmp. 225—227° erhalten. Die erstere tertiäre Base hält Eibner nach Analogie der von Hofer für das entsprechende Anilinderivat (s. o.) ermittelten Molekulargröße für gleichfalls trimolekular. Ich kann dies für richtig erklären, da die in Benzollösung (Siedemethode) ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen dem Werthe der Formel:



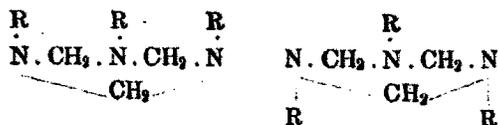
entsprechen.

$C_{24}H_{27}N_3$. Ber. Mol.-Gew. 357. Gef. 379, 376, 376, 374, 373.

Auffallenderweise ergab der hochschmelzende Körper dieselbe Molekulargröße:

a) 323, 383, 376, 375. — b) 356, 347, 357, 353.

Da der Körper bei vorsichtigem Erwärmen auf ca. 145° unzersetzt sublimirt, da ferner der niedrighschmelzende (127—128°) beim Sublimiren in den hochschmelzenden übergeht, so scheinen die beiden Substanzen nicht, wie seither meist angenommen, in dem Verhältniss der Polymerie, sondern in dem der Isomerie zu stehen. Es liegt natürlich nahe, letztere als eine geometrische »*cis-trans*« Isomerie zu deuten:

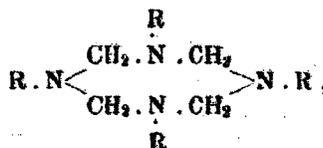


Die Molekulargewichtsbestimmung ist aber insofern nicht einwurfsfrei, als der hochschmelzende Körper (ich verwendete Präparate mit dem Schmelzpunktintervall 212—223°) nach der Regeneration aus der gekochten Benzollösung niedriger schmolz, nämlich zwischen 180—192°. Wiederholungen der Bestimmungen mit absolut reinem Material, sowie mit den Sublimaten werden hoffentlich zur Entscheidung der Frage beitragen, zumal wie oben gezeigt, bei den

¹⁾ Ann. d. Chem. 302, 350.

²⁾ Diese Berichte 17, 657; 18, 3304.

Anilinderivaten die Verhältnisse ganz ähnlich liegen und bisher niemals Werthe erhalten worden sind, die die für die Tetramerie (Anilinderivat: 410, Toluidinderivat: 476),



berechneten Grössen erreichen.

III. A) Aethylendiamin und Formaldehyd.

Nach W. Eschweiler¹⁾ reagiren Diamine mit Formaldehyd bei 130–160° zu Tetramethylproducten:



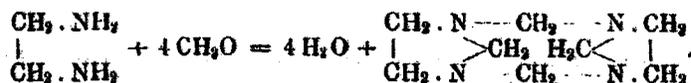
Die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur nahm folgenden Verlauf:

a) 10 g Aethylendiaminchlorhydrat, 12 g Natriumhydroxyd in gesättigter, wässriger Lösung, 12 ccm Formaldehydlösung (33-procentig, wässrig) wurden 1 Stunde geschüttelt;

b) 200 g Aethylendiamin (10-procentige, wässrige Lösung), 33 ccm Formaldehydlösung wie zuvor;

c) 200 g 10-procentige, wässrige Basenlösung, 66 ccm Formaldehydlösung 1½ Stunden geschüttelt.

Die Umsetzung war bei a) und c) nahezu theoretisch verlaufen:



Bei b) war Aethylendiamin theilweise unangegriffen und konnte durch fractionirte Destillation aus den Vorläufen der Vacuumfractionen isolirt werden. Das Condensationsproduct wurde isolirt, indem die Masse, eine schwach-gelblich gefärbte Flüssigkeit, im Vacuum grösstentheils abdestillirt wurde. Die Destillate von a und c reagirten zwar alkalisch, hinterliessen aber beim Eindampfen mit Salzsäure keinen bemerkenswerthen Rückstand. Der im Kolben (bei a neben Chlor-natrium) gebliebene dicke Rückstand wurde mit Aether ausgezogen. Aus dem Aether resultirten schöne, dicke Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol sich als rhombische Pyramiden erwiesen. Sie sinterten bei 180° und schmolzen bei 196° zu einer klaren Flüssigkeit. Unter Luftdruck siedeten sie unter ganz geringer Zersetzung bei 250°. Sie waren leicht löslich in Wasser, Alkohol,

¹⁾ D. R.-P. No. 80520.

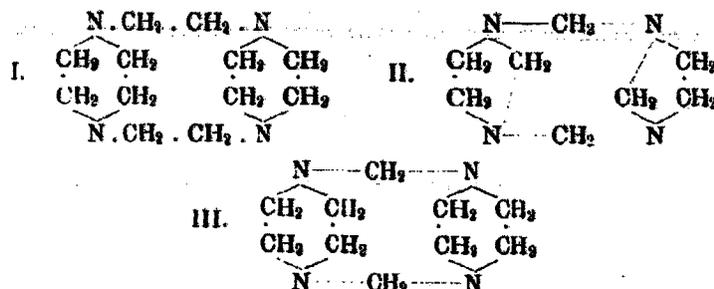
Aether, Chloroform und Benzol. Die wässrige Lösung besaß alkalische Reaction, die salzsaure Lösung gab mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz, zersetzte sich aber allmählich unter Entwicklung von Formaldehydgeruch. Die Analyse und die Molekulargewichtbestimmung (Benzol, Siedepunkterhöhung) bestätigten die obige Formel eines Diäthylentetramethylentetramins.

$C_8H_{16}N_4$. Ber. C 57.14, H 9.52, N 33.38.

Gef. » 57.58, 57.60, » 9.62, 9.55, » 33.34, 33.17.

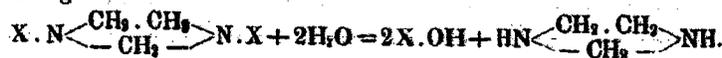
Mol.-Gew. Ber. 168. Gef. 150, 154, 158, 162.

Die angenommene Constitutionsformel (II) entspricht der des Hexaäthylentetramins¹⁾ (I)



und der von A. Ladenburg und W. Herz²⁾ für das Product aus Piperazin und Formaldehyd³⁾ (III) discutirte bimere Form. —

Bei dieser Gelegenheit will ich darauf hinweisen, dass der in dem tricyclischen System II enthaltene Fünfring bisher nur in dem Substitutionsproducten erhalten worden ist. Die Muttersubstanz selbst versuchte ich darzustellen nach der Analogie der Piperazinbildung:



Zu diesem Behufe studirte ich die Umsetzung von

B) Aethylendiphenyldiamin und Formaldehyd.

Die Ausgangsbasis, Schmp. 65°, wurde in wässriger Salzsäure gelöst, auf 50° erwärmt und mit 33-procentiger Formaldehydlösung versetzt. Der Verlauf war der gleiche, wenn die freie Base in alkoholischer Lösung mit Formaldehydlösung eine Stunde stehen gelassen wurde. Der ausgeschiedene weisse Körper wurde im Vacuum destillirt und aus 50-procentigem Alkohol unkrystallisirt. Er schmolz bei 124° und stellte farblose, kleine Blättchen dar.

¹⁾ Vgl. C. Harries, Ann. d. Chem. 294, 350.

²⁾ Diese Berichte 30, 1587, 3043.

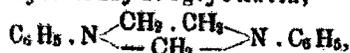
³⁾ Vgl. Kosdalsky, Journ. f. prakt. Chem. 53, 19.

$C_{12}H_{16}N_2$. Ber. C 80.35, H 7.14, N 12.50.
Gef. » 80.61, » 7.56, » 12.55.

Mol.-Gew. Ber. 224.

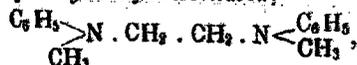
» » Gef. 249, 228, 233, 238, 231 (Benzol, Siedepunkt).

Dieses Diphenyltetrahydroglyoxalin,



entstand also in analoger Weise, wie die sub 3 beschriebene Verbindung. Eine Methylierung der secundären Base im Sinne des Eschweiler'schen Patentes war nicht eingetreten. Das durch Umsetzung von Monomethylanilin mit Aethylenbromid gewonnene

Dimethyldiphenyläthylendiamin,

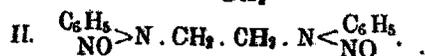


stellt farblose Blättchen vom Schmp. 165° dar.

$C_{16}H_{20}N_2$. Ber. N 11.66. Gef. N 12.20.

Die Spaltung des Diphenyltetrahydroglyoxalins nach Analogie der in zahlreichen Patenten beschriebenen hydrolytischen Spaltungen der Di-phenyl (-tolyl, -naphthyl)-piperazine führte stets zu abweichenden Resultaten. Der fünfgliedrige Ring verliert zu leicht Formaldehyd, wie auch schon nach den Beobachtungen von F. Moos¹⁾ zu erwarten war. So lieferte Chlorwasserstoffgas mit obiger Base in ätherischer Lösung direct Diphenyläthylendiaminchlorhydrat. In Folge dessen resultirte auch bei dem Nitrirungsversuch der Base statt I, das Dinitrosodiphenyläthylendiamin (II), grünlichgelbe Krystalle, Schmp. 157—158°).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 20.1. Gef. N 19.30.



Dasselbe gab bei der Reduction mit Zinn oder Salzsäure Aethylen-diphenyldiamin, Schmp. 65°.

C) Di-*p*-äthoxydiphenyläthylendiamin und Formaldehyd.

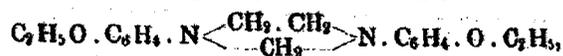
Die wie früher²⁾ gewonnene Base lieferte in salzsaurer Lösung mit einer wässrigen Formaldehydlösung (Ueberschuss) direct einen krystallinischen Niederschlag, der, aus Benzol umkrystallisirt, farblose, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 214° darstellte.

$C_{19}H_{24}O_2N_2$. Ber. C 73.07, H 7.69.
Gef. » 72.79, » 7.89.

¹⁾ Diese Berichte 20, 732.

²⁾ F. Morley, l. c. 12, 1794.

³⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 23, 1979.

Das *p*-Diäthoxydiphenyltetrahydroglyoxalin,

löst sich leicht in Chloroform und Eisessig (Gelbfärbung), schwer in Ligroin, Aceton, nicht in Aether, Alkohol und Wasser. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die auf Wasserzusatz in Violet umschlägt.

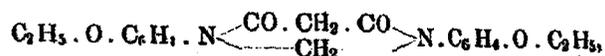
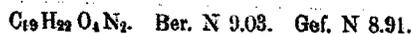
IV. Trimethylen-di-*p*-tolylidiamin und Formaldehyd

reagirten weder in salzsaurer noch in alkoholischer Lösung. H. Strache¹⁾ konnte auch mit Trimethylendiamin und Benzaldehyd keinen Ring erhalten. Um nun zu erfahren, ob die Schwierigkeiten, die sich der Schliessung des Sechsrings:

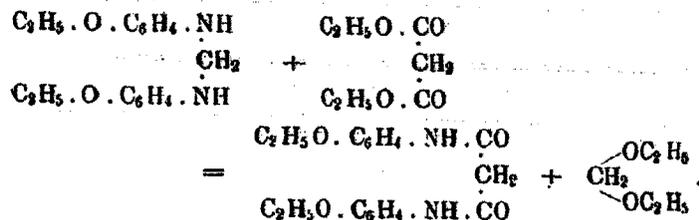


entgegen stellten, behoben würden durch Variationen der am Stickstoff befindlichen Substituenten oder durch Ersatz der Methylenwasserstoffe durch Sauerstoff, wurden noch folgende Combinationen versucht:

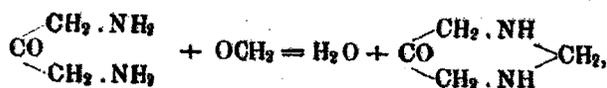
Malonylphenetidid, farblose Nadelchen, Schmp. 226°, aus Malonester und Phenetidid bei 180°. Umkrystallisirt aus verdünntem Alkohol.



Formaldehyd wirkte nicht ein. Der gezeichnete Ringschluss blieb mithin aus. Methylendi-*p*-äthoxydiphenyldiamin, Schmp. 80°, s. vorige Abhandlung und Malonsäureäthylester reagirten zwar bei vierstündigem Erhitzen im Oelbad auf 190°, das Reactionsproduct entsprach jedoch gleichfalls nicht dem obigen Ringkörper, sondern erwies sich als Malonyldiphenetidid, Schmp. 226°.



Endlich wurde noch festgestellt, dass Formaldehyd auch nicht mit Diamidoceton,



in salzsaurer Lösung den Ringschluss bewerkstelligt.

Die ziemlich zahlreichen Abkömmlinge dieses Sechsrings, die in der Literatur bekannt sind, enthalten zum Unterschied von den vorstehend formulirten entweder doppelte Bindungen (Pyrimidine u. A.) oder zwischen den Stickstoffatomen statt Methylene Carbonyl (Harnstoffderivate). Es scheint danach, als ob diese beiden Factoren räumlich günstigere Verhältnisse für die Richtungen der Stickstoffvalenzen zum Ringschluss bieten, als die in dieser Abhandlung untersuchten Combinationen.

Den HHrn. Dr. Bernhard und F. Reinfeld, die mich bei der Ausführung der beschriebenen Versuche auf's Beste unterstützten, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

549. O. Manasse und E. Samuel: Reactionen des Campherchinons.

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

(Eingegangen am 29. December 1898.)

In unserer ersten Mittheilung über die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Campherchinon¹⁾ haben wir eine Ketonsäure von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ beschrieben. Wir erwähnten dabei eine zweite, ungesättigte Säure vom Schmp. 113° , welche einige Male als Nebenproduct erhalten wurde, und von der wir hofften, dass sie auf die Constitution der Ketonsäure einiges Licht werfen würde.

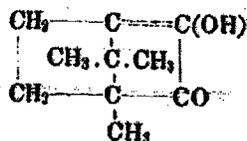
Diese Erwartung hat sich bis jetzt zwar nicht erfüllt; indessen zeigte die Verbindung so merkwürdige Eigenschaften, dass wir sie, unabhängig von etwaigen Beziehungen zu der Ketonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, zum Gegenstande einer eingehenden und noch nicht ganz abgeschlossenen Untersuchung gemacht haben.

Da die völlige Aufklärung der in Frage kommenden Reactionen noch einige Zeit erfordern wird, so wollen wir vorläufig nur in ganz kurzen Umrissen die bisherigen Ergebnisse mittheilen.

¹⁾ Diese Berichte 30, 3157.

Die eingehende Untersuchung der ungesättigten Verbindung wurde uns dadurch ermöglicht, dass es uns gelang, dieselbe durch Abänderung des Verfahrens aus einem Nebenproducte zum Hauptproducte zu machen. Die Modification bestand darin, dass wir anstatt reiner Schwefelsäure eine 5–6 pCt. Schwefelsäureanhydrid enthaltende Säure unter Eiskühlung auf Campherchinon einwirken liessen.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_2$, ist demnach mit Campherchinon isomer und scheint nach allen bisher gemachten Beobachtungen ein Oxyketon von der Formel

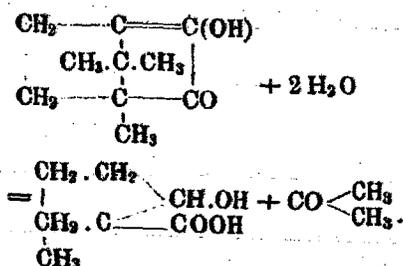


(unter Zugrundelegung der Bredt'schen Campherformel) zu sein, das man als die Enolform des Campherchinons betrachten kann.

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72.29, H 8.43.
Gef. » 72.21, 72.05, » 8.72, 8.65.
Molekulargewicht. Ber. 166. Gef. 156.7.

Unter den Eigenschaften und Umwandlungen der interessanten Verbindung erscheint uns am merkwürdigsten ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure, das wir in Anbetracht seiner Wichtigkeit für die Discussion der Campherformel schon jetzt skizziren möchten.

Der Körper nimmt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 2 Moleküle Wasser auf und wird dabei glatt in Aceton und eine Säure von der Zusammensetzung $C_7H_{12}O_3$ gespalten, die vermuthlich eine Oxycarbonsäure des Methylcyclopentans darstellt:



Die nähere Begründung dieser Auffassung hoffen wir in kurzer Zeit zu erbringen.

Analyse der Säure $C_7H_{12}O_3$. Schmp. 50–51°.
Ber. C 58.33, H 8.33.
Gef. » 58.27, 58.25, 58.33, » 8.56, 8.62, 8.63.

Titration.

- | | | | |
|-------------|-----------------------|-----------------------------------|---------------|
| 1. 0.0713 g | verbrauchten 4.95 ccm | $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge | } Ber. 5 ccm. |
| 2. 0.0713 g | " 4.95 ccm | " " " | |

Silbersalz. $C_7H_{11}O_3Ag$.

Ber. Ag 43.07. Gef. Ag 43.02.

Molekulargewicht. Ber. 144. Gef. 147.

Das Aceton wurde neben anderen Nachweisen durch Ueberführung in Jodoform und Dibenzalacetone (Schmp. 111—112°) identificirt.

Wir hoffen bald ausführliche Mittheilungen über die hier skizzirten Versuche zu machen und wollen uns auch bemühen, durch Uebertragung der gewonnenen Gesichtspunkte auf dem Campherchinon ähnlich gebaute Verbindungen zu analogen Umwandlungsproducten zu gelangen.

550. O. Manasse: Ueber die Schmelzpunkte einiger Derivate des Amidocamphers (Berichtigung).

(Eingegangen am 29. December.)

In der Abhandlung von Claisen und Manasse: »Ueber Isosnitrosocampher und dessen Umwandlungsproducte«¹⁾ sind die Schmelzpunkte für die Acylderivate des Amidocamphers wie folgt angegeben:

Formylamidocampher	Schmp. 76—77° ²⁾
Acetylamidocampher	108°
Benzoylamidocampher	140°

Diese Schmelzpunkte sind, wie ich mich vor einiger Zeit überzeugt habe, nicht ganz genau. Nach sorgfältiger Prüfung ergaben sich für die drei genannten Verbindungen folgende Schmelzpunkte:

Formylamidocampher, Schmp. 87°, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin.

Acetylamidocampher, Schmp. 121—122°, nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol.

Benzoylamidocampher, Schmp. 141°, nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol.

Geringe Spuren von Verunreinigungen setzen den Schmelzpunkt dieser Verbindungen beträchtlich herab, bei dem Acetylamidocampher um 15—20°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 71.²⁾ loc. cit. S. 93 und 94.

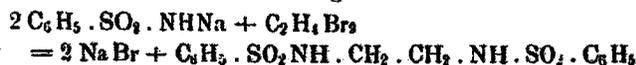
561. W. Marckwald und Alb. Frhr. v. Droste-Huelshoff:
Die Darstellung secundärer Amine aus Sulfamiden.

(Aus dem II. chem. Univers.-Labor. zu Berlin, vorgetragen in der Sitzung von W. Marckwald.)

Im Jahre 1891 hat O. Hinsberg¹⁾ ein elegantes Verfahren kennen gelehrt, um von primär substituirten Sulfamiden der aromatischen Reihe ausgehend durch Einwirkung der äquimolekularen Menge Alkali und eines Halogenalkyls glatt zu bisubstituirten Sulfamiden zu gelangen. Die so gewonnenen Sulfamide der secundären Amine liessen sich durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° in die Base und die Sulfosäure bezw. deren weitere Zersetzungsproducte spalten.

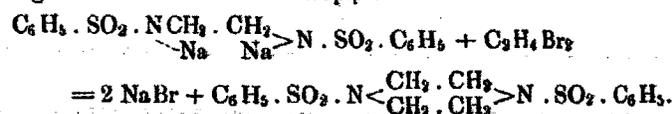
Versuche, aus unsubstituirten Sulfamiden direct durch ein analoges Verfahren die Amide secundärer Basen darzustellen, hat Hinsberg zwar in Aussicht gestellt, bisher aber nicht mitgetheilt, sodass wir keinen Anstand nehmen, über eine diesbezügliche Ergänzung der schönen Untersuchungen des genannten Autors im Folgenden zu berichten.

Schon kurz nach dem Bekanntwerden des Hinsberg'schen Verfahrens hat W. Marckwald dasselbe für die technische Darstellung des Piperazins²⁾ dadurch nutzbar gemacht, dass ihm die glatte Gewinnung des Dibenzolsulfopiperazids durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Benzolsulfamid bei Gegenwart von Alkali gelang. Die Reaction liess sich in diesem Falle in zwei Phasen zerlegen. Zuerst entstand nach der Gleichung:

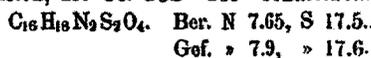


das Dibenzolsulfoäthylendiamid, welches später von A. Magnus-Levy³⁾ und O. Hinsberg⁴⁾ beschrieben worden ist.

Durch Einwirkung je zweier weiterer Moleküle Natriumhydroxyd und je eines Moleküls Aethylenbromid auf die zuerst gebildete Verbindung entsteht das Dibenzolsulfopiperazid:



Diese Verbindung ist in fast allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich. Aus sehr viel siedendem Eisessig wird sie in mikroskopischen Kryställchen erhalten, die bei 282–283° schmelzen.



¹⁾ Ann. d. Chem. 265, 178.

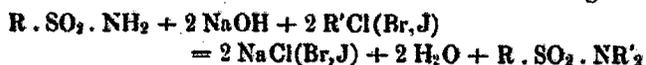
²⁾ D. R.-P. No. 70055 und 70056.

³⁾ Inaug.-Diss. Erlangen 1894.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 287, 220.

Als wir die Reaction zu verallgemeinern versuchten, zeigte sich, dass es nicht in allen Fällen gelingt, dieselbe in der ersten Phase festzuhalten. Vielmehr entsteht in der Regel bei der Einwirkung eines Halogenalkyls auf das Natriumsalz des Benzolsulfamids neben dem Amid der primären auch das der secundären Base. Dabei muss dann ein Theil des Sulfamids gänzlich unsubstituirt bleiben. Diese Erscheinung zeigt sich übrigens auch im Falle des Aethylenbromids, wenn auch hier die Bildung des primären Substitutionsproductes vorherrschend bleibt.

Dagegen lassen sich die Amide der secundären Basen glatt gewinnen, wenn man auf die Sulfamide zwei Aequivalente Natriumhydroxyd und Halogenalkyl in wässrig-alkoholischer Lösung einwirken lässt. Die Reaction findet dann nach der Gleichung:



statt. Die Halogenalkyle bei dieser Reaction durch Alkylschwefelsäuresalze zu ersetzen, ist uns nicht gelungen.

Wenn das Halogenalkyl sehr alkaliempfindlich ist, so verfährt man vortheilhaft so, dass man zunächst nur die Hälfte der theoretisch erforderlichen Menge Alkali, die also zur Salzbildung für das Sulfamid eben ausreicht, zur Anwendung bringt und den Rest nach Eintritt der Neutralität¹⁾ portionsweise zufügt.

Wenn die Reaction bei der Siedetemperatur des Flüssigkeitsgemisches nicht oder zu träge verläuft, so ist man genöthigt, in geschlossenen Gefässen bei Dampfbadtemperatur zu arbeiten. Aus Jodmethyl und Benzolsulfamid erhielten wir das Benzolsulfdimethylamid schon nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluss glatt, dagegen wurde die Darstellung des *p*-Toluolsulfodiäthylamids aus Bromäthyl nur in verschlossenen Gefässen erzielt. Die Synthese des letzteren Amids, welches bisher nicht bekannt war, sei als Beispiel etwas näher beschrieben.

17.1 g *p*-Toluolsulfamid²⁾ werden mit 10 g Natronlauge von 40 pCt., 21.8 g Bromäthyl und 100 ccm Alkohol einige Stunden in einer Selterswasserflasche im Dampfbade erhitzt. Zu der neutralen Lösung werden dann 6 ccm der gleichen Natronlauge zugefügt und, wenn wiederum Neutralität eingetreten ist, der Rest von 4 ccm Lauge zugegeben. Nach einigen Stunden ist die Reaction beendet. Man

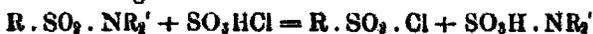
¹⁾ Die Alkalisalze der Sulfamide reagiren stark alkalisch und sind sehr lose Verbindungen. Aus einer selbst überschüssiges Alkali enthaltenden, wässrigen Lösung der Sulfamide kann man diese mit Aether ansziehen.

²⁾ Wir sind für die freundliche Ueberlassung einer grösseren Menge *p*-Toluolsulfochlorid der Firma Fahlberg, List & Co. zu bestem Danke verpflichtet.

verdampft den Alkohol, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und bringt das zunächst ölige *p*-Toluolsulfodiäthylamid, welches in Wasser unlöslich ist, durch Reiben zur Krystallisation. Die Verbindung ist in fast allen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser und Ligroin, sehr leicht löslich. Aus siedendem Ligroin, in welchem sie ziemlich löslich ist, kommt sie beim Erkalten in grossen, durchsichtigen Krystallen heraus, die bei 60° schmelzen.

$C_{11}H_{17}NSO_2$. Ber. S 14.1. Gef. S 13.9.

Um aus den disubstituirten Sulfamiden die secundären Amine abzuspalten, hat Hinsberg jene mit Salzsäure auf 160° erhitzt. Dieses Verfahren lässt sich durch ein wesentlich vortheilhafteres ersetzen, welches einerseits die Anwendung offener Gefässe gestattet, andererseits den Sulfosäurerest in der Form des Sulfochlorids abspaltet, und dadurch bequem und billig die Regeneration des Sulfamids ermöglicht. Die Auffindung des Verfahrens verdanken wir einer Beobachtung Limpricht's¹⁾, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf aromatische Säureamide die entsprechenden Säurechloride entstehen. Diese Angabe veranlasste uns, die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf die disubstituirten Sulfamide zu studiren. Dabei zeigte sich, dass die Umsetzung sich in der Regel schon bei 2–3-stündigem Erhitzen auf 130–150° fast glatt vollzieht. Nach der Gleichung:



entsteht das Sulfochlorid neben einem unkrystallisirbaren, dunklen Syrup, vermuthlich der dialkylierten Amidoschwefelsäure, welche beim Kochen mit verdünntem Alkali die secundäre Base abspaltet. Wir haben den Vorgang bei einer ganzen Reihe von symmetrisch oder unsymmetrisch disubstituirten Sulfamiden quantitativ verfolgt und beobachtet, dass dabei das Sulfochlorid in einer Ausbeute von mindestens 70 pCt. der Theorie, die secundäre Base fast in theoretischer Menge entsteht. Um das Verfahren an einem Einzelfall näher zu erläutern, sei die Spaltung des oben beschriebenen *p*-Toluolsulfodiäthylamids kurz beschrieben.

Dieses Amid wurde mit Chlorsulfonsäure, von welcher ein Ueberschuss von 10–20 pCt. über die theoretische Menge in Anwendung kam, gemischt und unter langsamer Steigerung der Temperatur im Oelbade auf 130–150° erhitat. Nach 2–3 Stunden liess man erkalten. Nunmehr wurde das *p*-Toluolsulfochlorid entweder mit Aether ausgezogen oder durch Vermischen der Masse mit Wasser zur Abscheidung gebracht. Im erstern Falle wurde der in Aether unlösliche Rückstand gleichfalls in Wasser gelöst und in beiden Fällen die vom Sulfochlorid befreite wässrige Lösung mit Alkali in geringem

¹⁾ Diese Berichte 18, 2173.

Ueberschuss versetzt. Dabei trat sofort der Geruch des Diäthylamins auf, welches mit Wasserdämpfen abgetrieben, in Salzsäure aufgefangen und in bekannter Weise isolirt werden konnte.

Die Einwirkung des Aethylenbromids auf Sulfamide bei Gegenwart von Alkali führt, wie schon erwähnt, zu den Disulfopiperaziden. Diese Verbindungen entstehen ganz glatt; die Bildung eines Aethyleniminderivates von der Form $R \cdot SO_2 \cdot N \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ konnte in keinem Falle beobachtet werden. Dieses Ergebniss war bei der grossen Neigung zur Bildung sechsgliedriger und der geringen zur Bildung dreigliedriger Ringe vorzuzusehen.

Dagegen bot es ein gewisses theoretisches Interesse, die Reaction zwischen Trimethylenbromid und Sulfamiden zu studiren, da in diesem Falle die Möglichkeit zur Bildung entweder eines Vierringes oder eines Achtringes gegeben war, über deren Spannungsverhältnisse, wenigstens wenn Stickstoffatome an der Ringbildung betheiligt sind, wir noch wenig Anhaltspunkte besitzen. Hr. W. Esch hat daher auf Veranlassung des Einen von uns Trimethylenbromid auf *p*-Toluolsulfamid bei Gegenwart von Alkali einwirken lassen. Zu dem Zwecke wurden 64 g des Amids in 136 ccm einer 16-procentigen Kalilauge gelöst, 80 g Trimethylenbromid zugefügt und das Gemisch bis zur neutralen Reaction am Rückflusskühler gekocht. Nunmehr wurden noch 91 ccm der nämlichen Kalilauge zugesetzt, und nachdem durch weiteres Kochen wieder Neutralität eingetreten war, der Rest des theoretisch erforderlichen Alkalis, 41 ccm, hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaction wurde der Alkohol verdampft, der Rückstand zur Lösung des Bromkaliums mit Wasser aufgenommen und das unlösliche, weisse, feste Reactionsproduct abgesogen. Dieses bestand im Wesentlichen aus einem Gemenge zweier Verbindungen, von denen die eine, in untergeordneter Menge entstandene, selbst in siedendem Alkohol schwer, die andere dagegen leicht löslich war. Dieses Verhalten gestattete leicht ihre Trennung. In den letzten, alkoholischen Mutterlaugen blieb schliesslich noch eine geringe Menge eines nicht näher untersuchten Oeles. Die weitere Untersuchung der beiden krystallisirten Producte zeigte, dass die Einwirkung des Trimethylenbromids auf das *p*-Toluolsulfamid vorwiegend unter Bildung des Vierringes zum *p*-Toluolsulfotrimethylenimid, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot N \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$, daneben aber auch, unter Bildung des Achtringes, zu der Verbindung $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot N \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \text{N} \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$ geführt hatte.

p-Toluolsulfotrimethylenimid.

Diese Verbindung ist in Alkohol und Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. In siedendem Ligroin und Wasser löst sie sich ein wenig und krystallisiert aus letzterem beim Erkalten in prächtigen, langen Nadeln. Sie schmilzt bei 120°.

0.1510 g Sbst.: 0.3156 g CO₂, 0.0859 g H₂O.

0.4696 g Sbst.: 28.7 ccm N (23.5°, 734 mm).

0.2002 g Sbst.: 0.2230 g BaSO₄.

C₁₀H₁₃NSO₂. Ber. C 56.9, H 6.2, N 6.6, S 15.2.

Gef. » 57.0, » 6.3, » 6.8, » 15.3.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Landsberger'schen Methode unter Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel ausgeführt. 0.4805 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 6.532 g Alkohol um 0.410°. Daraus folgt:

Ber. M 211. Gef. M 206.

Di-p-toluolsulfo-bis-trimethylenimid.

Die bimolekulare Verbindung ist in allen Lösungsmitteln nicht oder sehr schwer löslich. Aus sehr viel absolutem Alkohol lässt sie sich umkrystallisieren und kann dann in grossen, silberglänzenden Blättchen gewonnen werden, welche bei 215° schmelzen.

0.2015 g Sbst.: 0.4197 g CO₂, 0.1161 g H₂O.

0.4109 g Sbst.: 25.1 ccm N (23°, 733.1 mm).

0.1936 g Sbst.: 0.2115 g BaSO₄.

C₂₀H₂₆N₂S₂O₄. Ber. C 56.9, H 6.2, N 6.6, S 15.2.

Gef. » 56.8, » 6.4, » 6.8, » 15.0.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Landsberger'schen Methode unter Anwendung von Aceton als Lösungsmittel vorgenommen, in welchem die Verbindung etwas leichter, als in Alkohol löslich ist. 0.2785 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 5.9265 g Aceton um 0.210°. Das ergibt:

Molekulargewichtsbestimmung. Ber. 422. Gef. 374¹⁾

Das p-Toluolsulfotrimethylenimid lässt sich auf dem angegebenen Wege leicht in beliebiger Menge darstellen. Es gelingt indessen weder durch die Hinsberg'sche, noch durch die von uns aufgefundene Spaltungsmethode, aus dieser Verbindung das Trimethylenimin zu gewinnen.

¹⁾ Die Abweichung ist hier ein wenig grösser als die im Allgemeinen zulässige von 10 pCt. Es rührt das davon her, dass bei sehr schwer löslichen Substanzen die Landsberger'sche Methode dadurch mit einer besonderen Fehlerquelle behaftet wird, dass die vollständige Auflösung der Substanz nahe bei der Sättigungskonzentration zu langsam erfolgt. Vielleicht liesse sich diesem Uebelstande durch Einführen eines geeigneten Rührers in den Siedeapparat abhelfen.

Mit Versuchen in dieser Richtung ist zur Zeit Hr. Howard beschäftigt. Dieselben lassen bisher erkennen, dass der Trimethyleniminring durch Säuren aufgespalten wird, sodass unter der Einwirkung von Salzsäure γ -Chlorpropylamin, unter der Einwirkung von Schwefelsäure γ -Oxypropylamin zu entstehen scheint. Dagegen gelingt es nicht, das Trimethylenimin aus der *p*-Toluolsulfoverbindung durch nascenten Wasserstoff abzuspalten.

Auch die Darstellung des Bistrimethylendiimins und ähnlicher Homologen des Piperazins aus den Sulfamiden ist bereits in Angriff genommen. Ueber die Ergebnisse aller dieser Versuche soll später berichtet werden.

Berlin, den 28. December 1898.

552. **Emit Fischer: Einfluss der Salzbildung auf die Verseifung von Amidn und Estern durch Alkalien.**

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Während das Xanthin stundenlang mit überschüssigem Alkali ohne merkliche Veränderung gekocht werden kann, ist das Trimethylxanthin (Caffein) gegen Basen sehr empfindlich. Durch Erwärmen mit Barytwasser oder verdünnten Alkalien oder selbst durch längeres Schütteln mit letzteren wird es total zersetzt, wobei als erstes Product die von Maly und Andreasch aufgefundene Caffeidincarbonsäure und daraus dann weiter durch Abspaltung von Kohlensäure das Caffeidin entsteht. Diese Reaction ist nichts Anderes als die Verseifung einer Säureamidgruppe im Alloxankern des Moleküls. Die gleiche Erscheinung habe ich bei der neutralen Tetramethylharnsäure beobachtet. Dieselbe wird ebenfalls, im Gegensatz zu der in alkalischer Lösung sehr beständigen Harnsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur von Alkali zerlegt, wobei wiederum in dem Alloxankern eine Spaltung durch Verseifung eintritt und ein wahrscheinlich dem Caffeidin analoges Product, das Tetramethylureidin, entsteht ¹⁾.

Die weitere Verfolgung dieser Erfahrung hat mich zunächst in der Puringruppe zu der Ueberzeugung geführt, dass die Verseifbarkeit von Säureamidgruppen durch Alkali ausserordentlich viel rascher stattfindet, wenn das System neutral ist, mit anderen Worten, dass die Salzbildung jene Verseifbarkeit erschwert. Um einen Maassstab für diesen Einfluss zu gewinnen, habe ich bei einer grösseren Anzahl von Purinderivaten die Zersetzung durch Alkali quantitativ bestimmt

¹⁾ Diese Berichte 30, 3013.

und die Resultate der Uebersichtlichkeit halber tabellarisch zusammengestellt. Die folgende Tabelle enthält die Harnsäure und ihre Methylderivate.

	angewandte Menge g	Normal- kalilauge ccm	Dauer des Erhitzens auf 100° Std.	zurück- gewonnen g	Verlust in Procenten	Bemerkungen
Harnsäure a. . .	0.9965	36	86	0.8872	11	Lösung enthält NH ₃ , aber weniger, als der verschwundenen Harnsäure entsprach.
" b. . .	1.0007	35	36	0.9138	8.7	Bei Versuch b war die Röhre mit Wasserstoff gefüllt.
1-Methylharnsäure	0.5044	15	15	0.4217	16.4	Lösung roch ziemlich stark nach NH ₃ .
7-Methylharnsäure	0.5789	20	16	0.5250	9.3	Gebildetes NH ₃ entsprach nur 5.15ccm ¹ / ₁₀ -Normal.
9-Methylharnsäure	0.5398	16	18	0.3888	28	Gebildetes NH ₃ entsprach 6.67ccm ¹ / ₁₀ -Normal.
1.3-Dimethylharnsäure	0.514	15	18	0.3277	36.2	Gebildetes NH ₃ bez. NH ₂ , CH ₃ entsprach 12.2ccm ¹ / ₁₀ -Normal
1.7-Dimethylharnsäure	0.4968	15	15	0.4231	14.8	Geruch nach NH ₃ .
7.9-Dimethylharnsäure	0.5165	15	15	0.4684	7.4	" " "
3.7-Dimethylharnsäure	0.522	15	17	0.4553	12.8	" " "
3.7.9-Trimethylharnsäure . . .	0.4142	10	15	0.2576	37.8	Starker Geruch nach Methylamin.
1.3.7-Trimethylharnsäure (Hydroxycafein) .	0.9732	20	36	0.6531	32.9	Rohr war mit Wasserstoff gefüllt.
1.3.9-Trimethylharnsäure . . .	0.5036	10	1	0.092	81.7	Lösung roch stark nach Methylamin und entwickelte beim Ausäuern ziemlich viel CO ₂ .
1.7.9-Trimethylharnsäure . . .	0.1	2	15	0.0779	22.1	Lösung roch nach Methylamin.

In allen Fällen ist ein Ueberschuss von Alkali angewandt, bei der Harnsäure, den Monomethyl- und Dimethyl-Harnsäuren ungefähr 6 Mol.-Gewichte und bei den Trimethylverbindungen, welche weniger Base für die Salzbildung verbrauchen, ungefähr 4 Mol.-Gewichte. Um den Einfluss der Luft auszuschliessen, geschah das Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren aus Resistenzglas und in einigen Fällen in einer Wasserstoffatmosphäre. Der unangegriffene Theil der Säure wurde nach Beendigung des Versuches durch Ansäuern und blosse Krystallisation oder bei leichter löslichen Substanzen durch Eindampfen wieder isolirt. Die durch Zerstörung der Glassubstanz in Lösung gegangene Kieselsäure wurde bei den Bestimmungen selbstverständlich berücksichtigt. In allen Fällen war eine Zersetzung wahrnehmbar, welche sich schon durch die Entstehung von freiem Ammoniak bezw. Methylamin verrieth, deren Menge übrigens, wie einige Bestimmungen zeigten, bei Weitem nicht der Quantität der verschwundenen Säure entsprach, wenn ein totaler Zerfall in Ammoniak, Kohlensäure und Glykokoll angenommen wird. Auf die Untersuchung der Zersetzungsproducte habe ich verzichtet.

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, schreitet die Empfindlichkeit gegen Alkali im Allgemeinen fort mit der Zahl der eingetretenen Methylene. Noch mehr aber ist sie durch deren Stellung beeinflusst, wie der Vergleich der isomeren Dimethyl- und insbesondere der Trimethyl-Harnsäuren zeigt. Die empfindlichste von allen in der Tabelle angeführten Substanzen ist die 1.3.9-Trimethylharnsäure. Denn sie war schon nach einstündigem Erhitzen zum grössten Theil zerstört. Trotzdem wird auch diese noch bei weitem übertroffen durch die Tetramethylharnsäure, wie namentlich der Vergleich in dem Verhalten gegen Alkali bei gewöhnlicher Temperatur beweist.

0.5216 g der 1.3.9-Trimethylharnsäure wurde in 10 ccm Normalkalilauge gelöst und 14 Stunden bei 15–20° aufbewahrt. Durch Ausfällen mit Salzsäure und Verarbeiten der Mutterlauge konnten 0.4488 g unveränderter Substanz zurückgewonnen werden. Der Verlust betrug also hier nur 14 pCt.

Im Gegensatz dazu wird die Tetramethylsäure, wenn man sie fein gepulvert bei 15° mit der zehnfachen Menge Normalkalilauge schüttelt, in 6 Stunden klar gelöst und völlig zersetzt, und die Reaction würde hier zweifellos noch viel rascher verlaufen, wenn die Substanz in Wasser leichter löslich wäre. Beim Erhitzen mit der obigen Menge Normalkalilauge findet in der That die Aufspaltung fast momentan statt.

Anfänglich glaubte ich, dass dieser Unterschied durch Structurverschiedenheit bedingt sei; denn im Gegensatz zur Tetramethylharnsäure, welche vier Lactamgruppen hat, können alle übrigen Methyl-

Für die Bestimmung der unveränderten Quantität wurde beim Xanthin, Theobromin, Paraxanthin, Hypoxanthin und Methylhypoxanthin mit Salzsäure übersättigt, dann mit Ammoniak versetzt, auf dem Wasserbade verdampft, und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. Die hierbei zurückbleibende Base wurde getrocknet, gewogen, und dann die beigemengte anorganische Substanz (Kieselsäure) durch Glühen bestimmt. Bei Caffein und Dimethylhypoxanthin, welche viel leichter löslich sind, wurde die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert, dann mit Ammoniak übersättigt, im Vacuum zur Trockne verdampft, zum Schluss unter nochmaligem Zusatz von etwas Ammoniak, und der Rückstand mit Chloroform ausgelaugt. Der Auszug hinterliess beim Dimethylhypoxanthin eine braunrothe, amorphe Masse, welche auch in kaltem Alkohol äusserst leicht löslich war, während das Dimethylhypoxanthin daraus sehr leicht krystallisirt.

Auch hier sind also die beiden neutralen Verbindungen, das Caffein und das Dimethylhypoxanthin, gegen Alkali ausserordentlich viel empfindlicher, als die unvollkommen methylylirten und deshalb sauren Substanzen, und wiederum macht sich, wenigstens in der Xanthinreihe, eine stufenweise Veränderung der Stabilität mit der Anzahl der Methylgruppen bemerkbar.

Selbst bei dem Guanin, wo durch den Einfluss der Amino-Gruppe der elektronegative Charakter des Moleküls abgeschwächt und deshalb die verseifende Wirkung des Alkalis ebenfalls stark vermindert ist, bemerkt man bei der neutralen Dimethylverbindung noch eine ziemlich schnelle Zerstörung, während das Guanin und das Methylguanin unter denselben Bedingungen kaum angegriffen werden.

	angewandte Menge g	Normal- kalilauge ccm	Dauer des Erhitzens auf 100° Std.	zurück- gewonnen g	Verlust in Procenten	Bemerkungen.
Guanin	0.5092	20	12 $\frac{1}{2}$	0.4882	4.1	schwacher Geruch nach NH ₃ .
7-Methylguanin .	0.5003	15	16	0.4914	1.8	
1.7-Dimethylguanin	0.1	1.5	3 $\frac{1}{2}$	—	—	unveränderte Base nicht mehr nach- weisbar.

Bezüglich des Dimethylguanins bemerke ich noch, dass schon nach zweistündigem Erhitzen der allergrösste Theil zerstört war. Zum Nachweis der unveränderten Base diente starke Abkühlung der

alkalischen Flüssigkeit und Einimpfen eines Kryställchens. Ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass man so in der obigen Lösung 0.01 g der Base noch mit grosser Leichtigkeit erkennen kann, und ich schliesse aus dem negativen Ausfall der Probe, dass nach $3\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen die Menge der unveränderten Base jedenfalls unter 0.01 g gesunken war.

Bei den Adeninen, welche gar keinen Sauerstoff enthalten und deshalb von Alkali bei 100° überhaupt nicht in merklicher Weise angegriffen werden, fällt allerdings der Unterschied weg. Denn hier sind auch die beiden neutralen Methylverbindungen ebenso beständig wie die Stammform. Die Neutralität ist also nicht die Ursache der Aufspaltung durch Alkalien, aber sie beschleunigt dieselbe in hohem Maasse.

Zu ähnlichen Resultaten führt die Betrachtung der gechlorten Purine, bei welchen das Alkali in verschiedener Weise, entweder Halogen ablösend oder hydrolytisch spaltend, wirken kann. Bei den Trichlorpurinen, welche keinen Sauerstoff enthalten, tritt nur die erstere Reaction ein. Dass auch sie durch die Salzbildung beeinflusst wird, zeigt der Vergleich des sauren Trichlorpurins mit den beiden neutralen Methyltrichlorpurinen. Das erstere bildet leicht lösliche Alkalisalze, welche von überschüssiger Lauge bei gewöhnlicher Temperatur kaum verändert werden, und selbst bei 100° ist mehrstündige Einwirkung nöthig, um das in Stellung 6 befindliche Chloratom abzuspalten¹⁾. Im Gegensatz dazu wird das neutrale 7-Methyltrichlorpurin schon durch blosses Schütteln mit Normalkalilauge im Laufe von 3 Stunden völlig gelöst, indem es ein Chlor gegen Hydroxyl austauscht und bei 100° erfolgt das Gleiche schon innerhalb einiger Minuten²⁾. Das 9-Methyltrichlorpurin ist zwar bei gewöhnlicher Temperatur, zum Theil wohl wegen seiner Unlöslichkeit, ziemlich beständig, wird aber bei 100° von Normalkalilauge auch innerhalb einiger Minuten unter Abspaltung von einem Chloratom gelöst³⁾.

Das Gleiche wiederholt sich bei den 8-Oxydichlorpurinen. So wird das neutrale 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin, wenn man es fein gepulvert mit der 20-fachen Menge Normalkalilauge bei 100° schüttelt, in 2–3 Minuten klar gelöst, indem es Chlor verliert und in eine chlorhaltige Säure übergeht, welche beim Ansäuern und Abkühlen auskrystallisirt und sich in verdünnten Alkalien leicht wieder löst. Im Gegensatz dazu ist das 8-Oxy-2.6-dichlorpurin gegen Alkalien recht beständig, wie folgender Versuch zeigt:

¹⁾ Diese Berichte 30, 2227. Eine Lösung des Trichlorpurins in 3 Mol. Normalkalilauge, welche 30 Stunden bei $12-15^{\circ}$ gestanden hatte, enthielt nur sehr wenig Chlormetall und schied beim Ansäuern den allergrössten Theil des Trichlorpurins unverändert aus.

²⁾ Diese Berichte 30, 1847.

³⁾ Diese Berichte 30, 1853.

0.5 g 8-Oxy-2.6-dichlorpurin wurden in 20 ccm Normalkalilauge gelöst und 22 Stunden auf 100° erhitzt. Ein Theil der Substanz war zersetzt, denn die Lösung roch schwach nach Ammoniak und enthielt auch Chlorkalium. Die grössere Menge aber war unverändert, denn durch Säure wurden 0.394 g abgeschieden, welche nach der Untersuchung des Ammoniumsalses zum grössten Theil aus 8-Oxy-2.6-dichlorpurin bestanden und nur eine relativ kleine Menge eines anderen Productes enthielten.

Denselben Unterschied zeigen das saure 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin und das neutrale 1.7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurin. Das erstere verlor beim 16-stündigen Erhitzen mit der 20 fachen Menge Normalkalilauge auf 100° verhältnissmässig wenig Chlor, und beim Ansäuern wurden fast 80 pCt. der unveränderten Substanz zurückgewonnen. Als andererseits die Dimethylverbindung, fein gepulvert, mit der 20-fachen Menge Normalkalilauge bei 100° stark geschüttelt wurde, war schon nach einer Minute klare Lösung und völlige Zersetzung eingetreten, und beim Ansäuern und Abkühlen der Lösung schied sich eine neue, chlorhaltige Säure ab, welche aus heissem Wasser entweder in feinen Nadeln oder in kleinen, hübsch ausgebildeten Tafeln krystallisirte und ein ziemlich schwer lösliches Natriumsalz lieferte. Da das Chlor bei der Reaction nicht abgelöst wird, so findet hier aller Wahrscheinlichkeit nach eine Aufspaltung des Purinkernes statt.

Als letztes Beispiel gebe ich endlich den Vergleich von Bromxanthin, Bromtheobromin und Bromcaffein. Das erstere wird von überschüssiger Kalilauge bei 100° kaum und selbst bei 120° nur sehr langsam angegriffen¹⁾. Das Bromtheobromin wird zwar beim Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. Normalkalilauge auf 100° zum grösseren Theil in 3.7-Dimethylharnsäure verwandelt, aber die Reaction verlangt zur Vollendung viele (7--8) Stunden. Im Gegensatz hierzu ist das Bromcaffein wieder gegen Alkali sehr empfindlich. Als 1 g des fein gepulverten Präparates mit 11 ccm (3 Mol.) Normalkalilauge bei 100° stark geschüttelt wurde, war schon nach 3 Minuten der grösste Theil und nach 9 Minuten auch der Rest gelöst und gleichzeitig zersetzt. Hierbei wird nur eine kleine Menge von Brom abgespalten, das Hauptproduct ist eine bromhaltige, in Wasser leicht lösliche Substanz, welche vielleicht dem Caffeidin entspricht. Offenbar findet also auch hier eine Aufspaltung des Purinkernes statt. Diese Empfindlichkeit gegen wässriges Alkali ist auch der Grund, warum ich früher zur Darstellung des Hydroxycaffeins zuerst durch Erwärmen mit alkoholischem Kali das Aethoxycaffein darstellte und dieses nachträglich mit Säuren verseifte. Das letztere Verfahren verdient überhaupt bei den neutralen Oxyhalogenpurinen den Vorzug,

¹⁾ Diese Berichte 28, 2480 und 2485.

wenn es sich darum handelt, ohne Aufspaltung des Purinkernes das Halogen durch Hydroxyl zu ersetzen.

Den Oxypurin ist sowohl in der Structur wie in den Metamorphosen die Cyanursäure ziemlich nahe verwandt. Es war deshalb zu erwarten, dass zwischen der Cyanursäure und dem neutralen Trimethylisocyanurat auch ein ähnlicher Unterschied in dem Verhalten gegen Alkalien bestehen würde. Der Versuch hat das bestätigt.

0.994 g reine, wasserfreie Cyanursäure wurden in 36 ccm Normalkalilauge gelöst und im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 100° erhitzt. Dadurch wurde ein Theil zersetzt, denn die Lösung roch stark nach Ammoniak; aber beim Ausäuern schied sich eine reichliche Menge unveränderter Cyanursäure krystallinisch ab, und der Rest wurde durch Eindampfen der Lösung isolirt. Im Ganzen wurden 0.643 g oder 65 pCt. der angewandten Cyanursäure zurückgewonnen.

Als andererseits 1 g fein gepulvertes Trimethylisocyanurat mit 10 ccm Normalkalilauge bei 40–45° geschüttelt wurde, war schon nach 6 Minuten klare Lösung und völlige Zersetzung eingetreten. Beim Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure fand starke Entwicklung von Kohlensäure statt. Gleichzeitig entstand ein leicht lösliches Product von der Formel $C_5H_{11}N_3O_7$, welches zweifellos dem von Limpriecht aus Triäthylisocyanurat durch Kochen mit Barytwasser dargestellten Triäthylbiuret¹⁾ entspricht und deshalb als Trimethylbiuret anzufassen ist. Zur Isolirung der bisher unbekanntenen Substanz wurde die genau mit Schwefelsäure neutralisirte alkalische Lösung verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibt das Trimethylbiuret als schwach gelb gefärbte, krystallinische Masse zurück; die Ausbeute ist fast der theoretischen gleich. Dasselbe wird entweder aus viel Aether oder noch besser aus warmem Benzol umkrystallisirt. Für die Analyse würde es im Vacuum getrocknet.

0.1946 g Sbst.: 0.2960 g CO_2 , 0.1854 g H_2O .

0.1174 g Sbst.: 29.2 ccm N (753 mm, 17°).

$C_5H_{11}N_3O_7$. Ber. C 41.38, H 7.59, N 28.96.

Gef. » 41.48, » 7.73, » 28.60.

Das Trimethylbiuret schmilzt bei 126° (corr.), ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in kaltem Benzol ziemlich schwer, in Aether noch schwerer und in Ligroin sehr schwer löslich. Es krystallisirt meist in feinen Nadeln oder Prismen. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt es stechend riechende Dämpfe und giebt ausserdem ein krystallinisch erstarrendes Destillat.

Die Aufspaltung des Trimethylisocyanurats durch Alkali findet nach folgender Gleichung statt:



¹⁾ Ann. d. Chem. 109, 104.

der Vorgang ist der Spaltung der Tetramethylharnsäure oder der Verwandlung des Caffeins in Caffeidin an die Seite zu stellen. Anders verhält sich das isomere Trimethylcyanurat; es wird bekanntlich durch Alkali in Cyanursäure oder in Dimethylcyanursäure umgewandelt¹⁾.

Die im Vorstehenden geschilderten Erfahrungen haben mich veranlasst, dasselbe Phänomen bei einfacheren Amiden und ferner bei einigen Estern zu verfolgen; ich wählte dafür zunächst die Derivate der Salicylsäure. Auch hier zeigt sich bei dem Salicylamid und dem Salicylsäuremethylester, welche beide noch Alkalisalze bilden, eine grössere Beständigkeit bei der Verseifung, als bei dem neutralen Methylsalicylamid bzw. Methylsalicylsäureester.

0.9977 g Salicylamid wurden mit 21.9 ccm Normalkalilauge (3 Mol.) 2 Stunden auf 100° erhitzt, und nach dem Abkühlen das unveränderte Amid durch Einleiten von Kohlensäure in Freiheit gesetzt. Der grösste Theil schied sich sofort krystallinisch ab, der Rest wurde ausgeäthert. Zurückgewonnen: 0.8164 g, mithin ca. 82 pCt. der angewandten Menge.

0.9997 g reines Methylsalicylamid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$, wurden mit 13.2 ccm Normalkalilauge (2 Mol. Kali, weil hier kein Alkali durch die Salzbildung in Anspruch genommen wird) und 8.7 ccm Wasser (um denselben Verdünnungsgrad wie im vorigen Versuch zu haben) 2 Stunden auf 100° erhitzt, wobei das Product nach ganz kurzer Zeit in Lösung ging. Die rasch abgekühlte Flüssigkeit wurde dann unter guter Kühlung mit festem Kali versetzt und das alsbald ausfallende unveränderte Amid mit Chloroform ausgeschüttelt. Zurückgewonnen: 0.17 g, mithin nur ca. 17 pCt. der angewandten Menge. Aus der Mutterlauge schied sich beim Ansäuern die gebildete Methylsalicylsäure ab, von der 0.65 g isolirt werden konnten. Bei einem zweiten, ganz ähnlich ausgeführten Versuch betrug die Menge des unveränderten Methylsalicylamids 17.8 pCt. der angewandten Quantität.

Bei den Methylestern der Salicylsäure erfolgt die Verseifung bei 100° zu rasch, weshalb der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wurde.

1.0006 g Salicylsäuremethylester, in 20 ccm Normalkalilauge (3 Mol. Kali) gelöst, blieb 3 $\frac{1}{4}$ Stunden bei 15—18° stehen. Durch Uebersättigen mit Kohlensäure und Ausäthern wurden 0.288 g, mithin 28.8 pCt., unveränderter Ester zurückgewonnen.

Als andererseits 1 g Methylsalicylsäuremethylester, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$, mit 12 ccm Normalkalilauge (2 Mol. Kali) bei 14° geschüttelt wurde,

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 19, 2067.

war schon nach 1 Stunde klare Lösung und völlige Verseifung eingetreten.

Dass auch bei ungenügender Menge von Alkali der Unterschied bestehen bleibt, zeigt folgender Versuch: Von 1 g Methylsalicylsäureester, welcher in einer Mischung von 3 ccm Doppelnormalkalilauge (1 Mol. Kali) und 4 ccm Methylalkohol gelöst und 2 Stunden bei 17—18° aufbewahrt war, wurden 0.192 g, d. i. 19.2 pCt., zurückgewonnen. Dagegen waren von 1 g Salicylsäuremethylester, welcher in 5 ccm Doppelnormalkalilauge (1½ Mol. Kali) und 6.5 ccm Methylalkohol 2 Stunden bei derselben Temperatur gestanden hatte, 0.825 g unverändert.

Ein ähnliches Resultat gab der Vergleich des *p*-Oxybenzoesäuremethylesters und des Anissäuremethylesters. Wegen der geringen Löslichkeit des letzteren in Wasser musste der Versuch mit der methylalkoholischen Lösung ausgeführt werden. Dass hierbei die Verseifung sehr viel langsamer stattfindet, ist leicht begreiflich.

2.0049 g *p*-Oxybenzoesäuremethylester wurden in 25 ccm Methylalkohol gelöst und dazu unter Abkühlen 3.15 ccm Kalilauge (in 1 ccm 0.696 g Kali enthaltend, mithin 3 Mol.) zugegeben und 6½ Stunden bei 18° aufbewahrt, dann mit Kohlensäure übersättigt, mit Wasser stark verdünnt und der unveränderte Ester ausgeäthert. Zurückgewonnen: 1.9572 g, mithin zersetzt 2.4 pCt.

2.0012 g Anissäuremethylester, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$, in 25 ccm Methylalkohol gelöst, dazu unter Abkühlen 1.92 ccm derselben Kalilauge (2 Mol. Kali) und 1.2 ccm Wasser hinzugefügt; die Mischung blieb ebenfalls 6½ Stunden stehen, und der unveränderte Ester wurde auch durch Einleiten von Kohlensäure, Zusatz von Wasser und Ausäthern isolirt. Zurückgewonnen: 1.3284 g, mithin zersetzt 33.6 pCt.

Ferner habe ich den Acetessigester und den neutralen Dimethylacetessigester neben einander geprüft und die Verseifung, welche bei gewöhnlicher Temperatur zu rasch von Statten geht, bei 0° ausgeführt. Eine Lösung von 1 g Acetessigester in 23 ccm Normalkalilauge (3 Mol.), welche bei 0° hergestellt war und auch bei dieser Temperatur gehalten wurde, schied nach 1 Stunde beim Ansäuern noch eine erhebliche Menge unveränderten Esters ab. Als andererseits 1 g Dimethylacetessigester mit 12.7 ccm Normalkalilauge (3 Mol.) bei 0° geschüttelt wurde, war nach 10 Minuten der allergrösste Theil und nach 15 Minuten auch der Rest völlig gelöst, und beim Ansäuern fand keine Abscheidung mehr statt. Demnach scheint auch hier die Verseifung durch die Neutralität wesentlich befördert zu werden.

Schliesslich habe ich Hippursäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, und Benzoylmethylamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, verglichen, obschon sie sich in der Zusammensetzung schon stärker von einander unter-

scheiden, als die vorhergehenden Beispiele. Man hätte eigentlich erwarten sollen, dass der Einfluss des elektronegativen Carboxyls in der Hippursäure die hydrolytische Spaltung befördern würde. In Wirklichkeit aber findet dieselbe langsamer statt. 0.977 g Hippursäure wurden mit 16.7 ccm (3 Mol.) Normalkalilauge 2 Stunden auf 100° erhitzt. Zurückgewonnen: 0.4832 g, also gespalten 50.5 pCt. Die unveränderte Hippursäure war von der gebildeten Benzoesäure durch Auskochen mit Ligroin getrennt worden. Andererseits wurden 0.9949 g Benzoylmethylamid mit 14.8 ccm (2 Mol.) Normalkalilauge und 1.9 ccm Wasser 2 Stunden auf 100° erhitzt. Zurückgewonnen: 0.2608 g, mithin gespalten 73.8 pCt.

Dass endlich bei den Cyaniden die Verhältnisse ähnlich liegen, zeigt der Vergleich von Cyankalium und Acetonitril. Von beiden wurde je 1 g mit der für 1 Mol. KOH berechneten Menge Normalkalilauge 3 Stunden auf 100° erhitzt. Von dem ersteren waren nach der Bestimmung des Ammoniaks nur 14 pCt. zerstört, und die Mutterlauge enthielt eine grosse Quantität von unverändertem Salz. Bei dem Acetonitril waren dagegen mehr als 90 pCt. in Ammoniak und Essigsäure zerlegt, welche beide titrimetrisch bestimmt wurden, und unverändertes Nitril konnte überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden. Allerdings kann man hier den Einwurf machen, dass das Cyankalium vielleicht nicht die Structure der Nitrile, sondern die der Isonitrile besitzen, und dass die letzteren gegen Alkali beständiger seien.

Der Einfluss der Salzbildung beschränkt sich übrigens nicht auf die Wirkung der Alkalien, sondern tritt auch bei den Umsetzungen mit Kaliumhydrosulfid hervor, wie folgender Fall beweist. Während das saure Trichlorpurin sich in einer normalen Lösung von KHS leicht löst, aber bei Zimmertemperatur in 24 Stunden nur Spuren von Halogen verliert, wird das neutrale 7-Methyltrichlorpurin beim mehrstündigen Schütteln mit derselben Flüssigkeit grösstentheils in Thiochlorpurine verwandelt¹⁾.

Der Unterschied von Chloralhydrat und Trichloroessigsäure, von welchen das erstere durch Alkali am leichtesten gespalten wird, gehört vielleicht auch hierhin. Dass man aber in der Verallgemeinerung der Betrachtung nicht zu weit gehen darf, beweist andererseits das Verhalten des Chloracetals, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, welches das Halogen an Alkalien sehr viel schwerer abgibt, als der Chloraldehyd oder die Chloressigsäure.

Immerhin glaube ich, dass sich noch viele Beispiele für die obige Regel finden lassen, und welche praktischen Vortheile man aus der Kenntniss derselben bei präparativen Arbeiten ziehen kann, habe ich bei dem Studium der Puringruppe zur Genüge erfahren.

¹⁾ Diese Berichte 31, 432.

Was speciell die Verseifung der Amide und Ester betrifft, so scheint mir nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial der vorzügliche Einfluss der Salzbildung ein allgemeines Phänomen zu sein. Wenn dem wirklich so ist, so wäre hier für die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit ein neues Princip erkannt, dessen theoretische Erklärung für die Verwandtschaftslehre nicht ohne Interesse ist.

Wie weit dasselbe mit thermischen Verhältnissen zusammenhängt, lässt sich zur Zeit leider nicht übersehen¹⁾.

Lohnender ist die Betrachtung des Phänomens im Lichte der modernen Lösung-theorie, worauf Hr. van 't Hoff mich privatim aufmerksam machte. Bekanntlich nimmt man an, dass bei der Verseifung durch Alkalien die negativ geladenen Hydroxylionen thätig sind.

Bezeichnet man nun bei den oben besprochenen Reactionen die Salze mit Rücksicht auf ihren elektrischen Zustand durch das allgemeine Symbol $\bar{R} \overset{+}{K}$ oder soweit sie ionisirt sind, durch $\bar{R} | \overset{+}{K}$ im Gegensatz zu den neutralen, nicht ionisirbaren Methylverbindungen $R \text{CH}_3$, so wird man zwischen \bar{OH} und \bar{R} eine elektrische Abstossung annehmen dürfen, welche die chemische Wechselwirkung erschweren kann.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. F. Hübner für die Hilfe, welche er mir bei dieser Untersuchung leistete, besten Dank.

¹⁾ Nur für einen der von mir besprochenen Fälle, für die Verseifung der Blausäure und des Acetonitrils, habe ich die vollständigen thermischen Daten gefunden.



Berthelot, Thermochemie II, 633.

Da der Process in alkalischer Lösung stattfindet, so ist im ersten Falle

die Neutralisationswärme $\text{HCN} + \text{KOH} = \dots \dots \dots \overset{\text{Cal.}}{+ 2.96}$ in Abzug zu bringen. Andererseits kann die Neutralisationswärme von Ameisensäure und Essigsäure mit Kali vernachlässigt werden, weil sie gleich gross ist. (Berthelot, Thermochemie II, 198.)

Hier fällt also gegen Erwarten die grössere Wärmetönung 18.04 gegen 12.7 mit der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit zusammen. Aber man darf darauf kein besonderes Gewicht legen, da es zweifelhaft ist, ob die beiden Cyanverbindungen gleiche Structur haben.

Anders scheinen die Verhältnisse bei Paraoxybenzoësäure und Anissäure zu liegen: denn der Unterschied in der Bildungswärme zwischen Anissäure und ihrem Methylester (135.2—124.4) ist erheblich grösser, als zwischen Paraoxybenzoësäure und ihrem Methylester (138.1—134.4). Aber für die völlige Berechnung fehlt die Neutralisationswärme der Anissäure.

553. Ferd. Tiemann: Zur Geschichte des Citrals.

(Eingegangen am 23. December.)

In einer Reihe von Mittheilungen, welche sämmtlich in dieser Zeitschrift zum Abdruck gekommen sind, habe ich mich bemüht, auf Grund der vorliegenden Forschungsergebnisse die chemische Natur des Citrals und der dazu in näherer oder entfernterer Beziehung stehenden Verbindungen der Terpengruppe darzulegen. Diese Substanzen erlangen in wissenschaftlicher und technischer Beziehung eine immer grössere Bedeutung.

Um den Ueberblick über das Gebiet des Citrals und eine Orientirung auf demselben noch weiter zu erleichtern, habe ich im Folgenden die diesbezügliche Literatur zusammengestellt¹⁾.

Natürlich vorkommendes Citral und Citral aus Geraniol.

Der Name Citral tritt zuerst im Handelsbericht der Firma Schimmel & Co. vom October 1888 auf.

Die genannte Firma bespricht Seite 17 dieses Berichtes das Oel der Blätter von *Baccharis citriodora*. Sie sagt darüber: »Der bereits dort (im Aprilbericht des Jahres 1888) als Hauptbestandtheil genannte aldehyd- oder keton-artige Körper wurde etwas näher untersucht. Die Reinigung desselben bietet grosse Schwierigkeiten, da derselbe nicht unzersetzt destillirbar ist (Sdp. 222—227°) und sehr leicht verharzt. Die Analysen stimmen leidlich mit der Formel $C_{10}H_{16}O$. Der Körper ist durch einen intensiven Citronengeruch ausgezeichnet; wir wurden dadurch veranlasst, einige ähnlich riechende Oele auf seine Gegenwart zu untersuchen, und können constatiren, dass sich derselbe ausser im *Baccharis*-Oel auch noch, wenn auch in geringeren Mengen, zu ca. 6—9 pCt., im Citronenöl, in grossen Mengen aber im Lemongrasöl vorfindet. Auch das Seite 44 (des nämlichen Berichtes) erwähnte Oel der Citronellfrucht enthielt ca. 30 pCt. desselben. Wir schlagen für diesen Körper den Namen Citral vor und empfehlen denselben den Herren Chemikern auf das Wärmste zu einer eingehenden Untersuchung.«

Eine Mittheilung von Frank D. Dodge über den Citronellaldehyd aus *Andropogon nardus* (*Amer. Chem. Journ.* 11 (1889) 456), in welcher dieser Forscher sich die Untersuchung der ätherischen Oele aus den verschiedenen *Andropogon*arten vorbehält, veranlasste im März 1890 F. W. Semmler (diese Berichte 23, 1098) die Versuche mitzutheilen, welche er mit Geraniol, aus dem ätherischen Oel von

¹⁾ Der besseren Uebersicht wegen theile ich diesen Bericht in einzelne Capitel ein, bemerke jedoch, dass dieselben, da die Referate chronologisch registrirt sind, nicht immer scharf ihrem Titel entsprechen.

Andropogon Schoenanthus, angestellt hat, und durch welche dieser Alkohol als ungesättigter aliphatischer Alkohol gekennzeichnet wird.

In einer vom 1. October 1890 datirten Mittheilung (diese Berichte 23, 2966 und 2967) zeigt F. W. Semmler, dass Geraniol durch Chromsäuremischung zu einem nach Citronen und Apfelsinen riechenden Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$, dem Geraniumaldehyd oder Geranial, oxydirt wird, und dass dieser Aldehyd nach der üblichen Methode, d. h. durch Darstellung einer krystallisirten Doppelverbindung mit Natriumbisulfit, Abpressen und Auswaschen der Doppelverbindung mit Aether und Zersetzen derselben mit Natriumcarbonat, gereinigt bezw. isolirt werden kann.

In einer vom 2. December 1890 datirten Mittheilung (diese Berichte 23, 3556) zeigt F. W. Semmler, dass der Geraniumaldehyd durch Silberoxyd zu der entsprechenden Säure, der Geraniumsäure, oxydirt wird, und charakterisirt dadurch die durch Oxydation von Geraniol gewonnene Verbindung als wirklichen Aldehyd, sowie das Geraniol als primären Alkohol.

Im Octoberbericht der Firma Schimmel & Co. vom Jahre 1890, Seite 51, führt dieselbe an, dass der Bestandtheil des Citronenöls, für welchen sie den Namen Citral vorgeschlagen hat und welcher sich nach ihren im Jahre 1888 gemachten Angaben in grösster Menge im Lemongrasöl vorfindet, als Träger des Citronenaromas anzusehen ist.

Sie macht über die Eigenschaften dieses Körpers daselbst die folgenden Angaben:

»Das Citral siedet im luftverdünnten Raume bei einem Druck von 16 mm bei 116° und bei gewöhnlichem Luftdruck — wenn es rein ist — ganz unzersetzt bei $228-229^{\circ}$. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0.899 bei 15° . Die chemische Untersuchung dieses interessanten Körpers ist noch nicht ganz abgeschlossen. Wir erwähnen nur, dass das Citral als Aldehyd mit sauren schwefligsauren Alkalien feste Verbindungen eingeht und dass ihm wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommt.«

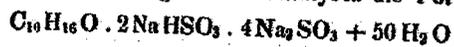
Im Novemberheft des American Chemical Journal vom Jahre 1890, Vol. XII, No. 8, Seite 553, berichtet F. D. Dodge über eine von ihm angestellte Untersuchung der aus indischen Gräsern gewonnenen ätherischen Oele (Indian Grass-Oils) und Seite 557 in Sonderheit über die bei der chemischen Bearbeitung des Lemongrasöls erhaltenen Resultate. Er stellt fest, dass das frisch destillirte Oel zwischen $200-240^{\circ}$ und seine Hauptfraction zwischen $220-225^{\circ}$ unter Atmosphärendruck siedet. Das Lemongrasöl verhält sich, wie Dodge zeigt, eigenartig gegen eine Lösung von Natriumbisulfit. Wenn man eine gesättigte wässrige Lösung von 150 g festem Natriumbisulfit mit 200 g Lemongrasöl schüttelt, so erhält man ein weisses Krystallmagma, das abgepresst und mit Aether gewaschen wird. Wenn man das so

gereinigte, trockne Krystallmagma mit krystallisirter Soda mischt und das Gemenge im Dampfstrom destillirt, so geht der Aldehyd des Lemongrasöls über.

Anders verläuft die Reaction, so sagt Dodge, wenn man nicht einen Ueberschuss von Lemongrasöl, sondern einen Ueberschuss von Natriumbisulfit anwendet. Wenn man 1000 g trocknen Natriumbisulfit in 5 L Wasser löst und 1 L Lemongrasöl zu der noch warmen Lösung fügt, mehrere Minuten kräftig umschüttelt, so erbitzt sich das Reaktionsgemisch beträchtlich; es scheidet sich ein weisser, voluminöser Niederschlag ab, welcher nach 2—3 Stunden in Lösung geht. Ueber der specifisch schwereren, wässrigen Lösung befindet sich eine Schicht, welche die unter diesen Umständen von Natriumbisulfit nicht angegriffenen Bestandtheile des Lemongrasöls enthält. Sie beträgt ca. 300 ccm bei Anwendung von 1 L Lemongrasöl zu dem Versuch. Die wässrige Lösung wird nach 24 Stunden völlig klar. Sie wird mit concentrirter Natronlauge versetzt. Der sich dadurch aus der wässrigen Lösung abscheidende Aldehyd (65—68 pCt. vom Gewicht des angewandten Lemongrasöls) bildet nach dem Filtriren und Trocknen ein gelbes Oel, dessen Farbe bei erneuter Destillation im Dampfstrom aufhellt.

Die Eigenschaften desselben findet Dodge identisch mit den Eigenschaften des Aldehyds, welchen er aus der festen Natriumbisulfitverbindung des Lemongrasölaldehyds mit krystallisirter Soda und durch Destillation im Dampfstrom abgetrennt hat.

Dodge constatirt noch, dass die Auflösung des Lemongrasölaldehyds in überschüssiger Natriumbisulfitlösung sich ohne Zersetzung eindampfen lässt, dass man dabei unter Umständen Krystalle erhält, welchen nach den damit angestellten Analysen die Formel:



zukommt, und dass Salzsäure aus der durch Eindampfen concentrirten Auflösung des Lemongrasölaldehyds in überschüssigem Natriumbisulfit wohl Kochsalz, aber nicht den Aldehyd des Lemongrasöls abscheidet. Durch Zusatz von Baryumchlorid hat Dodge diese Lösung von Natriumsulfat und Natriumsulfit befreit und nach Entfernung des überschüssigen Baryumchlorids mittels Natriumcarbonats eine Lösung erhalten, welche, wie die ursprüngliche, durch Eindampfen sich concentriren liess und den Lemongrasölaldehyd noch enthielt.

Nach Dodge siedet der Lemongrasölaldehyd, welcher von ihm durch Zersetzung sowohl der schwer löslichen Natriumbisulfitdoppelverbindung mit Natriumcarbonat, als auch der wässrigen Auflösung dieses Aldehyds in überschüssigem festem Natriumbisulfit mit Natronlauge erhalten worden ist, unter allmählicher Zersetzung um 225° und dreht im 1 cm-Rohr die Ebene des polarisirten Lichtstrahles um 1° 30" nach rechts.

Dodge glaubt indessen, dass die reine Verbindung optisch-inactiv ist. Der genaunte Forscher stellt sodann noch fest, dass der betr. Aldehyd unter der Einwirkung verschiedener wasserentziehender Agentien, z. B. Phosphorsäureanhydrid, und noch leichter durch concentrirte Salzsäure in Cymol übergeht.

Dodge ist der Ansicht, dass die durch Natriumbisulfit nicht angegriffenen Bestandtheile des Lemongrasöls ein Terpen und vielleicht auch Cymol enthalten.

In der Sitzung der Deutsch. chem. Ges. vom 12. Januar 1891 (Ber. 24. 201) theilt F. W. Semmler mit, dass das reine Geranial unter Atmosphärendruck bei 224—228°, unter 12 mm Druck bei 110—112° siedet, bei 15° ein Volumgewicht von 0.8972 hat und identisch mit dem im Lemongrasöl, Citronenöl u. s. w. natürlich vorkommenden, von Schimmel & Co. in den Handel gebrachten Citral ist, welches nach den von Schimmel & Co. gemachten Angaben unter Luftdruck bei 228—229° und unter 16 mm Druck bei 116° siedet und bei 15° ein Volumgewicht von 0.899 hat. (Dodge hat, wie oben angeführt, den Siedepunkt des Lemongrasölaldehyds unter Atmosphärendruck um 225° beobachtet.) F. W. Semmler constatirt die Identität von Geranial und Citral ausserdem durch Oxydation von Citral zu Geraniumsäure, macht auf die optische Inactivität des Citrals aufmerksam und stellt fest, dass Geranial (Citral) bei dem Erhitzen mit Kaliumhydrosulfat glatt in Cymol übergeht.

Seit Januar 1891 ist also bekannt, dass der Aldehyd des primären, ungeättigten, aliphatischen Alkohols Geraniol identisch mit dem von den Chemikern der Firma Schimmel & Co. schon im Jahre 1888 in mehreren ätherischen Oelen und besonders im Lemongrasöl beobachteten Citral ist. Der Aldehyd des primären Alkohols Geraniol hat den schon im Jahre 1888 von Schimmel & Co. vorgeschlagenen Namen Citral behalten, und die späteren Bezeichnungen dieser Verbindung: Geraniinaldehyd oder Geranial (Semmler) und Citriodoraledehyd (Dodge) haben diesen Namen nicht zu verdrängen vermocht. Der Name Citral hat den späteren Bezeichnungen des nämlichen Körpers gegenüber die Priorität, und es liegt daher kein Grund vor, ihn durch einen anderen empirischen Namen zu ersetzen. Seit den angeführten Veröffentlichungen von F. W. Semmler, Schimmel & Co. sowie von F. D. Dodge, also seit dem Jahre 1891, ist es bekannt, dass man die gewöhnliche Methode zur Reindarstellung der Aldehyde (Umwandlung in eine schwerlösliche krystallisirte Doppelverbindung mit Natriumbisulfit) auch auf Citral anwenden kann, und Dodge hat gleichzeitig eine zweite, zu demselben Ziele führende Reinigungsmethode des Citrals kennen gelehrt, welche auf der Abscheidung dieses Aldehyds aus seiner Auflösung in überschüssiger, mit festem Salz hergestellter Bisulfitlösung durch Natroulauge beruht.

In dem am 27. November 1893 zur Ausgabe gelangten Hefte dieser Berichte (Bd. 26, 2675) veröffentlichen F. Tiemann und Paul Krüger die durch alkalische Agentien zu bewirkende Condensation von Citral und Aceton zu dem ungesättigten aliphatischen Keton, Pseudojonon, und den unter der Einwirkung von Säuren erfolgenden Uebergang des Pseudojonons in das ungesättigte cyclische Keton Jonon.

In demselben Hefte dieser Berichte (Bd. 26, 2708) erörtern F. Tiemann und F. W. Semmler von Neuem die Eigenschaften des Citrals, welches sie aus der krystallisirten, aus Citronenöl und Lemongrasöl hergestellten Natriumbisulfitverbindung abgeschieden haben. Die physikalischen Eigenschaften des aus Citronen- und Lemongras-Öl gewonnenen Citrals werden für Präparate verschiedener Herstellung in der betreffenden Mittheilung von Tiemann und Semmler, wie folgt, angegeben:

	Präparate.		
	a	b	c
Siedepunkt	110–112°	117–119°	120–122°
	unter 12 mm Druck	unter 21 mm Druck	unter 23 mm Druck.
Volumgewicht		0.8972	0.8844
		bei 15°	bei 22°
Brechungsindex n_D		1.4931	1.4886.

Diese Eigenschaften stimmen mit den früher für das Citral angegebenen Eigenschaften überein.

Die genannten Autoren berichten ferner, dass die krystallisirte Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals unter Bildung einer durch die Hydrate und Carbonate der Alkalimetalle nicht mehr spaltbaren Sulfonsäure unter Erwärmen in Lösung geht, wenn man sie einige Zeit mit der Flüssigkeit, aus welcher sie sich abgeschieden hat, bei nicht allzu niedriger Temperatur in Berührung lässt. Tiemann und Semmler haben die betreffende Sulfonsäure nicht weiter untersucht, machen aber darauf aufmerksam, dass andere ungesättigte Aldehyde und Ketone unter den nämlichen Bedingungen Sulfonsäuren von analogem Verhalten liefern. Die von Dodge angegebene Reinigungsmethode des Citrals, Auflösen der krystallisirten Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals in einer Auflösung von festem Natriumbisulfit in Wasser und Abscheiden des Citrals mit Natronlauge, ist von Tiemann und Semmler nicht geprüft worden; sie wird in der bezüglichen Mittheilung überhaupt nicht erwähnt. Tiemann und Semmler constatiren aber von Neuem, dass Geraniol bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citral liefert und stellen fest, dass Citral zu Geraniol reducirt werden kann. Sie beschreiben das Anilid, Phenylhydrizon und Oxim des Citrals, sowie das aus letzterem in bekannter Weise erzeugte Nitril der Geraniumsäure. Sie weisen

darauf hin, dass durch Verseifen des letzteren Geraniumsäure am bequemsten dargestellt werden kann. Sie machen aber auch darauf aufmerksam, dass dabei als Nebenproduct das bei 173° siedende Methylheptonon und das entsprechende Methylheptenol entstehen und weisen nach, dass dieses Methylheptonon zu den ersten Abbauprodukten des Citrals und der anderen Glieder der Citralreihe gehört.

F. W. Semmler hat im Jahre 1891 (diese Berichte 24, 207) den alkoholischen Hauptbestandtheil des Linalöls Linalool genannt und ebendasselbe (diese Berichte 24, 206) den alkoholischen Hauptbestandtheil des Corianderöls als Coriandrol bezeichnet.

Citral aus Linalool.

In den Comptes rendus vom 21. März 1892, T. 114, 674, berichtet Ph. Barbier über Licareol, den alkoholischen Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles von Licari Kanali, welcher sich später als identisch mit Linalool erwiesen hat, und giebt an, dass dieser Alkohol durch Chromsäuregemisch zu einem Körper von der Formel $C_{10}H_{16}O$ oxydirt werde, welcher sich nicht mit Natriumbisulfit verbinde.

In der Sitzung der Deutsch. chem. Ges. vom 28. März 1892 stellen F. W. Semmler und F. Tiemann (diese Berichte 25, 1180) fest, dass Linalool, Linaloylacetat und Limonen die Hauptbestandtheile des Bergamottöles sind, dass ein Alkohol von der Formel $C_{10}H_{16}O$ und sein Acetat, welche von dem Linalool und Linaloylacetat nur im Geruch abweichen, im Petitgrainöl und Lavendelöl vorkommen, und dass die im Bergamottöl, Petitgrainöl, Lavendelöl und anderen ätherischen Oelen vorhandenen, bezw. durch Verseifen ihrer Ester darstellbaren Alkohole von der Formel $C_{10}H_{16}O$ bei der Oxydation Körper von der Formel $C_{10}H_{14}O$ liefern, welche nach Geranial (Citral) riechen und sich von diesem Aldehyd nicht haben unterscheiden lassen.

Kurze Zeit nachher, im April 1892, veröffentlichten J. Bertram und H. Walbaum (Journ. f. prakt. Chem. N. F. 45, 590) die Ergebnisse ihrer gleichzeitig mit Bergamottöl und Lavendelöl angestellten Versuche. Die genannten Forscher sind im Allgemeinen zu denselben Ergebnissen wie Semmler und Tiemann gelangt; sie sprechen die in diesen Oelen vorhandenen Alkohole von der Formel $C_{10}H_{16}O$ als Linalool an und constatiren, dass bei der Oxydation von Linalool verschiedener Herkunft immer Citral entsteht.

In den Comptes rendus vom 24. April 1893, T. 116, p. 883, kommt Ph. Barbier auf die durch Oxydation von Licareol (Linalool) erhaltene Verbindung von der Formel $C_{10}H_{16}O$ zurück, welche er als Licareal bezeichnet und als Aldehyd durch Umwandlung in ein Oxim, Ueberführung des Oxims in ein Nitril und Verseifen des letz-

teren zu einer Säure charakterisirt. Die physikalischen Eigenschaften des Licareals giebt Barbier wie folgt an:

Siedepunkt 118—120°	224—226°
unter 20 mm Druck	unter Atmosphärendruck
Volumgewicht 0.9119.	

Der von Barbier beschriebene Aldehyd ist thatsächlich Citral. Die Identität des Licareals und Citrals hat Barbier nicht erkannt. Er zieht aus seinen oben angeführten Beobachtungen den Schluss, dass Licareol ein primärer Alkohol sei. Dieser Schluss hat sich später als irrig erwiesen.

In den Comptes rendus vom 23. Mai 1893, T. 116, p. 1200, führt Ph. Barbier aus, dass Licareol unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 150° in den Essigsäureester eines isomeren Alkohols, den er Licarhodol nennt, übergeht, und dass Licarhodol bei der Oxydation denselben Aldehyd Licareal wie Licareol liefert.

In den Comptes rendus vom 12. Juni 1893, T. 116, p. 1459, constatirt Ph. Barbier, dass Coriandrol, der alkoholische Hauptbestandtheil des Corianderöls, und Licareol zwei verschiedene Configurationen ein und desselben Alkohols von der Formel $C_{10}H_{18}O$ darstellen, dass in dem optisch links drehenden Licareol die *l*-Configuration und in dem optisch rechts drehenden Coriandrol die *d*-Configuration dieses Alkohols vorliege, und dass Licareol wie Coriandrol bei der Oxydation ein und denselben Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$ liefern.

In der bereits citirten Abhandlung von Tiemann und Semmler vom November 1893 (diese Berichte 26, 2711) weisen diese Autoren mit aller Entschiedenheit auf die Identität von Licareol und Linalool hin, woraus sich unmittelbar die Auffassung des Coriandrols als *d*-Linalool ergibt. Tiemann und Semmler zeigen ebendasselbst, dass auch der optisch-active alkoholische Hauptbestandtheil des Neroliöls in seinen Eigenschaften mit Linalool nahezu übereinstimmt und betonen, dass Linalool und die vorläufig durch besondere Namen davon unterschiedenen Alkohole Aurantiol, Lavendol, Coriandrol, Nerolol, welche, abgesehen von geringen, wahrscheinlich durch noch nicht aufgefundenen Beimengungen bedingten Verschiedenheiten im Geruch, dieselben Eigenschaften wie Linalool zeigen, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch sämmtlich Citral liefern. Sie machen insbesondere darauf aufmerksam, dass Citraloxim und Geraniumsäurenitril bereits vor ihnen von Barbier, wie oben angegeben, aus dem durch Oxydation von Licareol erhaltenen Citral dargestellt worden sind.

Linalool ist später [F. Tiemann und F. W. Semmler (diese Berichte 1895, 28, 2131)] als ein tertiärer Alkohol gekennzeichnet worden. Auch ist der Nachweis geführt, dass die Bildung von Citral

bei der Oxydation des Linalools mit Chromsäuregemisch auf der vorherigen Umlagerung des tertiären Alkohols Linalool in den primären Alkohol Geraniol beruht. Da es sich in dieser Mittheilung nicht um die Geschichte des Linalools, sondern um die Geschichte des Citrals handelt, verweise ich auf eine vor einigen Monaten (diese Berichte 1898, 31, 832) von mir veröffentlichte Mittheilung, in welcher die chemische Constitution von Linalool und die Umwandlung desselben in Geraniol vor seiner Oxydation zu Citral nochmals eingehend erörtert ist.

Ich unterlasse indessen nicht, darauf aufmerksam zu machen, dass G. Bouchardat (Compt. rend. 116, 1253) schon im Mai 1893 das Licareol Barbier's mit Linalool identificirt und den durch Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid, sowie Verseifen des entstandenen Essigsäureesters erhaltenen, von Barbier als Licarhodol bezeichneten Alkohol als Geraniol erkannt hat. Dieser Befund ist im November des Jahres 1893 von Tiemann und Semmler (diese Berichte 26, 2714) auf Grund eigener Versuche ausdrücklich bestätigt worden.

Im Jahre 1894 berichtet A. Reychler (Bull. soc. chim. (3) 11, 407), dass der aus dem Ylangöl dargestellte Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$ bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citral giebt. Auch der obige aus Ylangöl dargestellte Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$ ist Linalool und die von Reychler beobachtete Umwandlung desselben in Citral daher ohne Weiteres klar. Ich schliesse damit den Bericht über das aus Linalool verschiedenen Ursprunges dargestellte Citral ab.

Beziehungen des Citrals zu den Alkoholen des Rosenöls und der Pelargoniumöle.

Tiemann und Semmler haben (diese Berichte 26, 2714) im November 1893 nachgewiesen, dass der von C. U. Eckart aus einem Alkohol des Rosenöls dargestellte, von dem genannten Autor als Rhodinal bezeichnete Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{18}O$ identisch mit Citral ist; sie heben (diese Berichte 26, 2715) hervor, dass dementsprechend die Rhodinalsäure Eckart's als Geraniumsäure anzusprechen ist. Das von Eckart erhaltene Citral (Rhodinal) entsteht aus Geraniol, welches einen Bestandtheil des Rosenöls bildet. Es liegt kein Grund vor, an dieser Stelle auf die Zusammensetzung des Rosenöls einzugehen; die bezügliche Literatur ist in einer Anmerkung zu einer vor einigen Monaten von mir veröffentlichten Abhandlung (diese Berichte 31, 830) zusammengestellt.

In der zweiten Hälfte des Jahres 1893 berichtet Ph. Barbier (Compt. rend. 117, 120) über eine von ihm ausgeführte Untersuchung des Geraniols. Er hält diesen Alkohol für verschieden von

dem Licarhodol, welches er durch Erhitzen von Licareol (Linalool) mit Essigsäureanhydrid auf 140° dargestellt hat.

Bertram und Gildemeister haben im Jahre 1894 (Journ. f. prakt. Chem., N. F. 49, 192) von Neuem nachgewiesen, dass diese Ansicht nicht zutrifft, und dass beim Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid auf 140° der Essigsäureester des Geraniols entsteht.

In den Comptes rendus 117, 177 spricht, nach Eckart's Vorgang, Barbier den nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzten Alkohol des Rosenöls, Rhodinol, als verschieden von Geraniol an. Bertram und Gildemeister (l. c.) charakterisiren dagegen diesen Alkohol als Geraniol. (Siehe auch die auf die Zusammensetzung des Rosenöls bezügliche Literaturzusammenstellung, diese Berichte 31, 330.)

In den Comptes rendus 117, 1092 glaubt Barbier den Nachweis erbracht zu haben, dass der aus dem Pelargoniumöl zu isolirende Alkohol mit dem Rhodinol des Rosenöls identisch ist. Später hat sich ergeben, dass Rosenöl wie Pelargoniumöl ausser Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, Citronellol, $C_{10}H_{20}O$, enthalten. Die diesbezügliche Literatur ist in einer Mittheilung von F. Tiemann und R. Schmidt (diese Berichte 29, 919) zusammengestellt. Barbier erwähnt in der soeben citirten Arbeit auch den durch Oxydation des Rhodinols erhaltenen Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$. Dieser Aldehyd ist, wie berichtet wurde, schon im Jahre 1893 von Tiemann und Semmler als identisch mit Citral erkannt worden.

Bestandtheile des Lemongrasöls.

In den Comptes rendus vom 30. April 1894 [T. 118, p. 983] weisen Ph. Barbier und L. Bouveault nach, dass die unter 12 mm Druck bei $65-75^{\circ}$ übergehenden Antheile des Lemongrasöls grosse Mengen von dem unter Atmosphärendruck bei $170-175^{\circ}$ siedenden Methylheptenon enthalten. Sie heben hervor, dass das natürlich vorkommende Methylheptenon zwar grosse Aehnlichkeit mit dem von O. Wallach aus Cineolsäureanhydrid und von Tiemann und Semmler durch Oxydation von Geraniol und Citral erhaltenen Methylheptenon habe, halten das natürliche Methylheptenon aber mit dem auf den angegebenen Wegen künstlich dargestellten Methylheptenon nicht für völlig identisch.

In den Comptes rendus vom 7. Mai 1894 [T. 118, 1050] geben Barbier und Bouveault an, bei der mit Chromsäuregemisch, also in saurer Lösung, ausgeführten Oxydation des Citrals (Citriodoraldhyds), abgesehen von Säuren der niederen Kohlenstoffreihe, als Producte Aceton, Terebinsäure und Methylheptenoncarbonsäure erhalten zu haben. Die letztere konnte nur in Form eines Salzes analysirt werden und ist bislang in keine bekannte chemische Verbindung übergeführt worden. Ihre Constitution ist also noch un-

bekannt. Diese Verbindungen sind für die Erkenntniss der Constitution des Citrals nicht von wesentlicher Bedeutung, weil sie Abbauproducte nicht des Citrals, sondern der daraus in saurer Lösung entstandenen cyclischen Derivate sind.

In den Comptes rendus vom 24. Mai 1894 [T. 118, p. 1154] ist eine Mittheilung von Barbier und Bouveault abgedruckt, welche von dem aus dem ätherischen Oel von Andropogon Schoenanthus dargestellten Geraniol handelt. Sie bestätigen den zuerst von F. W. Semmler (l. c.) geführten Nachweis, dass der durch Oxydation dieses Alkohols erhaltene Aldehyd identisch mit dem Citral (Citriodor-aldehyd) des Lemongrasöls ist und stellen Seite 1156 fest, dass auch das bei der Oxydation des Geraniols gleichzeitig entstehende Methylheptanon genau dieselben Eigenschaften wie das Wallach'sche Methylheptanon hat.

Obschon Bertram und Gildemeister (Journ. f. prakt. Chem., N. F. 49, 185) im Pelargoniumöl Geraniol durch Umwandlung desselben in die krystallisirte Chlorcalciumverbindung sicher nachgewiesen haben, halten Barbier und Bouveault den Alkohol des Pelargoniumöls — der, wie bereits angegeben, später als ein Gemenge von Geraniol und Citronellol erkannt worden ist — für völlig verschieden vom Geraniol.

Da die Pflanze Andropogon Schoenanthus zur Klasse der Gramineen und nicht der Geraniaceen gehört, schlagen sie vor, den von seinem Entdecker Jacobsen Geraniol genannten Alkohol hinfort als Lemonol und dementsprechend den Aldehyd Citral (Citriodor-aldehyd) in Zukunft als Lemonal zu bezeichnen.

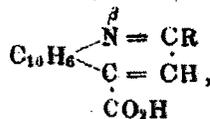
Diese Namen haben sich nicht einzubürgern vermocht; vielmehr ist den Vorschlägen der Entdecker gemäss der Alkohol des ätherischen Oeles von Andropogon Schoenanthus nach wie vor Geraniol und der Aldehyd des Lemongrasöls nach wie vor Citral genannt worden.

In den Comptes rendus vom 28. Mai 1894 [T. 118, 1208] besprechen Ph. Barbier und L. Bouveault die Oxydationsproducte des *l*-Linalools (Licareols). Sie stellen fest, dass sich darunter ein Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$ und das natürlich vorkommende, unter Atmosphärendruck bei 170° siedende Methylheptanon befinden. Sie halten den Aldehyd, welchen sie nicht in reinem Zustande, sondern nur gemischt mit unverändertem Linalool erhalten haben, für verschieden von Citral (Citriodor-aldehyd), weil aus Citral und *p*-Amidophenol von ihnen eine bei 116° , und aus dem unreinen, durch Oxydation von Linalool (Licareol) gewonnenen Aldehyd eine bei 123.5° schmelzende Verbindung erhalten wurde.

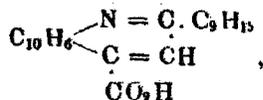
Der durch Oxydation von Linalool entstehende Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$ ist, wie bereits dargelegt wurde, von anderen Forschern als Citral gekennzeichnet worden.

Döbner's Citralprobe.

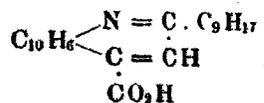
In einer im Januar 1894 (diese Berichte 27, 352) abgedruckten Mittheilung berichtet O. Döbner über eine neue Reaction zur Erkennung der Aldehyde, welche auf der Wechselwirkung zwischen einem Aldehyd (R.CHO), Brenztraubensäure und β -Naphthylamin unter Bildung von Alkyl- β -naphtocinchoninsäuren von der allgemeinen Formel:



beruht. Döbner constatirt insbesondere, dass Citral eine bei 197° schmelzende Citryl- β -naphtocinchoninsäure von der Formel:



und Citronellal eine bei 225° schmelzende Citronellyl- β -naphtocinchoninsäure von der Formel:



liefern.

Im Monat Juli desselben Jahres (diese Berichte 27, 2024) kommt O. Döbner auf diese Reaction zurück und führt die bereits in der ersten Mittheilung enthaltene Angabe weiter aus, dass man mit Hilfe der von ihm aufgefundenen Probe in ätherischen Oelen, z. B. dem Citronenöl, Citronellal neben Citral nachweisen kann.

In den Berichten der Firma Schimmel & Co. vom October 1894, Seite 35, wird constatirt, dass man sich der Döbner'schen Reaction bedienen kann, um das Citral mit Leichtigkeit und Sicherheit zu erkennen, und dass sowohl die natürlich vorkommenden Aldehyde des Citronenöls und Lemongrasöls, als auch die durch Oxydation des Linalools (Licareols) und des Geraniols (Lemonols, Rhodiols u. s. f.) gewonnenen Citrale sämtlich mit grösster Leichtigkeit und in vortrefflicher Ausbeute die charakteristische Citryl- β -naphtocinchoninsäure vom Schmp. 197—198° ergeben haben. Da auch die physikalischen Constanten und die chemischen Reactionen (Uebergang in Cymol, Bildung der Oxime, deren Siedepunkte u. s. f.) sämtlicher Citrale die vollste Uebereinstimmung zeigen, so sei an der Identität dieser Verbindungen nicht zu zweifeln.

In den Berichten der Firma Schimmel & Co. vom October 1894, Seite 32, wird ferner festgestellt, dass das im Lemongrasöl natürlich vorkommende Methylheptenon identisch mit dem von O. Wallach aus Cineolsäureanhydrid sowie von Tiemann und Semmler durch Abbau von Geraniol, Linalool und Citral erhaltenen Methylheptenon ist und sich im Gegensatz zu einer Comptes rendus 118, 983 gemachten Angabe von Barbier und Bouveault durch Erhitzen mit Chlorzink leicht in Hydro-*m*-xylol umwandeln lässt.

Die Identität des natürlichen und des durch Oxydation von Geraniol entstehenden Methylheptenons ist übrigens, wie schon angeführt wurde (Compt. rend. 118, 1156) im Mai 1894 auch von Barbier und Bouveault betont worden. Auffallender Weise kommen Barbier und Bouveault trotzdem im Jahre 1895 (Compt. rend. T. 121, 170) nochmals darauf zurück, dass das natürliche Methylheptenon sich durch Chlorzink nicht in Dihydro-*m*-xylol umwandeln lasse. Diese Behauptung wird von den Chemikern der Firma Schimmel & Co. in dem soeben citirten Bericht als unrichtig nachgewiesen.

In demselben Bericht von Schimmel & Co., Seite 32, ist endlich nachgewiesen, dass Lemongrasöl Geraniol und ausserdem einen bei 198–200° siedenden Alkohol, wahrscheinlich Linalool, enthält.

Constitution des Citrals.

In der Sitzung vom 29. Juli 1895 (diese Berichte 28, 2126) berichten Tiemann und Semmler über den von ihnen erbrachten analytischen Nachweis der chemischen Constitution des natürlichen Methylheptenons, des Geraniols und Linalools, woraus sich unmittelbar die chemische Constitution auch des Citrals und der Geraniumsäure ergibt. Die Verff. heben zunächst hervor, dass das Vorkommen des von O. Wallach zuerst aus Cineolsäureanhydrid dargestellten, bei 171–172° siedenden Methylheptenons in den ätherischen Oelen, welche Glieder der Citralreihe: Geraniol, Linalool, Citral, enthalten, den Fabrikanten dieser ätherischen Oele seit längerer Zeit bekannt gewesen ist, dass aber in der chemischen Literatur zuerst Barbier und Bouveault (Compt. rend. 118, 983 und 121, 168) auf das natürliche Vorkommen dieses Methylheptenons im Lemongrasöl und Linalool aufmerksam gemacht haben. Tiemann und Semmler haben schon in einer früheren Mittheilung (diese Berichte 26, 2722) dargelegt, dass dieses Methylheptenon ein erstes Abbauprodukt von Geraniol, Linalool, Citral- und Geranium-Säure ist, woraus folgt, dass alle diese Körper den zweiwerthigen Methylheptenonrest $C_6H_{11}C$:



enthalten. Tiemann und Semmler machen von Neuem auf die Reactionen aufmerksam, durch welche die Identität der Methylhep-

frühe verschiedenen Ursprungs festgestellt werden kann. Sie weisen auch darauf hin, dass die Aboxydation der ungesättigten organischen Verbindungen unter Mitwirkung des Wassers geschieht, indem eine doppelte Bindung entweder durch Anlagerung zunächst nur der Elemente des Wassers oder durch alsbaldige Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen gelöst wird, und dass die weitere Oxydation immer an dem hydroxylirten Kohlenstoffatom, bezw. den hydroxylirten beiden Kohlenstoffatomen erfolgt (F. Tiemann, diese Berichte 11, 665 und G. Wagner, diese Berichte 23, 2307 u. s. f.). Sie betonen den in saurer Lösung leicht erfolgenden Uebergang der aliphatischen Terpene in cyclische Derivate und heben hervor, dass demgemäss die in saurer Lösung erhaltenen Oxydationsproducte nicht nur von den ursprünglich vorhandenen aliphatischen Terpenen, sondern ebensowohl von den aus diesen erst entstandenen cyclischen Gebilden herrühren und daher über die Constitution der aliphatischen Terpene keinen zuverlässigen Aufschluss geben. Sie zeigen, dass dieser Uebelstand vermieden wird und ein normaler Abbau eintritt, wenn man die aliphatischen Terpene entweder nur mit Kaliumpermanganat abbaut, oder aber mit diesem Mittel behufs Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen an die beiden Kohlenstoffatome je einer Aethylenbindung voroxydirt und den Abbau sodann mit Chromsäure und Schwefelsäure unter sorgfältiger Vermeidung von einem Ueberschuss an letzterer zu Ende führt. Sie weisen nach, dass das natürliche Methylheptenon unter diesen Bedingungen nahezu glatt in Aceton und Lävulinsäure zerfällt und daher nach der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ zusammengesetzt ist. Diese Constitution des natürlichen Methylheptenons folgt auch aus der von Tiemann und Krüger (diese Berichte 28, 2115) ausgeführten Untersuchung der auf synthetischem Wege erhaltenen, theoretisch möglichen Isomeren des natürlichen Methylheptenons und ist endlich durch die einerseits von Barbier und Bouveault (Compt. rend. 122 (1896), 1423) und andererseits von A. Verley (Bull. soc. chim. 17 (1897), 191) auf verschiedenen Wegen bewirkten Synthesen des natürlichen Methylheptenons bestätigt worden. Da bei dem Abbau von Geraniol, Linalool, Citral und Geraniumsäure immer zunächst Methylheptenon entsteht und diese Verbindungen demgemäss sämtlich den Methylheptenonrest $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}$

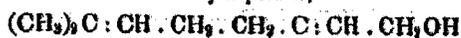
CH_3

enthalten, was A. Verley (Bull. soc. chim. 17 (1897), 175) durch die mittels Natriumcarbonatlösung bewirkte Zerlegung des Citrals in Methylheptenon und Acetaldehyd für Citral nochmals besonders nachgewiesen hat, da ferner Geraniol als der dem Aldehyd Citral und der Säure Geraniumsäure entsprechende primäre Alkohol nachgewiesen und Linalool durch seine physikalischen Eigenschaften als ein tertiärer Alkohol und durch seine optische Activität als eine Verbindung mit

einem asymmetrischen Kohlenstoffatom gekennzeichnet ist, so folgt, dass den genannten Verbindungen nur die nachstehenden Formeln:

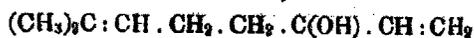


Methylheptanon,



CH_3

Geraniol,



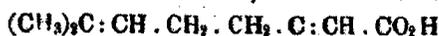
CH_3

Linalool,



CH_3

Citral,



CH_3

Geraniumsäure,

zukommen können.

Mit dieser Auffassung des Linalools steht die von Tiemann und Schmidt (diese Berichte 29, 691) bewirkte Synthese des Homolinalools. $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, aus

CH_3

Methylheptanon, Zink und Jodallyl, der bekannte, in dieser Mittheilung wiederholt erwähnte Uebergang von Linalool in Geraniol und die Rückwärtsumwandlung von Geraniol in Linalool (Tiemann, diese Berichte 31, 832, und Berichte von Schimmel & Co. vom April 1898) vollkommen im Einklang. Alle Einwände, welche Barbier im Laufe der letzten fünf Jahre gegen die Umwandlung von Linalool in Geraniol erhoben hat, indem er dabei die Bildung eines eigenartigen, optisch-activen. Licarhodol genannten Alkohols annimmt, sind durch K. Stephan (Journ. für prakt. Chem. 58 (1898), 109) endgültig widerlegt worden, welcher den bemerkenswerthen Nachweis geführt hat, dass bei der durch Säuren bewirkten Umwandlung von Linalool in Geraniol als Nebenproduct in nicht unbeträchtlicher Menge optisch-actives Terpeneol entsteht, wodurch die Einwirkung des Barbier'schen sogenannten Licarhodols auf den polarisirten Lichtstrahl eine einfache Erklärung gefunden hat. Die von Barbier und Léser (Bull. soc. chim. 17, 590—596) erhaltenen Abbauproducte des Licarhodols: Methylheptenoncarbonsäure und Terebinsäure, sind als Oxydationsproducte des Terpeneols leicht erklärlich.

Die obige Auffassung von der Constitution des Citrals und der Geraniumsäure ist durch die von Barbier und Bouveault (Compt. rend. 122 (1896), 393) bewirkte und von Tiemann (diese Berichte 31 (1898), 825) controllirte Synthese der Geraniumsäure aus

Methylheptenon, Zink und Jod- bzw. Brom-Essigester, sowie die von Tiemann (diese Berichte 31 (1898), 827) ausgeführte Umwandlung von Geraniumsäure in Citral endgültig als zutreffend nachgewiesen worden. Dass Citral zu Geraniol reducirt werden kann, ist in dieser Mittheilung bereits betont worden.

Semicarbazone des Citrals.

Ueber die Einwirkung von Semicarbazid auf Citral berichtet im Juli 1895 O. Wallach (diese Berichte 28, 1955), dass er dabei zwei, durch ihre Löslichkeitsverhältnisse sich wenig unterscheidende und daher schlecht zu trennende, isomere Semicarbazone erhalten habe, von welchen das eine in Nadelchen krystallisirt, die nicht ganz scharf bei 150° schmelzen, während das andere in Form bei etwa 160° schmelzender Schüppchen aufträte, und zwar erhalte man beide Modificationen, sei es, dass man vom Citral aus Geraniol oder vom natürlich vorkommenden Citral ausgehe.

O. Wallach macht darauf aufmerksam, dass die Bildung mehrerer isomerer Semicarbazone aus Aldehyden und Ketonen des Oeften eintrete und führt in der soeben citirten Mittheilung als Beispiele dafür zumal die α - und β -Semicarbazone des Isothujons sowie des Carvenons an.

Wallach erörtert die Möglichkeit einer Structurisomerie der aus ein- und demselben Aldehyd oder Keton entstehenden isomeren Semicarbazone, welche auf einer verschiedenen Verkuppelung des Aldehydrestes RCH : oder des Ketonrestes $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix} > \text{C}$: mit dem Rest des Semicarbazids, CON_2H_3 , beruhen kann. Die Thatsache, dass isomere Semicarbazone sich nur in bestimmten Fällen bilden, scheint O. Wallach mehr für das Vorhandensein einer rein physikalischen Isomerie zu sprechen.

Tiemann und Semmler heben in demselben Hefte der Berichte (diese Berichte 28 (1895), 2183) hervor, dass die Semicarbazone des Citrals durchaus ungeeignet zur Charakterisirung dieses Aldehyds sind, weil sie nach dem Umkrystallisiren unter wenig verschiedenen Bedingungen Schmelzpunkte zeigen, welche innerhalb weiter Grenzen schwanken. Sie erwähnen noch, dass sie ein bei 130 - 135° schmelzendes Präparat mit richtigen Zahlen analysirt haben.

In den Comptes rendus vom 30. December 1895 (121, 1159) erörtern auch Barbier und Bouveault die Semicarbazone des aus Lemongrasöl bereiteten Citrals. Sie haben dieses Citral durch eine sehr sorgfältig geleitete, fractionirte Destillation in eine unter 10 mm bei 107-110°, and eine unter demselben Druck bei 110 bis 112° siedende Fraction zerlegt, von welcher die erste kaum ein Fünftel der zweiten ausmacht. Sie haben aus beiden Fractionen drei,

nach ihrer Ansicht von drei verschiedenen Aldehyden abstammende, isomere Semicarbazone erhalten, von denen das eine, bei 135° schmelzende sich in weissen Nadeln aus der auf 50° abgekühlten alkoholischen Lösung des Reactionsproductes absetzte und als Hauptproduct aus der unter 10 mm Druck bei 110—112° siedenden Fraction des Citrals erhalten werden soll, während aus derselben Fraction durch methodisches Umkrystallisiren noch ein in Nadeln krystallisirendes, bei 160°, und ein in Blättchen krystallisirendes, bei 171° schmelzendes Semicarbazon zu isoliren sein sollen. Das letztere ist durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol unter stetem Auswaschen mit Aether leichter aus der etwas niedriger, unter 10 mm Druck bei 107—110° siedenden Fraction des Citrals zu isoliren, welche indessen ebenfalls die niedriger schmelzenden Modificationen des Citralsemicarbazons enthält. Barbier und Bouveault haben das bei 171° schmelzende Semicarbazon durch 15-procentige Schwefelsäure in der Siedehitze zerlegt, dabei neben viel Cymol ein Citral erhalten, welches bei der Wechselwirkung mit Semicarbazid das bei 135° schmelzende Semicarbazon liefert. Dieses letztere entsteht nach Barbier und Bouveault, wie schon bemerkt wurde, immer als Hauptproduct, wenn man die Hauptfraction des aus Lemongrasöl abgeschiedenen Citrals mit Semicarbazid reagiren lässt. Die Verfasser haben auch aus dem bei 135° schmelzenden Semicarbazon auf obige Weise Citral regenerirt und constatirt, dass dieses wiederum das Semicarbazon vom Schmp. 135° liefert.

Aus dem Umstand, dass das bei 171° schmelzende Semicarbazon bei der Zersetzung mittels Schwefelsäure einen Aldehyd ergibt, der bei nochmaliger Behandlung mit Semicarbazid das bei 135° schmelzende Semicarbazon liefert, schliessen Barbier und Bouveault auf zwei structur-isomere Aldehyde, von denen der eine, weniger beständige, durch Schwefelsäure in eine stabilere Form übergeführt werde. Ersterem entspreche das bei 171°, letzterem das bei 135° schmelzende Semicarbazon. Die zunächst liegende Erklärung, wie sie Wallach dieser Erscheinung gab, dass nämlich hier eine Structur-isomerie in Folge verschiedener Verkuppelung des Aldehyds mit Semicarbazid oder physikalische Isomerie vorliege, wird merkwürdiger Weise von den Verfassern direct verworfen.

In den Comptes rendus vom 15. Januar 1896 (122, 84) betonen Barbier und Bouveault zunächst, dass sie die Anwesenheit von drei isomeren Aldehyden im Citral aus Lemongrasöl dargethan haben, welchen drei isomere Semicarbazone entsprechen. Dem gegenüber ist hervorzuheben, dass, wie vorstehend erläutert worden ist, dieser Nachweis in keiner Weise für die Aldehyde geführt worden ist, welchen bei 135° und bei 171° schmelzenden Semicarbazonen des Citrals entsprechen, und dass Barbier und Bouveault aus dem um 160°

schmelzenden Semicarbazon den correspondirenden Aldehyd überhaupt nicht abgespalten und daher auch nicht haben feststellen können, ob diesem Semicarbazon ein besonderer Aldehyd entspricht. Barbier und Bouveault constatiren sodann, dass bei der Oxydation 1. von Linalool aus Linaloöl, 2. von Linalool aus Licariöl, 3. von Licarhodol¹⁾, 4. von Geraniol immer ein und dasselbe Citral sich bildet, welches selbst in nahezu gleichen Mengenverhältnissen die drei bei 135°, um 160° und bei 171° schmelzenden Semicarbazone liefert und daher nach der Ansicht von Barbier und Bouveault immer aus drei isomeren aldehydischen Bestandtheilen besteht.

Trotz Feststellung dieses Thatbestandes und ohne jeden Versuch zu einer experimentellen Rechtfertigung dieser Folgerung erklären Barbier und Bouveault: der gegen Schwefelsäure beständige aldehydische Bestandtheil des Citrals, welcher dem bei 135° schmelzenden Semicarbazon entspricht, sei Lemonal, also das eigentliche Citral, und der gegen Schwefelsäure unbeständige Bestandtheil des Citrals, welcher mit dem bei 171° schmelzenden Semicarbazon correspondirt, sei Licarhodol, d. h. der Aldehyd des, wie mehrfach erwähnt, überhaupt nicht existirenden Alkohols. Von dem Aldehyd, der dem um 160° schmelzenden Semicarbazon entsprechen soll, ist auch in dieser Publication von Barbier und Bouveault nicht die Rede.

Von der Ansicht, dass die den isomeren Semicarbazonen des Citrals entsprechenden Aldehyde structurisomer seien, d. h. eine der doppelten Bindungen an verschiedenen Stellen ihrer Moleküle enthalten, sind übrigens Barbier und Bouveault noch im Jahre 1896 (Compt. rend. 122, 844) zurückgekommen, nachdem sie selbst die Synthese der Geraniumsäure (Compt. rend. 122, 393) bewirkt haben. Sie erklären in der zuerst citirten Abhandlung die beiden Semicarbazone von den Schmelzpunkten 135° und 171° für Semicarbazone von maleinoiden und fumaroiden Configurationen des Citrals (Lemonals), also für Raumisomere. Sie geben diese Aenderung ihrer Ansicht in folgendem Satze kund: »Dans une récente note sur l'essence de Lemon-grass (Compt. rend. 121, p. 115⁹) nous avons décrit les semicarbazones de deux aldéhydes isomères, dont nous avons expliqué l'isomérisation au moyen d'un déplacement de double liaison. La transformation de l'une d'elles en lemonal, dont la constitution



est actuellement certaine, s'expliquera tout naturellement par une isomérisation stéréochimique maléofumarique.«

Seit dieser Zeit sind also alle Chemiker, welche sich mit dem Citral eingehend beschäftigt haben, zu der übereinstimmenden An-

¹⁾ Anmerkung: Licarhodol ist das bereits erwähnte Gemenge aus Geraniol und Terpineol.

sicht gelangt, dass dieser Aldehyd, ob er aus dem Lemongrasöl oder einem anderen ätherischen Oel abgeschieden oder durch Oxydation der beiden Alkohole, Geraniol und Linalool, bereitet werde, eine chemische Verbindung von einheitlicher chemischer Structur darstellt.

Auf die Semicarbazone des Citrals kommt F. Tiemann (diese Berichte 81 (1898) 821) zurück und constatirt von Neuem, auf Grund eingehender Versuche, welche P. Krüger angestellt hat, dass diese Citralderivate einen zwischen 130 und 171° schwankenden Schmelzpunkt zeigen. Bei methodischem Umkrystallisiren werden allerdings Präparate erhalten, deren Schmelzpunkte bei 135°, 167—168° und 171° constant zu werden scheinen, sich in der Regel aber ändern, wenn man ein neues Lösungsmittel anwendet.

Ein in der Chemiker-Zeitung 1898, S. 339, enthaltener Bericht über das englische Patent No. 26350 der Firma Fr. Fritzsche & Co., wonach bei alkalischer, durch Chlorkalklösung und Alkohol bewirkter Condensation des zumal aus Citral bestehenden Lemongrasöls mit Aceton ein anderes ungesättigtes Keton, als das bekannte Pseudojonon entstehen und das erhaltene angeblich vom Pseudojonon verschiedene Keton beim Erhitzen mit einer wässrigen Lösung von saurem schwefelsaurem Natrium nicht in das bekannte Jonon, sondern in eine oder mehrere andere Ketone, $C_{13}H_{20}O$, übergehen soll, hat O. Döbner (diese Berichte 81 (1898) 1890) veranlasst, die aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls von Neuem zu prüfen. O. Döbner stellt durch Umwandlung der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls in Citryl- β -naphthocinchoninsäure fest, dass dieselben im Wesentlichen aus Citral bestehen, dass daneben nur Spuren anderer Aldehyde im Lemongrasöl vorkommen können, dass man aus Lemongrasöl und Aceton nach dem Verfahren des oben citirten englischen Patents, wie zu erwarten, dasselbe Pseudojonon, wie nach dem bekannten Verfahren aus reinem Citral und Aceton erhält, dass Pseudojonon, welches mittels der Chlorkalkcondensation bereitet wurde, genau ebenso wie das bekannte Pseudojonon bei der Invertirung mit saurem schwefelsaurem Natrium in das bekannte Jonon übergeht und dass auch durch diesen Identitätsnachweis Citral als der einzige, in grösserer Menge im Lemongrasöl enthaltene Aldehyd gekennzeichnet wird.

Die von O. Döbner als irrig erwiesenen Angaben des englischen, von der Firma Fr. Fritzsche & Co. entnommenen Patentes No. 26350 sind von J. Ziegler, dem Autor dieses Patentes, in zwei wissenschaftlichen Publicationen (Journ. prakt. Chem. 57 (1898), 493 und Bull. soc. chim. 19, 20 (1898), 621) wiederholt worden. Den Ziegler'schen Ausführungen tritt F. Tiemann (diese Berichte 81 (1898), 2313) entgegen, indem er die aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls 1. durch Umwandeln in die krystallisirte Bisulfid-doppelverbindung und Abscheiden aus derselben mit Natriumcarbonat,

sowie 2. durch Ueberführung in Pseudojonon als im Wesentlichen aus Citral bestehend kennzeichnet und sodann darthut, 1. dass die aus Lemongrasöl direct gewonnenen Semicarbazone bei dem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln zwischen 130—171° schwankende Schmelzpunkte zeigen, was für die Semicarbazone des Citrals charakteristisch ist, 2. dass durch Abcheidung der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls in Form ihrer Natriumbisulfitdoppelverbindung oder in Form ihrer Semicarbazone nahezu der gleiche Citralgehalt dieses Oeles (ca. 80 pCt.) angezeigt wird, und dass 3. die optische Activität des Lemongrasöls nur durch die nicht aldehydischen Bestandtheile desselben bedingt wird. In derselben Abhandlung führt Tiemann mittels der im Laufe der letzten Jahre ausgearbeiteten neuen Methoden (diese Berichte 31 (1898), 847 und 852) nochmals den Nachweis, dass das im Lemongrasöl vorhandene Citral bei der alkalischen Condensation mit Aceton, ob man als alkalisches Condensationsmittel Chlorkalklösung und Alkohol oder ein anderes alkalisches Agens anwendet, immer Pseudojonon liefert, und dass dieses durch Säuren, also auch durch eine wässrige Auflösung von saurem schwefelsaurem Natrium, immer zu Jonon invertirt wird.

Auf die Ansicht Barbier's und Bouveault's, welche, wie oben ausgeführt, von diesen Autoren selbst nachträglich als irrig verworfen worden ist, kommt in einer längeren Abhandlung W. Stiehl (Journ. f. prakt. Chem. 58, 1898, 51) zurück, indem er in dem Lemongrasöl drei structur-isomere Aldehyde annimmt, für die er eine Trennungsmethode in dem von Dodge beobachteten Verhalten gegen Natriumbisulfit gefunden zu haben glaubt.

F. W. Semmler hat vor Kurzem (diese Berichte 31 (1898), 3001) wiederum festgestellt, dass im Lemongrasöl im Wesentlichen nur ein Aldehyd, nämlich das mit Geranial aus Geraniol identische Citral, vorkommt, und auf Grund der von ihm neuerdings ausgeführten Versuche die Stiehl'schen Ausführungen zurückgewiesen.

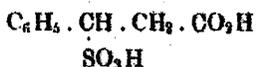
Zu dem gleichen Ergebniss wie F. W. Semmler ist O. Döbner (siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung dieses Forschers) bei der Untersuchung der aus den Stiehl'schen Aldehydpräparaten erhältlichen Naphtocinchoninsäuren gelangt.

Auch ich habe, weil die Stiehl'schen Angaben im schroffen Widerspruch mit der von mir wiederholt begründeten und im Vorstehenden geschichtlich entwickelten Auffassung des Citrals, d. i. des Lemongrasölaldehyds stehen, neue Versuche mit Citral und Lemongrasöl angestellt, über deren Einzelheiten ich in folgenden Mittheilungen berichte. Meine Versuche zeigen ebenfalls, dass die bisherige Auffassung des Lemongrasölaldehyds richtig ist und von den Stiehl'schen Speculationen nicht berührt wird.

554. Ferd. Tiemann: Ueber Hydrosulfonsäureabkömmlinge
des Zimmtaldehyds, des Citronellals und des Citrals.

(Ringegangen am 24. December.)

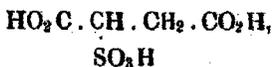
Im Jahre 1870 hat C. Valet¹⁾ eine von Strecker gemachte Beobachtung, dass Zimmtsäure sich beim Erwärmen in Lösung mit neutralen, schwefligsauren Alkalimetallen zu Verbindungen vereinigt, in welchen weder Zimmtsäure noch schweflige Säure direct nachweisbar ist, weiter verfolgt und dargethan, dass dabei durch Anaddition und Umlagerung der Elemente der schwefligen Säure, HO.SO.OH, ein Hydrosulfonsäureabkömmling der Zimmtsäure, d. h. eine Phenylsulfopropionsäure entsteht, für welche C. Valet als wahrscheinlichsten Ausdruck ihrer Constitution die Formel:



in Betracht zieht.

Diese Phenylsulfopropionsäure ist verhältnissmässig beständig gegen Säuren²⁾, wird aber durch concentrirte Alkalilauge in die Alkalimetallsalze der Zimmtsäure und schwefligen Säure zerlegt.

In analoger Weise, durch Kochen von Fumarsäure und Maleinsäure mit Kaliumsulfidlösung, ist kurze Zeit darauf im Strecker'schen Laboratorium die Sulfobrenzweinsäure³⁾,



und, durch Kochen von Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure mit Kaliumsulfid, die Sulfobrenzweinsäure⁴⁾ dargestellt worden. Durch Alkalihydrat wird der Sulfonsäurerest aus diesen Säuren erst beim Schmelzen in Form von Alkalimetallsulfid abgespalten.

Im Jahre 1873 hat Max Müller⁵⁾ im Bonner Universitäts-Laboratorium gezeigt, dass beim Kochen mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbisulfid die Elemente der schwefligen Säure, H₂SO₃, sich auch an den ungesättigten Allylkohol unter Bildung von oxypropan-sulfonsaurem Kalium, HO.CH₂.CH₂.CH₂.SO₂K, addiren, und gleichzeitig dargethan, dass Acrolein durch saures schwefligsaures Natrium mit ausserordentlicher Leichtigkeit bereits bei gewöhnlicher Temperatur und unter starker Erwärmung in die Verbindung:



¹⁾ Ann. d. Chem. 154, 63.

²⁾ Ann. d. Chem. 154, 69.

³⁾ B. Credener, Inaugural-Dissertation, Tübingen 1869, und R. Messel, Ann. d. Chem. 157, 15.

⁴⁾ T. Wieland, Ann. d. Chem. 157, 31.

⁵⁾ Diese Berichte 6, 1442.

übergeführt wird, dass man aus diesem Salz durch Säuren wie Alkalien ein Molekül schweflige Säure abspalten und dadurch eine Sulfonsäure von der Formel $\text{NaO}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ erzeugen kann.

Diese wird durch Oxydation in die Sulfopropionsäure, $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und durch Reduction in die bereits erwähnte aus Allylkohol und Kaliumhydrosulfit direct erhältliche Oxypropansulfonsäure, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, umgewandelt. Der Sulfonsäurerest haftet in diesem Falle fest an der Atomgruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$.

F. Rosenthal¹⁾ hat später experimentell nachgewiesen, dass den soeben erwähnten Sulfonsäuren nur die vorstehend gebrachten Formeln zukommen können. Rosenthal ist bei der directen Darstellung der Oxypropansulfonsäure auf Schwierigkeiten gestossen, die indessen, wie W. Marckwald und H. H. Frahné gezeigt haben²⁾, nicht eintreten, wenn man bei dem Erhitzen von Allylkohol mit Kaliumbisulfit bestimmte Bedingungen innehält.

Die durch Anlagerung von schwefliger Säure an Crotonaldehyd entstehenden beiden Verbindungen:



hat G. Haubner³⁾ dargestellt und ermittelt, dass sie sich ebenso wie die entsprechenden Derivate des Acroleins verhalten und umwandeln lassen. Ueber die mittels der gleichen Reaction aus Tiglin-

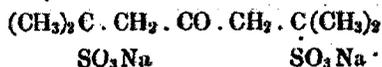
aldehyd. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{COH}$, entstehende Valeraldehydsulfonsäure

CH_3 und die durch lose Anlagerung von NaHSO_3 daraus erhältliche Verbindung hat schon früher F. H. Hayman⁴⁾ berichtet.

Die Bildung eines durch Anlagerung von 2 Mol. Natriumbisulfit, NaHSO_3 , an Allylacetone, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, entstehenden disulfonsauren Natriumsalzes hat O. Hofmann⁵⁾ beobachtet. A. Pinner⁶⁾ constatirt die Auflösung von Mesityloxyd in Natriumbisulfitlösung unter Bildung des löslichen isobutylmethylketonsulfonsauren Natriums,

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, und die bei Einwirkung von Natriumbisulfit auf Phoron etwas langsamer erfolgende

Bildung von diisobutylketondisulfonsaurem Natrium,



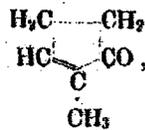
¹⁾ Ann. d. Chem. 233 (1886), 37. ²⁾ Diese Berichte 31 (1898), 1864.

³⁾ Monatshefte f. Chemie 12 (1891), 1053.

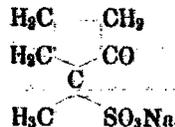
⁴⁾ Monatshefte f. Chemie 9 (1889), 1055.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 201, 81. ⁶⁾ Diese Berichte 15 (1882), 592 u. 593.

E. Looft¹⁾ hat gezeigt, dass die schwerlösliche, normale Natriumbisulfid-doppelverbindung des Methylcyclopentenons,



unter Bildung des Natriumsalzes einer wahren Methylcyclopentanonsulfonsäure — vermuthlich von der Formel



— leicht in Lösung geht und dass aus letzterer der Sulfonsäurerest in Form von Natriumsulfid durch kaustische Alkalien schon in der Kälte und durch Säuren, z. B. Salzsäure, beim Erhitzen unter Rückbildung von Methylcyclopentenon wieder abgespalten werden kann.

Zu den Hydrosulfonsäurederivaten der Ketone gehören auch die beim Kochen von Pseudojonon und Jonon mit Natriumbisulfidlösung entstehenden, löslichen, durch Alkalilauge in ihre Componenten wieder zerlegbaren Verbindungen²⁾.

Herr C. Harries, welcher bei seinen Arbeiten über ungesättigte Ketone den Hydrosulfonsäureabkömmlingen derselben ebenfalls begegnet ist, hat, wie er mir mittheilt, festgestellt, dass auch das von A. Pinner erhaltene Hydrosulfonsäurederivat des Mesityloxyds in concentrirter, wässriger Lösung durch vierzigprocentige Natronlauge in seine Componenten gespalten wird. Man muss dabei die Temperatur niedrig, zwischen 10—15°, halten, da sonst das regenerirte Mesityloxyd in Aceton übergeht.

Es ist, wie die angeführten Beispiele zur Genüge zeigen, seit längerer Zeit bekannt, dass die organischen Verbindungen, welche doppelte Bindungen enthalten, unter geeigneten Bedingungen die Elemente der schwefligen Säure unter Bildung von Sulfonsäuren addiren und dass die letzteren unter Abspaltung von schwefliger Säure bald leicht, bald schwierig zerlegbar sind. Die über die Bildung von Hydrosulfonsäurederivaten des Acroleins, Crotonaldehyds u. s. f. vorliegenden Erfahrungen weisen darauf hin, dass die soeben erwähnte Einwirkung der schwefligen Säure auf ungesättigte Verbindungen unter Bildung von Sulfonsäuren besonders leicht bei ungesättigten Aldehyden eintritt.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1538 und Ann. d. Chem. 275, 377.

²⁾ F. Tiemann, diese Berichte 31, 842 u. 851.

Zu dieser Klasse organischer Verbindungen gehören auch Zimmtaldehyd, Citronellal und Citral.

Die Angabe von Dodge¹⁾, dass bei der Einwirkung überschüssigen Natriumbisulfits die normale, aus Lemongrasöl dargestellte Natriumbisulfiddoppelverbindung des Citrals (Citriodoralehyds) unter Bildung einer durch Alkalihydrat wieder zersetzbaren Sulfonsäure in Lösung geht, ist mithin ebenso wenig überraschend, wie die von Semmler und mir gemachte Beobachtung²⁾, dass die Natriumbisulfiddoppelverbindung des Citrals unter etwas anderen Bedingungen — wenn man sie unter Anwendung eines geringen Ueberschusses von Natriumbisulfid mit der sauren Flüssigkeit, aus welcher sie sich abgeschieden hat, bei etwas höherer Temperatur längere Zeit in Berührung lässt — in eine durch Natronlauge nicht mehr zersetzliche Sulfonsäure umgewandelt wird. Es ist eine spezifische Eigenschaft der Aldehyde und Ketone, mit sauren, schweflige sauren Alkalien gut krystallisierende, häufig schwer lösliche, bereits durch die Carbonate der Alkalimetalle zerlegbare Doppelverbindungen zu geben. Dagegen ist es eine allgemeine Eigenschaft der ungesättigten organischen Verbindungen und nicht einzelner Klassen derselben, die schweflige Säure oder ihre Salze unter Bildung von Sulfonsäuren bezw. sulfonsauren Salzen zu addiren. Wer gewohnt ist, mit den ungesättigten Terpenverbindungen zu arbeiten, weiss, mit wie ausserordentlicher, zuweilen explosionsartiger Heftigkeit schweflige Säure oder ihre primären Salze auf die verschiedensten Verbindungen der Terpengruppe reagiren. Wer einen Aldehyd oder ein Keton isoliren will, wird sich daher, soweit dies angängig ist, der normalen Natriumbisulfiddoppelverbindungen dieser Körper bedienen. Das ist auch der Grund, weshalb ich das Citral da, wo blosses Aussieden für die von mir verfolgten Zwecke nicht ausreichte, immer mittels seiner normalen, durch Natriumcarbonat leicht spaltbaren Doppelverbindung aus dem Lemongrasöl isolirt habe, trotz der von Dodge³⁾ gemachten Angabe, dass die aus Lemongrasöl erhaltene normale Natriumbisulfiddoppelverbindung bei der Spaltung mit Natriumcarbonat denselben Aldehyd wie die in Lösung gegangene Sulfonsäure beim Abscheiden mit Alkalilauge liefert.

Eine von W. Stiehl⁴⁾, im Widerspruch mit der soeben angeführten Beobachtung von Dodge, aufgestellte Behauptung, dass der Aldehyd, welcher aus der in Lösung gegangenen Sulfonsäure durch Natronlauge abgeschieden worden ist, verschieden von und zwar structarisomer mit dem aus der normalen Natriumbisulfiddoppelverbindung durch Spalten mit Natriumcarbonat erhaltenen Aldehyd sei, hat mich veranlasst, die Bildungsbedingungen, Eigenschaften und Zersetzungen der

¹⁾ Amer. chem. Journ. 12, 553. ²⁾ Diese Berichte 26 (1893), 2710.
³⁾ loc cit. ⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 58 (1896), 51.

Hydrosulfonsäureabkömmlinge des Zimtaldehyds, des Citronellals und des Citrals näher zu studiren¹⁾.

Es ist, soviel ich weiss, bis jetzt kein Aldehyd bekannt, welcher dadurch eine chemische Veränderung erleidet, dass man ihn in die normale, schwer lösliche Doppelverbindung mit Natriumbisulfid überführt und aus dieser bei gewöhnlicher Temperatur mittels Natriumcarbonat und Schütteln mit Aether wieder abspaltet. Die Annahme Stiehl's, dass nicht der aus der normalen, aus Lemongrasöl bereiteten Natriumbisulfiddoppelverbindung abscheidbare Aldehyd, sondern derjenige Aldehyd, welcher sich aus der in Lösung gegangenen Sulfonsäure durch Alkallauge in Freiheit setzen lasse, der ursprünglich im Lemongrasöl vorhandene Aldehyd sei, steht im Gegensatz zu dieser allgemeinen Erfahrung. Wohl könnte das Gegentheil der Fall sein. Die Hydrosulfonsäurederivate des Citrals bilden sich, indem die Elemente der schwefligen Säure sich an die eine oder beide doppelte Bindungen dieses Aldehyds anlagern; es lässt sich keineswegs voraussagen, ob die durch Natronlauge bewirkte Abspaltung von schwefliger Säure aus den Hydrosulfonsäurederivaten an denselben Stellen des Moleküls wie die Anlagerung erfolgt.

Für Anlagerung und Abspaltung an denselben Stellen des Moleküls sprechen allerdings von vornherein, abgesehen von der bereits hervorgehobenen Beobachtung von Dodge, die folgenden gewichtigen Gründe:

In den Berichten der Firma Schimmel & Co. vom October 1898, Seite 66, theilt dieselbe mit, dass sie das von ihr in den Handel gebrachte Citral aus Lemongrasöl immer nach dem Verfahren von Dodge, d. h. also durch Ueberführung der normalen Natriumbisulfiddoppelverbindung in die lösliche Sulfonsäure und durch Abscheiden aus letzterer mittels Natronlauge, dargestellt habe. Im Laufe der Jahre habe ich mehrfach das Handelsproduct von Schimmel & Co. neben Citral verarbeitet, welches mittels der normalen Natriumbisulfiddoppelverbindung gereinigt war, ohne den geringsten Unterschied zwischen beiden Präparaten wahrzunehmen.

Jonon wird in den wissenschaftlichen Laboratorien der deutschen Hochschulen oft als Uebungspräparat von vorgeschrittenen Studirenden

¹⁾ Anmerkung. Ich bezeichne als Hydrosulfonsäurederivate der ungesättigten organischen Verbindungen diejenigen Substanzen, welche durch Anlagerung der Elemente der schwefligen Säure, H_2SO_3 , oder des Natriumbisulfids, $NaHSO_3$, an ihre doppelten Bindungen entstehen, weil die betreffenden Körper sich durch ihr chemisches Verhalten als wirkliche Sulfonsäuren zu erkennen geben und daher nicht etwa als Estersäureabkömmlinge der schwefligen Säure aufgefasst werden dürfen.

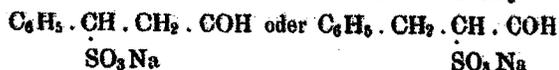
dargestellt¹⁾. Dabei dient als Ausgangsmaterial in der Regel das von Schimmel & Co. bezogene Citral.

Es ist bislang kein einziger Fall zu meiner Kenntniss gekommen, dass das Citral, welches der soeben angeführten Quelle entstammt, oder die daraus dargestellten Verbindungen Pseudojonon und Jonon andere als die bekannten Eigenschaften der genannten Verbindungen gezeigt haben.

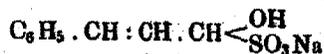
Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche mit Zimmtaldehyd und Citronellal hat Hr. Dr. Paul Krüger, die mit Citral Hr. Dr. Georg Lemme ausgeführt.

Die von beiden Experimentatoren erhaltenen Resultate sind von den HHrn. DDrn. J. Marwedel und H. Tigges kontrollirt worden. Ich sage den genannten Herren für ihre Mitwirkung auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank.

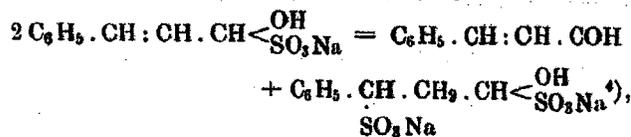
Hydrosulfonsäurederivate des Zimmtaldehyds.



Eine Zimmtaldehydhydrosulfonsäure ist aus Anlass von Beobachtungen, welche Bertram und Gildemeister im Laboratorium von Schimmel & Co.²⁾ über das Verhalten von Zimmtaldehyd gegen Natriumbisulfit gemacht haben, von Fr. Heusler³⁾ dargestellt und untersucht worden. Der genannte Autor constatirt, dass bei dem Schütteln von Zimmtaldehyd mit kalter, concentrirter Natriumbisulfitlösung die normale, schwerlösliche Doppelverbindung



entsteht, und dass diese beim Kochen mit Wasser gemäße der Gleichung:



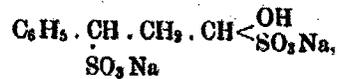
¹⁾ Siehe auch Dr. A. Bender und Dr. Hugo Erdmann, Chemische Präparatenkunde, Band II. Anleitung zur Darstellung organischer Präparate von Dr. Hugo Erdmann, Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke. 1894, Seite 173 und 174.

²⁾ Berichte von Schimmel & Co., April 1890, S. 12 und October S. 11 und 12.

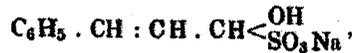
³⁾ Diese Berichte 24 (1891), 1805.

⁴⁾ Anmerkung. Ich benutze von den beiden theoretisch möglichen Formeln diese in der obigen Gleichung, weil die völlig gleiche Bildung der obigen Verbindung und des analog zusammengesetzten Acroleinderivats den Rückschluss auf eine gleiche Constitution beider Verbindungen gestattet.

in freien Zimtaldehyd und ein in Wasser lösliches Hydrosulfon-
säurederivat der Doppelverbindung des Zimtaldehyds mit Natrium-
bisulfid übergeführt werde. Das letztere werde direct erhalten, indem
man Zimtaldehyd in einer heissen Lösung von überschüssigem
Natriumbisulfid auflöst. Ueberschüssiges Natriumbisulfid reagirt mithin
auf Zimtaldehyd genau ebenso wie auf Acrolein¹⁾. In der Ver-
bindung:

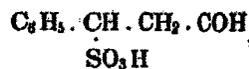


haftet der eine Rest SO_2Na ebenso lose wie in der normalen, bereits
durch Natriumcarbonat spaltbaren Doppelverbindung des Zimtaldehyds
mit Natriumbisulfid, welcher die Formel:

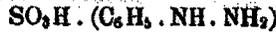
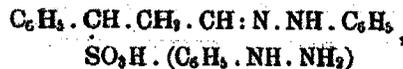


zukommt.

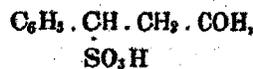
Wenn man die erstere Verbindung mit verdünnter Schwefel-
säure kocht, so wird sie unter Entwicklung von schwefliger Säure
in die Phenylpropionaldehydsulfonsäure,



umgewandelt, was Fr. Heusler dargethan hat, indem er aus der mit
Natriumacetat versetzten, überschüssige Schwefelsäure enthaltenden,
concentrirten Lösung der betreffenden Sulfonsäure mittels essigsauren
Phenylhydrazins das phenylpropionaldehydphenylhydrazonsulfonsäure
Phenylhydrazin,



fällte und aus letzterem durch Erwärmen mit Alkalilauge unter
Abspaltung von Phenylhydrazin und Alkalisulfid das von E. Fischer²⁾
zuerst dargestellte, bei 168° schmelzende Phenylhydrazon des Zimtal-
dehyds regenerirte. Die Phenylpropionaldehydsulfonsäure,



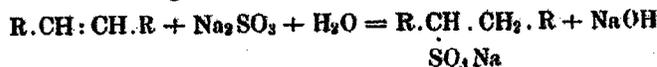
ist dadurch ausgezeichnet, dass daraus durch Alkalihydrat schon in
der Kälte der Rest SO_2H als schwefligsaures Alkalimetall und unter
Rückbildung von Zimtaldehyd abgespalten werden kann.

Hr. Dr. Paul Krüger hat die Versuche von Heusler wieder-
holt und ihre Ergebnisse bestätigt gefunden.

¹⁾ Siehe M. Müller, loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 17, 575.

Die bereits durch Natriumcarbonat bei Zimmertemperatur zersetzbaren Doppelverbindungen der Aldehyde mit Natriumbisulfid, $R \cdot CH(OH) \cdot SO_3Na$, welche man im Sinne der soeben angeführten Formel auch als Oxysulfonsäuren auffassen kann, bilden sich bekanntlich, indem man die Aldehyde mit einer Lösung von saurem schweflig-saurem Natrium schüttelt. Nach Beobachtungen, welche Hr. Dr. G. Lemme gemacht hat, erfolgt die Anlagerung der schwefligen Säure an eine Aethylenbindung in allen neuerdings untersuchten Fällen am leichtesten, wenn man nicht Alkalibisulfid, $RHSO_3$, sondern Alkalisulfid, R_2SO_3 , auf die betreffende, ungesättigte, organische Verbindung bei Gegenwart von Wasser einwirken lässt. Eine unerlässliche Voraussetzung dabei ist, dass das nach der Gleichung



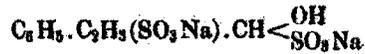
frei werdende Natriumhydrat sofort, mindestens durch Kohlensäure, gebunden wird. Die gleichen Bedingungen für die Anlagerung von schwefliger Säure sind offenbar gegeben, wenn man Alkalibisulfid in Anwesenheit einer geringen Menge von Alkalisulfid auf die ungesättigten, organischen Verbindungen einwirken lässt. Soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, kann constatirt werden, dass die ungesättigten Aldehyde und Ketone leichter als andere, ungesättigte, organische Verbindungen in dem soeben erläuterten Sinne reagiren.

Wenn man Zimmtaldehyd mit einer 20-25-procentigen Lösung von secundärem Natriumsulfid, $Na_2SO_3 + 7H_2O$, schichtet und auf 1 Molekül Zimmtaldehyd etwas mehr als 2 Moleküle Na_2SO_3 anwendet, so geht beim Einleiten von Kohlensäure der Zimmtaldehyd bis auf die darin vorhandenen Verunreinigungen in Lösung. Die Flüssigkeit trübt sich bei gelindem Erwärmen nicht.

In ganz gleicher Weise erfolgt die Auflösung des Zimmtaldehyds, beim Schütteln mit einer wässrigen Auflösung von Natriumsulfid und Natriumbicarbonat, wobei man auf 1 Molekül Aldehyd je 2 Moleküle Natriumsulfid und Natriumbicarbonat anwendet und zweckmässig Lösungen verwendet, welche 20 pCt. Natriumsulfid, $Na_2SO_3 + 7H_2O$ enthalten.

Wenn man, immer bei Zimmertemperatur arbeitend, die erhaltene Lösung mit Aether überschichtet, mit Natronlauge übersättigt und schüttelt, so werden daraus direct ca. 75 pCt. des zum Versuch angewandten Zimmtaldehyds in Freiheit gesetzt. Weitere Mengen von Zimmtaldehyd kann man, aber nur schwierig, gewinnen, indem man die alkalische Lösung erhitzt und von Neuem ausäthert. Eine Abscheidung der schwerlöslichen, normalen Natriumbisulfiddoppelverbindung des Zimmtaldehyds, $C_9H_7 \cdot CH : CH \cdot CH \begin{smallmatrix} OH \\ \text{SO}_3Na \end{smallmatrix}$, wurde weder bei dem Einleiten von Kohlensäure in ein Gemisch von Zimmtaldehyd und Natriumsulfidlösung,

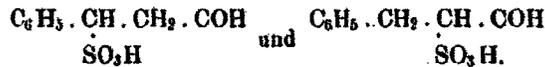
woch beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. Zimmtaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Natriumsulfit und 2 Mol.-Gew. Natriumbicarbonat beobachtet. Ob unter den angegebenen Versuchsbedingungen die Verbindung:



überhaupt entsteht, ist ungewiss. Da die Gruppe $\cdot CH \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_3Na \end{array}$ durch Natriumcarbonat bereits bei gewöhnlicher Temperatur in die Gruppe $\cdot CHO$ und Na_2SO_3 umgewandelt wird, darf man annehmen, dass die Flüssigkeit am Schluss der Reaction nur die Verbindung:



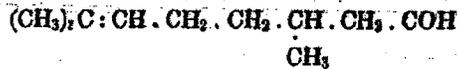
enthält. Da durch Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur nur 75–80 pCt. des vorhandenen Zimmtaldehyds und von den übrigen 20–25 pCt. selbst beim Erwärmen nur wenige Procente abgeschieden werden, muss man mit der Möglichkeit rechnen, dass bei der Anlagerung von schwefliger Säure an die Aethylenbindung des Zimmtaldehyds beide durch die Theorie angezeigte Sulfonsäuren:



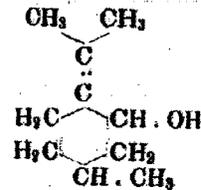
gebildet werden, und dass die eine dieser Säuren leichter als die andere durch Natronlauge unter Abspaltung von Natriumsulfit und Rückbildung von Zimmtaldehyd zerlegbar ist. Ich habe noch nicht Zeit gefunden, experimentell zu prüfen, ob die nicht quantitative Rückbildung des Zimmtaldehyds bei dem beschriebenen Verfahren auf der Bildung von zwei verschiedenen Hydrosulfonsäurederivaten beruht.

Hydrosulfonsäurederivate des Citronellals.

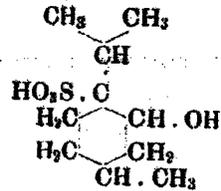
Freie schweflige Säure wirkt mit ausserordentlicher Heftigkeit auf Citronellal ein. Wenn man das Anhydrid der schwefligen Säure in feuchtes Citronellal leitet, so geräth die Flüssigkeit durch die bei der eintretenden Reaction entwickelte Wärme häufig in's Sieden. Die Reaction verläuft weniger stürmisch, wenn man Citronellal mit Wasser unterschichtet und alsdann Schwefligsäureanhydrid zuleitet. Citronellal wird in dem einen wie im anderen Falle nahezu vollständig zersetzt und in Producte übergeführt, welche innerhalb weiter Grenzen sieden. Unter 16 mm Druck wurde z. B. ein zwischen 80–180° liegender Siedepunkt des Products beobachtet. Die über das Verhalten des Citronellals gegen Säuren und das Verhalten der ungesättigten organischen Verbindungen gegen schweflige Säure vorliegenden Erfahrungen lassen voraussehen, dass unter den angegebenen Bedingungen Citronellal,



zunächst in Isopulegol, bezw. Pulegol



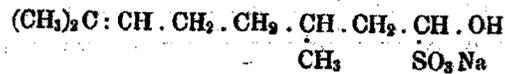
übergeht, dass aus diesem ein Hydrosulfonsäurederivat, z. B. von der Formel:



entsteht, und dass letzteres unter Abspaltung von schwefliger Säure und Wasser in ein cyclisches Terpen, bezw. ein Polymerisationsproduct desselben übergeht.

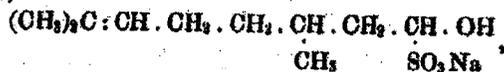
Wenn man Citronellal mit starker Natriumbisulfitlösung, welche freie schweflige Säure in grösserer Menge enthält, schüttelt, so findet eine ähnliche explosionsartige Einwirkung statt. Ein grosser Theil des Citronellals wird dabei in der Regel, wie soeben geschildert, in cyclische, nicht aldehydische Derivate übergeführt.

Normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citronellals,



Will man die normale, schwer lösliche Natriumbisulfitdoppelverbindung des Aldehyds, Citronellal, mit einigermaassen befriedigenden Ausbeuten darstellen, so hat man mit besonderer Vorsicht zu verfahren. Man gelangt zum Ziel, wenn man z. B. die käufliche, ca. 35-procentige Natriumbisulfitlösung mittels eines Stromes durchgesaugter Luft von überschüssiger schwefliger Säure befreit, oder indem man eine 25–30-procentige Lösung von Natriumsulfit durch Hinzufügen von 1 Molekül Eisessig auf 1 Molekül Natriumsulfit in eine von überschüssiger schwefliger Säure freie Natriumbisulfitlösung verwandelt und die eine oder andere Lösung unter Eintragen von Eisstücken mit Citronellal schüttelt. Die abgeschiedene normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citronellals wird durch Absaugen, Kneten mit etwas Alkohol und viel Aether und darauf folgendes, nochmaliges Absaugen von anhaftenden organischen Beimengungen befreit.

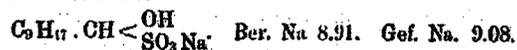
Die so dargestellte normale Natriumbisulfiddoppelverbindung des Citronellals,



ist im reinen Zustande verhältnissmässig beständig.

Sie löst sich beim Schütteln mit Wasser zu einer klaren, seifenartig schäumenden Flüssigkeit, aus welcher sie durch concentrirte Kochsalzlösung auszusalzen ist. Auf Zusatz von Wasser zu der wässrigen Lösung der Doppelverbindung dissociirt dieselbe nicht; sie verträgt auch gelindes Erwärmen, ohne Zersetzung zu erleiden, und scheidet erst, wenn man sie zum Sieden erhitzt, einen Theil des darin vorhandenen Citronellals ab. Aus warmen, concentrirten Lösungen krystallisirt die Doppelverbindung unverändert wieder aus. Ihre wässrige Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nicht getrübt, beim Erwärmen tritt indessen Zersetzung ein, wobei das abgespaltene Citronellal durch die Schwefelsäure alsbald in cyclische Derivate übergeführt wird. Verdünnte Essigsäure bewirkt dagegen selbst beim Erwärmen nicht einen sofortigen Zerfall der Doppelverbindung. Durch Sodalösung und auch durch Alkalihydrat wird sie dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ gespalten. So lieferten z. B. 15 g der festen, krystallisirten Doppelverbindung bei dem Eintragen in mit Aether überschichtete Sodalösung 8.5 g reines Citronellal, während die Theorie 9 g verlangt.

Bei der Natriumbestimmung in der durch Umkrystallisiren gereinigten Natriumbisulfiddoppelverbindung des Citronellals wurde die folgende Zahl erhalten:



Es lässt sich leicht beweisen, dass in der soeben beschriebenen Doppelverbindung die Elemente des Natriumbisulfits sich mit der Aldehydgruppe COH des Citronellals vereinigt haben. Wenn man nämlich die wässrige Lösung der Doppelverbindung mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, so wird sofort das dickflüssige, ölige Phenylhydrazone des Citronellals, $\text{C}_9\text{H}_{17} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gefällt. In gleicher Weise erhält man ein bei 84° schmelzendes Semicarbazone des Citronellals, $\text{C}_9\text{H}_{17} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, wenn man unter sehr gelindem Erwärmen die wässrige Lösung der Doppelverbindung mit der Auflösung äquivalenter Mengen von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Genau dasselbe Semicarbazone entsteht unter gleichen Bedingungen aus freiem Citronellal, Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat.

Citronellalsemicarbazone, $\text{C}_9\text{H}_{17} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, krystallisirt in Blättchen und macht den Eindruck einer einheitlichen chemischen Verbindung. Besondere Versuche zur Zerlegung dieses Semicarbazons

in mehrere Raumisomere habe ich nicht angestellt. Die Substanz wird in guter, nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, kaum in Wasser und wird zweckmässig umkrystallisirt, indem man eine concentrirte Auflösung in Chloroform mit Ligroin versetzt und die klar bleibende Lösung stark abkühlt.

$C_{11}H_{21}N_3O$. Ber. C 62.56, H 9.95, N 19.91.

Gef. » 62.42, » 10.06, » 20.03.

Sowohl Phenylhydrazin als auch Semicarbazid verdrängt also aus der obigen Doppelverbindung in neutraler Lösung, d. h. unter Bedingungen, unter denen sonst eine Abspaltung des Restes SO_2Na nicht eintritt, die Elemente des Natriumbisulfits; diese können demnach in der Doppelverbindung nur mit der Aldehydgruppe des Citronellals vereinigt sein.

Dihydrosulfonsäurederivat des Citronellals von der Formel $C_9H_{18}(SO_2Na) \cdot CH(OH) \cdot SO_2Na$.

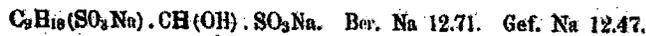
Von der soeben erörterten normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citronellals werden, je nachdem man bei ihrer Darstellung mehr oder weniger vorsichtig verfährt, wechselnde, nicht quantitative und im Allgemeinen nicht allzu befriedigende Ausbeuten erhalten. Schon dieser Umstand lässt ersehen, dass neben der schwer löslichen, normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citronellals noch eine zweite, sich anders verhaltende, lösliche Verbindung des Citronellals mit Natriumbisulfit entstehen muss. Die zur Aufklärung des Sachverhalts angestellten Versuche haben ergeben, dass die Elemente des Natriumbisulfits sich mit nahezu gleicher Leichtigkeit und unter fast gleichen Bedingungen, wie an die Aldehydgruppe des Citronellals, so auch an das doppelt gebundene Kohlenstoffatompaar dieses Aldehyds anlagern. Citronellalreingift zwar nicht mit neutralem Natriumsulfit allein; es scheint gleichwohl, als ob die Bildung der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung durch die Anwesenheit eines geringen Ueberschusses einer schwachen Säure, die Anlagerung an das doppelt gebundene Kohlenstoffatompaar dagegen durch die Anwesenheit einer kleinen Menge von Natriumsulfit neben Natriumbisulfit begünstigt wird.

Am leichtesten lässt sich das nach der Formel:

$C_9H_{18}(SO_2Na) \cdot CH(OH) \cdot SO_2Na$

zusammengesetzte Hydrosulfonsäurederivat des Citronellals gewinnen. Dasselbe bildet sich immer, wenn man entweder die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citronellals oder auch freies Citronellal mit einer ausreichenden Menge von Natriumbisulfitlösung, welche etwas Natriumsulfit enthält, erwärmt. Das obige Salz lässt sich

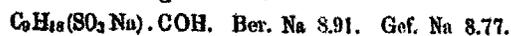
isoliren, indem man die erhaltene Lösung eindampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht und diese Operation mehrere Male wiederholt. Man erhält dabei ein an der Luft äusserst zerfliessliches, krystallinisches Natriumsalz, welches im Dampfbade bis zu constantem Gewicht getrocknet wurde. Bei der Natriumbestimmung wurde die folgende Zahl festgestellt:



Der untersuchte Rückstand stellt also thatsächlich das Natriumsalz des gesuchten Dihydrosulfonsäurederivats des Citronellals dar.

Hydrosulfonsäurederivat des Citronellals von der Formel
 $C_9H_{16}(SO_3Na) \cdot COH.$

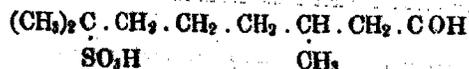
Dieses Salz wird leicht erhalten, wenn man die Auflösung des dihydrosulfonsauren Salzes mit verdünnter Natronlauge erwärmt, Kohlensäure bis zur Sättigung der überschüssigen Natronlauge einleitet, zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Alkohol auszieht, wiederum eindampft und diese Operationen mehrfach wiederholt. Der erhaltene krystallinische, ebenfalls hygroskopische Rückstand wird durch die hierunter angeführte Natriumbestimmung als Natriumsalz der Citronellalhydrosulfonsäure gekennzeichnet.



Die wässrige Lösung dieses Salzes verhält sich insofern anders als die wässrige Lösung des zimmtaldehydhydrosulfonsauren Natriums, als Natronlauge aus letzterem leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur Zimmtaldehyd abscheidet, während sie aus ersterem selbst bei Siedetemperatur Citronellal nicht in Freiheit setzt.

Eine Auflösung des citronellalhydrosulfonsauren Natriums, $C_9H_{16}(SO_3Na) \cdot COH$, kann man sich auch bereiten, indem man Citronellal mit überschüssiger Natriumsulfidlösung, welcher man die äquivalente Menge Natriumbicarbonat hinzugesetzt hat, bis zur Auflösung des Citronellals schüttelt.

Für die Citronellalhydrosulfonsäure kommen die folgenden beiden Formeln in Betracht:

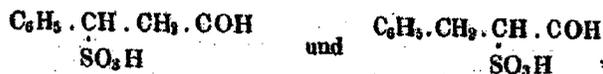


und



Der Umstand, dass bei dem Zersetzen des zimmtaldehydhydrosulfonsauren Natriums mit Natronlauge zwar sehr befriedigende, aber doch nicht quantitative Ausbeuten an Zimmtaldehyd erhalten werden, hat mich veranlasst, die Vermuthung auszusprechen, dass aus

dem Zimtaldehyd die beiden durch die Theorie angezeigten Hydrosulfonsäurederivate:



neben einander entstehen und dass das eine durch Natronlauge leichter zersetzlich als das andere sei.

Die analoge Möglichkeit habe ich auch bei der aus Citronellal entstehenden Hydrosulfonsäure in's Auge gefasst. In diesem Falle scheint indessen durch Anlagerung von schwefliger Säure an die doppelte Bindung des Citronellals überhaupt keine durch Natronlauge zersetzliche Hydrosulfonsäure zu entstehen, denn selbst die durch Schütteln von Citronellal mit einer Auflösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat gewonnene Hydrosulfonsäure scheidet auf Zusatz von Natronlauge zu der wässrigen Lösung ihres Natriumsalzes nicht nennenswerthe Mengen von Citronellal ab.

Es ist bemerkenswerth, dass beim Einleiten eines starken Kohlensäurestromes in eine Emulsion von Citronellal in Natriumsulfitlösung vorübergehend die normale, schwer lösliche Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citronellals gebildet wird. Diese Erscheinung zeigt von Neuem, dass die Bedingungen, unter denen die Elemente des Natriumbisulfits sich entweder an die Aldehydgruppe oder an die doppelte Bindung des Citronellals anlagern, sehr nahe bei einander liegen. Auch beim Schütteln von Citronellal mit Natriumsulfit- und Natriumbicarbonat-Lösung ist die vorübergehende Bildung der normalen Bisulfitdoppelverbindung beobachtet worden.

Das zimmtaldehydhydrosulfonsaure Natrium und das citronellalhydrosulfonsaure Natrium verhalten sich insofern völlig gleich, als die daraus durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Hydrosulfonsäuren bei dem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in wässriger Lösung anscheinend nicht zersetzt bzw. wahrnehmbar nicht verändert werden. Ob die Citronellalhydrosulfonsäure als gesättigte Verbindung dabei thatsächlich unverändert bleibt oder aber wie das durch Säuren ausserordentlich leicht veränderliche Citronellal unter der Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure in eine cyclische Verbindung übergeht, ist noch nicht ermittelt worden.

Hydrosulfonsäurederivate des Citrals.

Zu den nachstehenden Versuchen sind die folgenden Citralpräparate verwendet worden:

1. Citral, aus der aus Lemongrasöl bereiteten, durch Waschen mit wenig Alkohol und viel Aether sorgfältig gereinigten, krystallisirten Natriumbisulfitdoppelverbindung mit Natriumcarbonat abgeschieden,

2. Citral, von der Firma Schimmel & Co. bezogen, welches diese aus der Auflösung der normalen aus Lemongrasöl gewonnenen, krystallisirten Natriumbisulfitdoppelverbindung in überschüssiger Natriumbisulfitlösung mit Natronlauge abscheidet.

3. Citral, durch Oxydation von Geraniol erhalten und mittels der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung gereinigt, und

4. Citral, durch Oxydation von Linalool hergestellt und ebenso, wie sub 2 angegeben, gereinigt.

Die Oxydation von Geraniol geschieht zweckmässig in der Weise, dass man Geraniol in kleinen Portionen von je 50 g mit einer Lösung von 25 g Chromsäure und 40 g concentrirter Schwefelsäure in 1 L Wasser gut durchschüttelt. Es bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur sofort eine amorphe, braune Chromverbindung, welche sich bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade unter Abscheidung eines Oeles auflöst.

Das aus mehreren Portionen gewonnene Oel wird unter Zusatz von Aether mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Die auskrystallisirte Doppelverbindung wird mit Aether sorgfältig durchgeknetet und gewaschen, sodann abgepresst und mit Natriumcarbonat oder Natronlauge in der Kälte zersetzt.

Die Ausbeute an Citral beträgt 30—40 pCt. vom Gewicht des angewandten Geraniols.

Verarbeitet man Linalool in gleicher Weise, so erhält man nur 6—10 pCt. Citral vom Gewicht des verarbeiteten Linalools.

Die oben erwähnten, auf verschiedenen Wegen dargestellten Citralpräparate zeigten dieselben physikalischen Eigenschaften und bei der hierunter zu erörternden Bildung von Hydrosulfonsäurederivaten genau dasselbe Verhalten.

Normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals.

Reines Citral lässt sich quantitativ in die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung umwandeln, wenn man Sorge trägt, dass die angewandte Natriumbisulfitlösung eine ausreichende, aber nie beträchtliche Menge freier Säure enthält. Man erreicht dies, indem man etwas Essigsäure hinzufügt oder indem man eine Lösung von krystallisiertem Natriumsulfit, $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, verwendet, welche auf 1 Mol. dieses Salzes mit etwas mehr als 1 Mol. Eisessig versetzt ist.

100 Theile Citral werden mit der Auflösung von 100 Theilen Natriumbisulfit in 200 Theilen Wasser unter Zusatz von 25 Theilen Eisessig geschüttelt. Um die Berührungsfläche zu vergrössern, kann man etwas Aether hinzufügen. In wenigen Minuten erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer Krystallmasse, welche abgepresst, sodann mit Aether, eventuell unter Zusatz von etwas Alkohol, durchgeknetet und gewaschen und nochmals abgepresst wird. Der zum Waschen

angewandte Aether verdampft, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, wenn man zur Darstellung der Doppelverbindung reines Citral benutzt hat.

Die Ausbeute an der krystallisirten Doppelverbindung ist in diesem Falle quantitativ. So lieferte z. B. 1 kg reines Citral 1740 g der krystallisirten Doppelverbindung, während die Theorie 1660 g verlangt. Das Mehrgewicht rührt von Natriumbisulfit her, welches aus der concentrirten Lösung in kleinen Mengen mit auskrystallisirt.

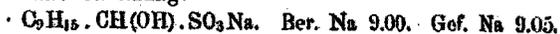
Die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals ist leicht zersetzlich. Versucht man das reine Salz in Wasser unter gelindem Erwärmen zu lösen, so tritt in der Regel Dissociation unter Abscheidung von etwas Citral ein, bevor das Salz vollständig in Lösung gegangen ist. Die partielle Dissociation erfolgt sofort, wenn man die Temperatur auf 50–60° steigert.

Dagegen lässt sich die Doppelverbindung aus der, überschüssiges Natriumbisulfit enthaltenden Mutterlauge, aus welcher sie sich abgeschieden hat, bei gelindem Erwärmen unzersetzt umkrystallisiren. Sie scheidet sich dabei in Nadeln aus. Diesen haftet aber leicht unzersetztes Natriumbisulfit an. Um die Doppelverbindung chemisch rein zu erhalten, ist es zweckmässiger, sie aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Eisessig umzukrystallisiren. Verluste sind dabei zwar nicht ganz zu vermeiden, sie sind aber nicht sehr erheblich.

500 g der gut abgepressten Doppelverbindung wurden mit 1 kg Methylalkohol unter Zusatz von 25 g Eisessig behandelt. Es blieb ein 80 g betragender anorganischer Rückstand, und aus der Lösung krystallisirten 320 g der schwerlöslichen Doppelverbindung wieder aus.

Man ersieht aus diesem Versuch, dass die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals in Berührung mit verdünnter Essigsäure ziemlich beständig ist.

Natriumbestimmung:



Reines Citral lässt sich, wie der obige Versuch zeigt, zwar quantitativ in die normale, schwer lösliche Natriumbisulfitdoppelverbindung überführen, daraus aber, wie vorsichtig man auch verfährt, nicht quantitativ regeneriren. Ob man die in Wasser vertheilte, mit Aether überschichtete, reine Doppelverbindung von vornherein nur mit Natronlauge oder mit Natriumcarbonat und Natronlauge zersetzt, immer treten Verluste an Citral ein, welche gewöhnlich zwischen 10 und 15 Procenten schwanken und zuweilen noch etwas mehr betragen.

Das aus der reinen, normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung abgeschiedene Citral zeigte die folgenden Eigenschaften:

Siedepunkt unter 20 mm	117–120°.
Volumgewicht	bei 16.5° 0.8917.
	bei 20° 0.889.
Brechungsindex n_D bei 20°	1.4884.

Die daraus dargestellte Citryl- β -naphthocinchoninsäure schmolz zunächst bei 197° und nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 199–200°. Das aus dem Citral erhaltene Semicarbazongemisch schmolz roh um 135°. Durch häufiges Umkrystallisiren aus Methylalkohol konnten daraus kleine Mengen des in Blättchen krystallisirenden, bei 171° schmelzenden Citralsemicarbazons isolirt werden.

Dass das aus der normalen, schwerlöslichen Natriumbisulfid-doppelverbindung abgeschiedene Citral bei alkalischer Condensation mit Aceton Pseudojonon liefert und dass letzteres durch Invertirung mit Säuren in Jonon übergeht, habe ich in jeder meiner Mittheilungen über Jonon nachgewiesen. Auch das neuerdings aus der sorgfältigst gereinigten Bisulfid-doppelverbindung abgeschiedene Citral habe ich in Pseudojonon und Jonon umgewandelt und daraus auch die beiden Spielarten des Jonons, α - und β -Jonon, dargestellt. Um Raum zu ersparen, führe ich die bei Prüfung der physikalischen Eigenschaften dieser Körper festgestellten Zahlen in einer anderen Mittheilung an, wo ich sie für anzustellende Vergleiche gebrauche.

Die vorstehend angeführten Eigenschaften des aus der besonders gereinigten Natriumbisulfid-doppelverbindung abgeschiedenen Citrals decken sich mit denjenigen, welche andere Forscher und ich von reinem Citral wiederholt angeführt haben. Es geht daraus hervor, dass das bislang untersuchte Citral hinlänglich gereinigt war.

Schon der Umstand, dass Citral aus der reinen Natriumbisulfid-doppelverbindung nicht völlig quantitativ regenerirt werden kann, lässt ersehen, dass diese Doppelverbindung bereits bei dem Auflösen in Wasser zum kleinen Theil in ein anderes Hydrosulfonsäurederivat des Citrals übergeht.

Stabiles Dihydrodisulfonsäurederivat des Citrals, $C_9H_{17}(SO_2Na)_2 \cdot COH$.

Die Umwandlung der normalen Natriumbisulfid-doppelverbindung des Citrals in ein stabiles, weder durch die Carbonate noch die Hydrate der Alkalimetalle zersetzliches Dihydrodisulfonsäurederivat des Citrals, erfolgt gemäss der von F. W. Semmler und mir¹⁾ gemachten Angabe quantitativ, wenn man die Doppelverbindung mit überschüssiger Natriumbisulfidlösung, welche andauernd eine saure Reaction behalten muss, bei nicht allzu niedriger Temperatur mehrere Stunden in Berührung lässt.

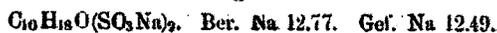
Will man das Natriumsalz des stabilen Dihydrodisulfonsäurederivats des Citrals im analysenreinen Zustande gewinnen, so geschieht die Umwandlung der normalen, durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Eisessig gereinigten Natrium-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2710.

bisulfid-doppelverbindung zweckmässig in der Weise, dass man die letztere in Wasser vertheilt und, bis sie in Lösung gegangen ist, entweder im Dampfstrom destillirt, oder aber unter Zusatz von Chloroform am Rückflusskühler kocht. Im ersteren Falle geht die Hälfte des in der normalen Natriumbisulfid-doppelverbindung vorhandenen Citrals in das Destillat und im zweiten Falle in das Chloroform über, gemäss der Gleichung:



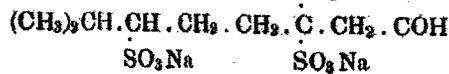
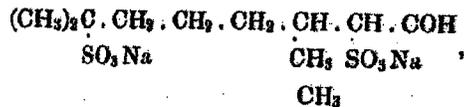
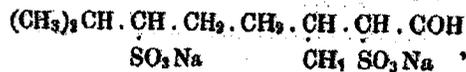
Es wird dabei eine geringe Menge freier, schwefliger Säure entwickelt. Andererseits entsteht eine entsprechende Menge eines durch Natronlauge unter Abscheidung von Citral zersetzlichen, später erwähnten Monohydro-sulfonsäurederivats des Citrals, $\text{C}_9\text{H}_{16}(\text{SO}_2\text{Na}) \cdot \text{COH}$. Um dieses zu beseitigen, wird die Lösung durch Natronlauge alkalisch gemacht und behufs Entfernung des dadurch in Freiheit gesetzten Citrals ausgeäthert. Man leitet darauf in die alkalische Lösung Kohlensäure zur Sättigung des freien Natriumhydroxyds ein und verdampft möglichst zur Trockne. Die zurückbleibende halb feste Masse, welche an der Luft schnell wieder zerfliesst, wird mit Alkohol ausgezogen, um das vorhandene Natriumcarbonat abzutrennen. Die alkoholische Lösung wird eingedampft, von Neuem mit Alkohol ausgezogen und diese Operation mehrere Male wiederholt. Die eingeeengte alkoholische Lösung wird schliesslich mit Aceton angefällt und dadurch von geringen Mengen hellgelb gefärbter Beimengungen befreit, welche das Festwerden des Abdampfrückstandes verhindern. Die so behandelte Lösung hinterlässt bei längerem Stehen im Exsiccator ein gelb gefärbtes, trocknes Natriumsalz, welches ausserordentlich leicht an der Luft zerfliesst, daher für die Zwecke der Analyse schnell zerkleinert und sodann von Neuem im Exsiccator getrocknet werden muss. Die mit dem Salze ange-stellte Natriumbestimmung beweist, dass dasselbe nach der Formel $\text{C}_9\text{H}_{17}(\text{SO}_2\text{Na})_2 \cdot \text{COH}$ zusammengesetzt ist.



Die wässrige Lösung des stabilen citraldihydrodisulfonsauren Natriums nimmt leicht Phenylhydrazin auf, ein Zeichen, dass dasselbe die unveränderte Aldehydgruppe noch enthält. Es ist jedoch bis jetzt nicht gelungen, das Phenylhydrazon oder ein anderes Aldehyd-derivat des obigen Salzes im reinen Zustande darzustellen.

Das stabile, durch Alkalihydrat weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° zersetzliche, citraldihydrodisulfonsaure Natrium, welches eine freie Aldehydgruppe enthält, sollte nach einer der im Folgenden aufgeführten vier Formeln:



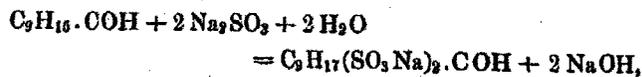


zusammengesetzt sein. Welche dieser vier möglichen Formeln die Constitution der betreffenden Verbindung zum Ausdruck bringt, ist bislang nicht ermittelt worden.

Labiles Dihydrodisulfonsäurederivat des Citrals,

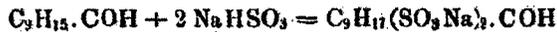


Das in Lösungen neutral reagirende Natriumsalz eines in Wasser leicht löslichen, labilen, d. h. durch überschüssige Alkalilauge in Natriumsulfit und Citral spaltbaren Dihydrodisulfonsäurederivats des Citrals bildet sich immer nach der Gleichung:



wenn eine wässrige Lösung von Natriumsulfit mit Citral geschüttelt wird. Natriumsulfit reagirt in Lösungen auf Phenolphthalein gelinde alkalisch. Die von vorhandenem Natriumsulfit herrührende alkalische Reaction lässt sich aber bei Verarbeiten von 300–400 g Natriumsulfit durch wenige Tropfen einer verdünnten, z. B. titrirten Säure aufheben. Man kann mithin die beim Schütteln von Citral mit einer durch Phenolphthalein gefärbten Natriumsulfitlösung eintretende Bildung des Salzes $\text{C}_9\text{H}_{17}(\text{SO}_2\text{Na})_2 \cdot \text{COH}$ bei dem Hinzufügen titrirter Säure genau verfolgen. Da dieses Salz durch überachüssige Alkalilauge unter Abspaltung von Citral zerlegt wird, so muss sich bei der Wechselwirkung zwischen Citral und Natriumsulfitlösung bald ein Gleichgewichtszustand herstellen, wobei eine alkalische Lösung entsteht, welche entsprechend ihrem Gehalt an freiem Alkalihydrat nur eine begrenzte Menge des obigen Salzes unzersetzt enthalten kann. Die bei der Wechselwirkung von Citral und Natriumsulfit erfolgende Bildung des Salzes $\text{C}_9\text{H}_{17}(\text{SO}_2\text{Na})_2 \cdot \text{COH}$ kommt aber zu Ende, wenn man irgend ein Agens, z. B. Essigsäure, Schwefelsäure oder auch ein saures Salz, z. B. eine ausreichende Menge von Natriumbisulfit oder Natriumbicarbonat, hinzufügt, welches das in Freiheit gesetzte Alkalihydrat bindet.

Wenn man bei der Bildung des Salzes $C_9H_{17}(SO_3Na)_2 \cdot COH$ nur das Anfangs- und End-Stadium in's Auge fasst, so lässt sich diese auch durch die Gleichung:



ausdrücken.

Da Natriumsulfit von Citral in Anwesenheit von Wasser unter Abspaltung von Natriumhydrat gebunden wird und dieses mit Natriumbisulfit immer wieder Natriumsulfit erzeugt, so versteht man, dass eine kleine Menge neutralen Natriumsulfits, welche sich in einer Natriumbisulfitlösung vorfindet, im Stande ist, die Anlagerung von 2 Mol. Natriumbisulfit an die beiden doppelten Bindungen des Citrals bei einer grossen Menge dieses Aldehyds zu bewirken und dass die Lösung schliesslich alkalisch reagiren muss, wenn das anwesende Natriumbisulfit nicht ausreicht, alles abgespaltene Natriumhydrat zu binden, bezw. wenn schliesslich in der Lösung neben dem neutral reagirenden Salz $C_9H_{17}(SO_3Na)_2 \cdot COH$ nur das gelinde alkalisch reagirende Natriumsulfit, Na_2SO_3 , zugegen ist.

Auf dem Eintreten der soeben erläuterten Reactionen beruht die von Dodge¹⁾ zuerst beobachtete Auflösung der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals in überschüssiger Natriumbisulfitlösung unter Bildung eines durch Alkalilauge in Alkalisulfit und Citral wieder zerlegbaren Salzes.

Die normale, schwerlösliche Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals kann die Elemente des Natriumbisulfits, $NaHSO_3$, nur mit der Aldehydgruppe, COH , vereinigt enthalten, weil daraus bei Einwirkung von Phenylhydrazin, Semicarbazid u. s. w. unter Abbrechen von $NaHSO_3$ leicht das Phenylhydrazon, Semicarbazon u. s. w. des Citrals entstehen.

Das labile Dihydrodisulfonsäurederivat des Citrals,



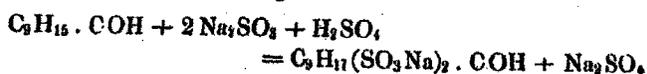
erachte ich, wie diese Formel zeigt, als durch Anlagerung von 2 Mol. Natriumbisulfit an die beiden Aethylenbindungen des Citrals entstanden, weil die Dihydrodisulfonsäure sich in einer andauernd schwach alkalisch reagirenden Lösung bildet, während die Anlagerung von $NaHSO_3$ an die Aldehydgruppe des Citrals nur in schwach saurer Lösung geschieht.

Im labilen, citraldihydrodisulfonsauren Natrium lässt sich die unveränderte Aldehydgruppe durch Umwandlung dieses Salzes in citralsemicarbazondihydrodisulfonsaures Natrium direct nachweisen. Da die Reindarstellung, wie auch die Analyse des letzteren grosse Schwierigkeiten bietet, gebe ich gleichwohl die obige Formel der labilen Citraldihydrodisulfonsäure noch mit einigem Vorbehalt.

¹⁾ Americ. chem. Journ. 12, 553.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass auch für die labile Citraldihydrodisulfonsäure eine der vier bei der stabilen Citraldihydrodisulfonsäure erörterten Formeln in Betracht zu ziehen ist; welche derselben zutrifft, wurde bislang nicht ermittelt.

Behufs Darstellung des labilen, citraldihydrodisulfonsauren Natriums im analysenreinen Zustande verfährt man zweckmässig wie folgt: Eine durch wenig Phenolphthalein roth gefärbte Auflösung von 350 g Natriumsulfit, $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, in 1 L Wasser wird mit 100 g reinem Citral geschüttelt, indem man die eintretende stark alkalische Reaction immer von Neuem durch allmählich hinzugefügte, titrirte, etwa zwanzigprocentige Schwefelsäure aufhebt. Man beobachtet die Vorsicht, die Lösung immer hellroth gefärbt, d. h. schwach alkalisch zu lassen, da sich sonst die in saurer Lösung ausschliesslich entstehende, schwerlösliche, normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals vorübergehend abscheidet. Sobald man bei dem Arbeiten mit den angeführten Mengenverhältnissen und unter Anwendung reinsten Citrals 64.4 g Schwefelsäure, H_2SO_4 , zum Neutralisiren verbraucht hat, ist alles Citral gelöst, und die neutral reagirende Flüssigkeit nimmt beim Stehen nicht wieder alkalische Reaction an. Der Process ist also genau nach der Gleichung:



verlaufen.

Man kann auf das soeben erläuterte Verhalten in der That ein Verfahren begründen, um Citral mit Schwefelsäure und Natriumsulfit zu titriren. Die im Citral vorhandenen Verunreinigungen bleiben bei dem Auflösen des Citrals ungelöst zurück und sind durch Ausäthern meist leicht zu entfernen.

Da die Producte der soeben erläuterten Reaction nur aus Natriumsulfat und dem labilen citraldihydrodisulfonsauren Natrium bestehen, bietet die Isolirung des letzteren keine erheblichen Schwierigkeiten. Man dampft die wässrige Lösung, welche möglichst neutral reagiren soll, ein, bis sie eine zähflüssige Masse bildet und zieht diese wiederholt mit heissem Methylalkohol aus. Dabei bleibt Natriumsulfat ungelöst zurück. Dasselbe schliesst hartnäckig von dem labilen citraldihydrodisulfonsauren Natrium ein, sodass die quantitative Trennung beider Salze Schwierigkeiten bietet. Es ist jedoch nicht schwer, eine von Natriumsulfat ganz freie methylalkoholische Lösung des Reactionsproductes zu bereiten.

Dampft man diese ein, so scheidet sich das labile, citraldihydrodisulfonsaure Natrium zunächst in äusserst zerfliesslichen, anscheinend Krystallwasser enthaltenden Krystallen aus. Wenn man das Eindampfen der Lösung trotzdem, und zwar unter stetem Umrühren,

fortsetzt, erhält man schliesslich einen harten, krystallinischen Rückstand, welcher sich pulvern lässt, und bei der Analyse die folgenden Zahlen gegeben hat:

$C_9H_{17}(SO_3Na)_2 \cdot COH$. Ber. Na 12.77, S 17.77.
Gef. » 12.79, » 18.25.

Die Ausbeute an labilem citraldihydrodisulfonsaurem Natrium ist abgesehen von den geringen Mengen, welche im Natriumsulfat eingeschlossen bleiben, quantitativ.

Behufs Darstellung des entsprechenden Semicarbazons wird die wässrige Lösung des mit den berechneten Mengen von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzten citraldihydrodisulfonsauren Natriums möglichst zur Trockne eingedampft. Im luftverdünnten Raume bläht sich der flüssige Abdampfrückstand zu grossen Blasen auf und giebt die letzten Antheile darin vorhandenen Wassers schnell ab. Der getrocknete und gepulverte Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, welcher das gebildete Chlornatrium ungelöst zurücklässt. Einen Ueberschuss von Natriumacetat hat man bei Darstellung des obigen Semicarbazons zu vermeiden, da Natriumacetat ebenfalls in die alkoholische Lösung übergeht. Man verdampft die alkoholische Lösung zur Trockne, zieht mit Alkohol aus und wiederholt diese Operation mehrere Male. Auf dem angegebenen Wege erhält man das Semicarbazon des labilen, durch Natronlauge leicht zersetzlichen, citraldihydrodisulfonsauren Natriums schliesslich als ein weisses Pulver, welches bei der Analyse die folgenden Zahlen gegeben hat:

$C_9H_{17}(SO_3Na)_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Ber. Na 11.03, N 10.03.
Gef. » 10.88, » 9.68.

Es ist nicht leicht, das soeben beschriebene Salz rein zu erhalten. Wenn bei dem Eindampfen die Lösung auch nur schwach alkalisch wird, spaltet sich daraus Natriumsulfit ab. Der gereinigte Abdampfrückstand giebt in einem solchen Falle bei der Analyse Zahlen, welche zwischen den von einem Monohydrosulfonsäurederivat und einem Dihydrosulfonsäurederivat des Citralsemicarbazons verlangten Werthen liegen.

Aus der wässrigen Lösung des labilen, citraldihydrodisulfonsauren Natriums wird durch Alkalihydrat reines Citral wieder abgeschieden, wie ich hierunter nachweisen werde. Es empfiehlt sich, bei der Abscheidung des Citrals die wässrige Lösung durch Schütteln mit Aether zu sättigen, Aether darüber zu schichten und Alkalilauge unter sofortigem Schütteln nur allmählich hinzuzufügen, damit Citral möglichst kurze Zeit der verharzenden Einwirkung des Alkalihydrats ausgesetzt bleibt.

Will man das labile, citraldihydrodisulfonsaure Natrium zum Zweck der Reinigung von rohem Citral benutzen, so braucht man das Salz begreiflicher Weise nicht zu isoliren, sondern stellt dasselbe

nur in Lösung dar, indem man Citral mit einer wässrigen 20--25-procentigen Lösung von Natriumsulfit schüttelt, welcher man Natriumbicarbonat hinzugefügt hat. Man wendet zweckmässig auf 1 Mol. Citral etwas mehr als 2 Mol. Natriumsulfit, $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, und 2 Mol. Natriumbicarbonat an. Nach zwei- bis drei-stündigem Schütteln wird die Lösung behufs Entfernung der Verunreinigungen ausgeäthert, darauf vorsichtig mit Alkalihydrat versetzt und das abgechiedene Citral sofort in Aether aufgenommen.

Das labile, citraldihydrodisulfonsaure Natrium ist durch Anlagerung der Elemente von 2 Mol. Natriumhydrosulfit, NaHSO_3 , an die beiden Aethylenbindungen des Citrals entstanden. Ich habe daher mit besonderer Sorgfalt geprüft, ob bei dem Regeneriren von Aldehyd aus diesem Salze in der That wieder Citral oder aber ein isomerer Aldehyd entsteht, ob also die Anlagerung und Abspaltung der Elemente von 2 Mol. Natriumhydrosulfit an denselben Stellen des Citralmoleküls geschieht.

Die angestellten Versuche haben mit unzweifelhafter Sicherheit ergeben, dass Citral und zwar völlig reines Citral zurückgebildet wird.

Beispiele:

a.

100 g mittels der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung gereinigten, aber nicht mehr ganz frischen Citrals wurden mit der Auflösung von 350 g Natriumsulfit, $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, und 150 g Natriumbicarbonat in 1 L Wasser zwei Stunden in der Maschine geschüttelt. Durch Ausäthern wurde ein 7 g wiegender Rückstand gewonnen, welcher aus verharztem Citral und etwas Methylheptenon bestand. Aus der wässrigen Lösung wurden durch überschüssige Natronlauge 90 g Citral in Freiheit gesetzt, welche nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf unter 20 mm Druck bei 117--120° siedeten, bei 20° ein Volumgewicht von 0.8894 und einen Refraktionsindex n_D von 1.4881 zeigten, mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat behandelt alsbald das um 135° schmelzende Semicarbazongemisch und daraus nach oft wiederholtem Umkrystallisiren das in Blättchen krystallisirende, bei 171° schmelzende Citralsemicarbazon und bei Anstellung der Doebner'schen Probe die zunächst bei 197° und nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 199--200° schmelzende Citryl- β -naphthocinchoninsäure gaben.

b.

50 g reines, aus der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung abgechiedenes und frisch bereitetes Citral lieferten bei der Behandlung mit 175 g Natriumsulfit und 62.5 g Natriumbicarbonat, in 500 g Wasser gelöst, einen nichtaldehydischen Rückstand von nur 0.8 g und

48 g Citral, von welchem unter 14 mm Druck 45 g constant bei 112—113° und 3 g bei 108—112° siedeten.

Das erhaltene Citral gab bei der Doebner'schen Probe die zunächst bei 197° und nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 199—200° schmelzende Citryl- β -naphthocinchoninsäure, sowie ein rohes, um 135° schmelzendes Semicarbazongemisch, aus welchem das bei 171° schmelzende, in Blättchen krystallisirende Semicarbazon des Citrals isolirt wurde.

Die angeführten Beispiele zeigen, dass man reines Citral quantitativ in das labile, citraldihydrodisulfonsaure Natrium überführen und aus diesem Salz auch nahezu quantitativ, mit 90—95 pCt. der theoretischen Ausbeute, wieder abscheiden kann. In dieser Beziehung hat die soeben beschriebene Reinigung des Citrals gegenüber der Reinigung dieses Aldehyds durch die normale, schwerlösliche Natriumbisulfid-doppelverbindung einen Vortheil voraus; denn man kann reines Citral wohl quantitativ in die normale Natriumbisulfid-doppelverbindung überführen, daraus aber nur mit Verlusten von mindestens 10—15 Procenten an der theoretischen Ausbeute wieder abscheiden.

Die im einen Falle in geringerer, im anderen Falle in etwas grösserer Menge eintretenden Verluste beruhen immer auf der Bildung des bereits beschriebenen, stabilen, citraldihydrodisulfonsauren Natriums. Um zu zeigen, dass die aus der normalen Natriumbisulfid-doppelverbindung und aus dem labilen, citraldihydrodisulfonsauren Natrium abgetrennten Citrale völlig identisch sind, stelle ich hierunter ihre Eigenschaften zusammen, wobei ich Citral aus der normalen Bisulfid-doppelverbindung als Citral I und Citral aus dem labilen, dihydrodisulfonsauren Natrium als Citral II bezeichne:

	Siedepunkt unter 20mm Druck	Volungewicht bei 20°	Brechungsindex n_D bei 20°	
Citral I	117—120°	0.8890	1.4884	
Citral II	117—120°	0.8894	1.4881	
	Citrylnaphthocinchoninsäure Schmp.		Semicarbazone Schmp.	
	roh	wiederholt umkrystallisirt	rohes Gemisch	Semicarbazon in Blättchen
Citral I	197°	199—200°	135°	171°
Citral II	197°	199—200°	135°	171°

Die in der vorstehenden Tabelle angeführten Zahlen sind, von demselben Experimentator mit den nämlichen Instrumenten ermittelt worden. Man sieht, dass sie fast vollständig zusammenfallen.

Um trotzdem nochmals besonders nachzuweisen, dass der aus dem citraldihydrodisulfonsauren Natrium regenerirte Aldehyd die doppelten Bindungen an denselben Stellen des Moleküls wie Citral

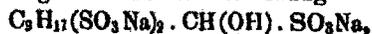
enthält, habe ich denselben nach dem Verfahren von A. Verley (Bull. soc. chim. 17 [1897], 175) in Methylheptenon und Acetaldehyd zerlegt und nach dem Verfahren von Tiemann und Semmler (diese Berichte 28, 2126) zu Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure abgebaut. Das erhaltene Methylheptenon wurde durch das bei 135–136° schmelzende Semicarbazon, das bei der Oxydation entstandene Aceton durch das bei 94–95° schmelzende Bromphenylhydrazon und die Lävulinsäure durch ihr bei 108° schmelzendes Phenylhydrazon gekennzeichnet. Die Ausbeuten an den erwähnten Spaltungs- und Oxydations-Producten waren genau dieselben, wie bei Verarbeitung von reinem Citral.

Endlich ist das aus dem labilen, citraldihydrodisulfonsauren Natrium abgeschiedene Citral auch in Pseudojonon übergeführt und dieses zu Jonon, bezw. α - und β -Jonon invertirt worden. Citral aus der normalen Natriumbisulfid-doppelverbindung und aus dem labilen, citraldihydrodisulfonsauren Natrium dargestellt, liefern dabei absolut die nämlichen Producte, deren Eigenschaften ich für die Zwecke eines anzustellenden Vergleichs in einer anderen Mittheilung angeben werde.

Die Identität der beiden verschieden gereinigten Citrale ist also mit allen Mitteln, welche in der chemischen Wissenschaft für diesen Zweck zur Zeit zur Verfügung stehen, nachgewiesen worden.

Die wässrige Lösung des labilen, citraldihydrodisulfonsauren Natriums kann mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure versetzt werden, ohne dass Abspaltung von Citral erfolgt. Die labile, durch Alkalilauge so leicht zerlegbare Citraldihydrodisulfonsäure ist also gegen Säuren verhältnissmässig beständig. Wenn die Einwirkung der Säuren aber andauert, so wird die labile Citraldihydrodisulfonsäure schnell durch Mineralsäuren, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, und langsamer durch organische Säuren, z. B. Essigsäure, in die oben beschriebene stabile Citraldihydrodisulfonsäure umgelagert. Diese Umlagerung erkennt man leicht bei dem Uebersättigen der angesäuerten Lösung mit Alkalilauge. Ist die Umwandlung vollständig erfolgt, so wird dadurch kein Citral mehr abgeschieden; ist sie nicht völlig eingetreten, so ruft Alkalilauge noch eine mehr oder minder beträchtliche Ausscheidung von Citral hervor.

Ebenso leicht wie Citral und unter den nämlichen Bedingungen wird die normale Natriumbisulfid-doppelverbindung des Citrals von Natriumsulfidlösung aufgenommen. Da die Abspaltung von NaHSO_3 von der Aldehydgruppe des Citrals bereits bei gelinde alkalischer Reaction der Flüssigkeit erfolgt und diese zur Anlagerung von NaHSO_3 an die Aethylenbindungen des Citrals nothwendig ist, gelangt man auf diesem Wege nicht zu der Verbindung



welche dreimal den Rest SO_3Na enthält. Das zuletzt erwähnte Salz wird sich voraussichtlich in der mit Natriumbisulfid im gelinden Ueberschuss versetzten wässrigen Lösung des labilen, citraldihydrodisulfonsauren Natriums befinden. Es ist indessen bisher nicht gelungen, es daraus im analysenreinen Zustande abzuschneiden.

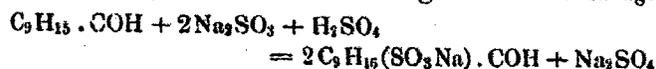
Sehr bemerkenswerth ist die leichte Abspaltbarkeit von 1 Molekül Natriumhydrosulfid, NaHSO_3 , auch aus dem labilen, citraldihydrodisulfonsauren Natrium.

Citralhydrosulfonsaures Natrium, $\text{C}_9\text{H}_{16}(\text{SO}_3\text{Na})\cdot\text{COH}$.

Das soeben erwähnte Salz wird unter Bildung von labilem, citralhydromonosulfonsaurem Natrium zersetzt, wenn man es in wässriger Lösung mit Citral schüttelt. Die wässrige Lösung des labilen, citraldihydrodisulfonsauren Natriums nimmt allerdings nur etwa zwei Drittel der nach der Gleichung:



erforderlichen Menge Citral auf. Es wurde auch der Versuch gemacht, das citralhydrosulfonsaure Natrium gemäss der Gleichung:

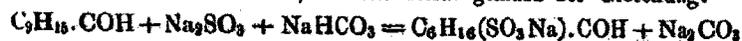


durch Wechselwirkung genau äquivalenter Mengen von Citral, Natriumsulfid und Schwefelsäure darzustellen; aber auch in diesem Falle konnte in schwach alkalischer Lösung nicht die gesammte, nach der vorstehenden Gleichung erforderliche Menge Citral zur Auflösung gebracht werden. Es bilden sich mithin unter den zuletzt angeführten Bedingungen neben dem citralhydrosulfonsauren Natrium immer gewisse Mengen der labilen und vielleicht auch der stabilen Citraldihydrodisulfonsäure. Das citralhydrosulfonsaure Natrium ist noch leichter löslich in Methylalkohol als die disulfonsauren Natriumsalze. Durch eine rationelle Extraction des Abdampfrückstandes mit Methylalkohol und sehr vorsichtiges Eindampfen der methylalkoholischen Lösung in kleinen Portionen ist es gelungen, auch dieses Salz in fester Form zu gewinnen und zu analysiren.



Die wässrige Lösung des citralhydromonosulfonsauren Natriums scheidet auf Zusatz von Alkalilauge sofort Citral ab. Auch dieses Salz ist also in dem soeben angeführten Sinne labil. In sauren Lösungen ist die Citralhydrosulfonsäure weniger zersetzlich. Ob sie dabei in eine gegen Alkalilauge beständige Monosulfonsäure übergeht oder sich in einem anderen Sinne zersetzt, wurde nicht ermittelt.

Die Bildung von citralhydromonosulfonsaurem Natrium hat mich zu dem Versuch veranlasst, ob sich Citral gemäss der Gleichung:

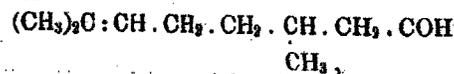


durch Schütteln von 1 Mol.-Gew. Citral mit 1 Mol.-Gew. Natriumsulfit und 1 Mol.-Gew. Natriumbicarbonat in citralhydrosulfonsaures Natrium umwandeln und so reinigen lassen. Bei Ausführung dieses Versuchs gingen indessen 9 Procent des dazu angewandten reinen Citrals nicht in die wässrige Lösung über, ein Beweis, dass sich auch in diesem Falle eine Disulfonsäure neben der Monosulfonsäure gebildet hat. Von den übrigen 91 Procent Citral konnten ca. 85 Procent durch Natronlauge aus der wässrigen Lösung zurückgewonnen werden.

Noch ist anzuführen, dass das labile, citraldihydrodisulfonsaure Natrium, welches man einmal bis zum Verlust des Krystallwassers eingedampft hat, allem Anschein nach die Fähigkeit verloren hat, weitere Mengen von Citral aufzunehmen, obschon aus der Lösung des Salzes Citral durch Alkalilauge nach wie vor abgeschieden wird, das Salz also nicht in weitgehender Weise umgelagert sein kann.

Aus der wässrigen Lösung des labilen, citraldihydrodisulfonsauren und des citralhydromonosulfonsauren Natriums wird Citral auch beim Kochen mit Sodalösung in Freiheit gesetzt. Es lässt sich darauf aber kein praktisches Verfahren zur Abscheidung des Citrals begründen, weil dasselbe von Natriumcarbonat in der Wärme zersetzt wird.

Was schliesslich die Constitution der Citralhydromonosulfonsäure anlangt, so liegen zur Zeit noch keine Anhaltspunkte zur Beurteilung des Platzes vor, welchen der Sulfonsäurerest im Molekül dieser Verbindung einnimmt. Aus ihrer Bildung in alkalischer Lösung und ihrer Verschiedenheit von der normalen Natriumdisulfitdoppelverbindung des Citrals folgt nur, dass sie die unveränderte Aldehydgruppe noch enthält und also nach der Formel $C_9H_{16}(SO_3Na).COH$ zusammengesetzt ist. Im Zimmtaldehyd und im Citral haftet der Aldehydrest, COH , an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaar. Aus dem unter der vereinigten Einwirkung von Natriumsulfit und Natriumbisulfit ausserordentlich leicht erfolgenden Uebergang des nach der Formel



constituirten Citronellals in ein weder durch Natriumcarbonat noch durch Natronlauge zerlegbares Hydrosulfonsäurederivat ergibt sich aber, dass nicht etwa das Vorhandensein der Atomgruppe: $C:CH.COH$ Vorbedingung für die Anlagerung der Elemente des Natriumbisulfits an die Aethylenbindung eines ungesättigten Aldehyds ist.

Vom Citral sind nunmehr, abgesehen von der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung, drei Hydrosulfonsäureabkömmlinge bekannt:

1. die stabile Dihydrodisulfonsäure,
2. die labile Dihydrodisulfonsäure,
3. die labile Hydromonosulfonsäure.

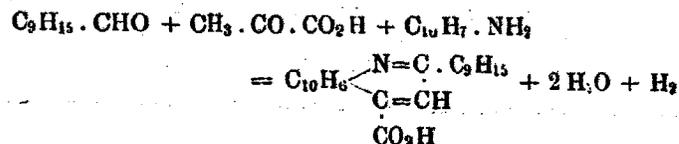
Die für die Dihydrodisulfonsäurederivate des Citrals in Betracht zu ziehenden vier Strukturformeln habe ich oben mitgeteilt. Es liegt nahe, den Unterschied im chemischen Verhalten zwischen der stabilen und labilen Dihydrodisulfonsäure auf Strukturverschiedenheiten beider Verbindungen zurückzuführen. Man hat dabei namentlich mit der Möglichkeit zu rechnen, dass entweder die an den methylieren oder die an den benachbarten Kohlenstoffatomen sulfonirten Aldehyde unter der Einwirkung von Alkalilauge leichter die Atomgruppe HSO_3Na in Form von Natriumsulfid abspalten und Citral regenerieren. Meines Wissens sind bisher Beobachtungen nicht gemacht worden, welche zu beurtheilen gestatten, ob und wann die eine oder andere der soeben erwähnten beiden Eventualitäten zutrifft.

Ausser den Natriumsalzen der beschriebenen Hydrodisulfonsäuren haben wir auch die Kaliumsalze derselben dargestellt. Das Arbeiten mit Kaliumsulfid und Kaliumhydrodisulfid bietet indessen vor der Anwendung von Natriumsulfid und Natriumhydrodisulfid keine Vortheile, weil die Kaliumsalze weit löslicher als die Natriumsalze sind und man bei ihrer Verwendung daher leicht Verluste erleidet.

555. Ferd. Tiemann: Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Citrals.

(Eingegangen am 24. December.)

Die zuerst bekannt gewordene charakteristische, in kurzer Zeit ausführbare Reaction auf Citral ist die Döbner'sche Citralprobe ¹⁾. Bei derselben wird das Citral gemäss der Gleichung:



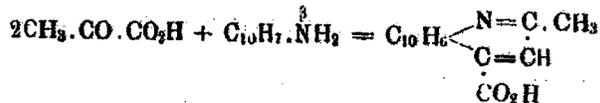
durch Kochen mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin in alkoholischer Lösung in Citryl- β -naphthocinchoninsäure umgewandelt.

Der obigen Gleichung entsprechend hat man auf 20 g Citral 12 g Brenztraubensäure und 20 g β -Naphthylamin anzuwenden.

Bereits O. Doebner hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Reaction wenigstens theilweise einen anderen Verlauf nehme, wenn

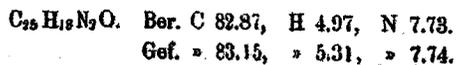
¹⁾ O. Döbner, diese Berichte 27, 354 und 2026.

es an Aldehyd fehle, dass in diesem Falle die Brenztraubensäure partiell in Kohlensäure und Acetaldehyd zerfalle und demgemäss auch entsprechend der Gleichung:



unter Bildung der bei 310° schmelzenden α -Methyl- β -naphthocinchoninsäure mit β -Naphthylamin reagire.

Neuere Versuche von O. Döbner¹⁾ haben ergeben, dass ausser der bei 310° schmelzenden α -Methyl- β -naphthocinchoninsäure noch eine um 230–232° schmelzende, neutrale, den gleichzeitig gebildeten β -Naphthocinchoninsäuren hartnäckig anhaftende Substanz entsteht, wenn man in alkoholischer Lösung 12 Th. Brenztraubensäure mit 20 Th. β -Naphthylamin mehrere Stunden kocht. Die neutrale Substanz, welche sich nach meinen Erfahrungen vollständig erst durch wiederholtes Auflösen der gebildeten β -Naphthocinchoninsäuren in Ammoniak und Ausfällen mit Essigsäure abtrennen lässt, ist, wie es scheint, durch Wechselwirkung zwischen Methyl- β -naphthocinchoninsäure und überschüssigem β -Naphthylamin entstanden und nach den hierunter angeführten Analysenzahlen als das β -Naphthalid der Methyl- β -naphthocinchoninsäure anzusprechen, womit im Einklang steht, dass die neutrale Substanz durch siedende alkoholische Kalilauge unter langsam erfolgender Abspaltung von β -Naphthylamin zersetzt wird.



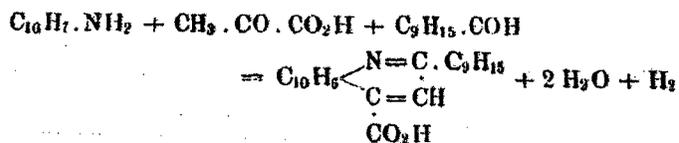
Es ist bekannt und in den Döbner'schen Veröffentlichungen über die α -Alkylocinchoninsäuren²⁾ wiederholt betont worden, dass die α -Alkylocinchoninsäuren bei der Wechselwirkung zwischen einem Aldehyd, Brenztraubensäure und einem primären aromatischen Amin keineswegs als einzige Producte entstehen, sondern dass, wahrscheinlich in Folge des bei der Reaction abgespaltenen Wasserstoffs, gleichzeitig erhebliche Mengen nicht krystallisirbarer, leichter löslicher, noch nicht näher untersuchter Substanzen sich bilden, welche indessen die Abscheidung der α -Alkylocinchoninsäuren nicht hindern.

Bei der Döbner'schen Citralprobe wird unter Anwendung reiner Ausgangsmaterialien aus reinem Citral etwa die gleiche Gewichtsmenge

¹⁾ Siehe die in diesem Heft (S. 3195) abgedruckte Mittheilung des genannten Forschers: »Zur Kenntniss des Citrals«.

²⁾ Ann. d. Chem. 242, 265 und 249, 99 und 110.

Citryl- β -naphthocinchoninsäure erhalten. Es sind das ca. 46 pCt. der theoretischen Ausbeute, welche von der Gleichung:



angezeigt wird.

Die bei der Döbner'schen Citralprobe entstehende Citryl- β -naphthocinchoninsäure krystallisirt in der Regel verhältnissmässig rein aus, vorausgesetzt, dass auf die angewandten Mengen von Brenztraubensäure und β -Naphthylamin eine ausreichende Menge von Citral zugegen ist. Dagegen mischt sich, wie sich von selbst versteht, der Citryl- β -naphthocinchoninsäure immer Methyl- β -naphthocinchoninsäure, wie auch der oben erwähnte, um 232° schmelzende neutrale Körper bei, wenn es bei der Reaction an Citral fehlt. Wie Hr. O. Döbner, mit welchem ich diese Erscheinungen eingehend erörtert habe, mir mittheilte, lässt sich die Citryl- β -naphthocinchoninsäure, wenn auch nicht quantitativ, so doch in einer für ihre qualitative Kennzeichnung ausreichenden Weise von gleichzeitig entstandener Methyl- β -naphthocinchoninsäure trennen, entweder indem man das Gemisch mit einer zur Auflösung unzureichenden Menge Alkohols auskocht, die erste aus der alkoholischen Lösung fallende Krystallisation verwirft und die aus der Mutterlauge sich abscheidende Naphthocinchoninsäure prüft, oder aber indem man das Gemisch in heissem Eisessig aufnimmt, das beim Erkalten sich abscheidende Gemisch von Naphthocinchoninsäuren verwirft und aus der davon abfiltrirten eisessigsäuren Lösung die Citryl- β -naphthocinchoninsäure durch Wasser fällt. Ich habe diese Beobachtungen controllirt und bestätigt gefunden.

Wenn den erhaltenen Naphthocinchoninsäuren auch die um 232° schmelzende neutrale Substanz beigemischt ist, bezw. beigemischt sein kann, worauf man bei der Untersuchung citralarmer Oele immer gefasst sein muss, empfiehlt es sich, einem früher von O. Döbner gemachten Vorschlage¹⁾ folgend, die Naphthocinchoninsäuren durch Aufnehmen in alkoholischer Salzsäure in ihre krystallisirten Chlorhydrate umzuwandeln, diese in Ammoniak aufzulösen und aus der ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure wieder zu fällen.

Die vorstehende Darlegung lässt erschen, dass man mittels der Döbner'schen Probe Citral auch dann scharf nachweisen kann, wenn man dasselbe mit einem Ueberschuss von Brenztraubensäure und β -Naphthylamin behandelt hat. Dass man in einem solchen Falle aus einer neben Citryl- β -naphthocinchoninsäure erhaltenen, in Alkohol oder Eisessig

¹⁾ Diese Berichte 27, 2025.

schwerer löslichen Substanz nicht auf die Anwesenheit eines zweiten Aldehyds schliessen darf, ist ebenso einleuchtend.

Der Schmelzpunkt der Citryl- β -naphthocinchoninsäure ist neuerdings mehrfach discutirt worden. Derselbe ist in meinem Laboratorium nach einmaligem Umkrystallisiren gewöhnlich, Döbner's Angabe entsprechend, bei 197° und nach mehrmaligem Umkrystallisiren etwas höher bei 199—200° beobachtet worden, kann aber, wenn man schnell erhitzt, noch etwas höher gefunden werden. In dieser Beziehung verhält sich die Citryl- β -naphthocinchoninsäure genau ebenso wie andere chemische Substanzen, welche sich beim Erhitzen theilweise zersetzen. O. Döbner hat mit Recht auf diesen Umstand in der in diesem Hefte abgedruckten Mittheilung »Zur Kenntniss des Citrals« besonders hingewiesen.

Reines Citral liefert bei der Döbner'schen Probe, wie schon bemerkt wurde, etwa die gleiche Gewichtsmenge Citryl- β -naphthocinchoninsäure vom Schmp. 197°. Bei Anwendung der Döbner'schen Probe auf citralhaltige ätherische Oele beträgt die Ausbeute gewöhnlich nur 80—85 pCt. vom Gewicht des darin vorhandenen Citrals, da die in den ätherischen Oelen gleichzeitig vorhandenen Terpene und Terpenalkohole die Abscheidung der Citryl- β -naphthocinchoninsäure etwas beeinträchtigen.

Unter Zugrundelegung der angegebenen Verhältnisse kann man nach dem Ausfall der Döbner'schen Probe auch die Menge des in einem ätherischen Oele befindlichen Citrals annähernd schätzen, wie O. Döbner es bei der vor Kurzem¹⁾ ausgeführten Untersuchung des Lemongrasöls gethan hat. Diese Schätzung trifft, wie sich von selbst versteht, nur so lange zu, als bei der Döbner'schen Probe alsbald annähernd reine Citryl- β -naphthocinchoninsäure auskrystallisirt. Wenn zunächst ein höher schmelzendes Gemisch von Citryl- β -naphthocinchoninsäure mit Methyl- β -naphthocinchoninsäure und dem um 232° schmelzenden neutralen Körper sich abscheidet, so kann man daraus, wie dargethan wurde, für die Zwecke des qualitativen Citralnachweises wohl Citryl- β -naphthocinchoninsäure isoliren, aus der davon erhaltenen Menge aber keinen Rückschluss mehr auf den Procentgehalt des untersuchten Oeles an Citral ziehen.

Mittels der Döbner'schen Probe habe ich neuerdings 1. Citral, aus der aus Lemongrasöl bereiteten normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung mit Natriumcarbonat abgeschieden, 2. Citral, aus Lemongrasöl durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat isolirt, 3. das Handelscitral der Firma Schimmel & Co.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1891.

in Leipzig, 4. Citral, durch Oxydation von Geraniol erhalten, und 5. Citral, durch Oxydation von Linalool bereitet, geprüft und festgestellt, dass alle diese Citralpräparate in annähernd gleichen Quantitäten dieselbe Citryl- β -naphthocinchoninsäure liefern, welche unter gleichen Bedingungen erhitzt, genau bei derselben Temperatur schmilzt, durch alkoholische Salzsäure in dasselbe Chlorhydrat übergeführt und aus der ammoniakalischen Auflösung des Chlorhydrats immer in gleicher Weise durch Essigsäure wieder abgeschieden wird.

O. Döbner¹⁾ hat als einen Vortheil seiner Probe hervorgehoben, dass mittels derselben neben Citral auch Citronellal nachzuweisen sei. Diese Angabe ist neuerdings in Zweifel gezogen worden. Einmal mit der Untersuchung der Döbner'schen Probe beschäftigt, habe ich dieselbe auch auf künstlich hergestellte Gemische von reinem Citral und reinem Citronellal ausgedehnt.

Wenn man darauf achtet, dass das Gemisch der Aldehyde auf Brenztraubensäure und β -Naphthylamin annähernd im Verhältniss von 1 Mol. Aldehyd zu 1 Mol. Brenztraubensäure und 1 Mol. β -Naphthylamin wirkt, so treten im Allgemeinen die Erscheinungen ein, wie sie O. Döbner beschrieben hat. Man erhält zuerst ein unregelmässig und je nach dem Mischungsverhältniss des untersuchten Aldehydpräparats verschieden schmelzendes Gemenge von β -Naphthocinchoninsäuren. Dieses Gemenge schmolz z. B. bei einem Citronellalgehalt des geprüften Aldehydpräparats von 10 pCt. bei 180—190°. Zum Zweck der Reinigung wurde das Gemisch in Ammoniak gelöst und daraus durch Essigsäure wieder gefällt. Bei dem Umkrystallisiren aus Alkohol schied sich sodann, wie Döbner angiebt, zuerst Citryl- β -naphthocinchoninsäure ab und aus dem aus der Mutterlaug erhaltenen Product konnte durch rationelles Umkrystallisiren ohne Schwierigkeit reine, bei 225° schmelzende Citronellyl- β -naphthocinchoninsäure isolirt werden.

Auf dem soeben erläuterten Wege konnten in dem Aldehydgemisch mit voller Sicherheit noch 10 Procent Citronellal nachgewiesen werden. Bei Anwesenheit von nur 5 Procent Citronellal in dem Gemisch wurde der Nachweis des Citronellals schwieriger, da, wie leicht begreiflich, schliesslich nur geringe Mengen von der Citronellyl- β -naphthocinchoninsäure auskrystallisirten, welche schon zwischen 210—215°, statt bei 225° schmolzen. Zuverlässige Rückschlüsse auf den Procentgehalt eines Gemisches an Citral und Citronellal lassen sich aus den beim fractionirten Krystallisiren erhaltenen Mengen von Citryl- und Citronellyl- β -Naphthocinchoninsäure meines Erachtens nicht ziehen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 354 und 2026.

Citralidencyanessigsäure, $C_9H_{13}.CH : C \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$

Im Cyanessigeste sind die Wasserstoffatome der Methylengruppe, analoge Bedingungen vorausgesetzt, ähnlich leicht wie in den Methylengruppen des Malonsäureesters oder des Acetessigesters zu substituieren. A. Haller¹⁾ zumal hat den Cyanessigeste zu mannichfaltig verschiedenen Synthesen benutzt.

Von der Firma Haarmann & Reimer bin ich auf ein schön krystallisierendes Derivat des Citrals aufmerksam gemacht worden, welches durch alkalische Condensation von Citral mit Cyanessigsäure mit grosser Leichtigkeit zu erhalten ist und sich in vortrefflicher Weise für den Nachweis des Citrals eignet. Hr. A. Strebel hat diese interessante Verbindung aufgefunden und für ihre Darstellung und industrielle Verwendung Patentschutz nachgesucht. Ich bin Hrn. Strebel für die Bereitwilligkeit, mit welcher er diese Substanz für meine wissenschaftlichen Untersuchungen zur Verfügung gestellt hat, zu bestem Danke verpflichtet.

Behufs Darstellung der Citralidencyanessigsäure fügt man der Auflösung von Cyanessigsäure in etwa 3 Theilen Wasser auf je 1 Mol. Cyanessigsäure 2 Mol. Natriumhydrat in Form von 30-procentiger Natronlauge hinzu und schüttelt die alkalische Lösung mit 1 Mol. Citral. Dieses löst sich, wenn rein, vollständig auf. Beim Ansäuern der Lösung scheidet sich die gebildete Citralidencyanessigsäure entweder als in kurzer Zeit erstarrendes Oel oder sofort krystallinisch ab. Sie wird durch Umkrystallisiren aus warmem Benzol, oder aus wenig Benzol und Ligroin in dicken, gelben Krystallen vom Schmp. 122° gewonnen.

$C_{13}H_{17}NO_3$. Ber. C 71.23, H 7.76, N 6.89.
Gef. » 71.44, » 8.44, » 6.56.

Die Citralidencyanessigsäure schmilzt direct nach dem Ausfällen um 85—90°. Die Ausbeute an dem soeben erwähnten Rohproduct beträgt 92—95 pCt. der theoretischen Ausbeute. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin werden daraus 73—75 pCt. der theoretischen Ausbeute an reiner, bei 122° schmelzender Säure erhalten.

Durch Schütteln mit einer wässrigen, alkalischen Lösung von Cyanessigsäure ist citralhaltigen, ätherischen Oelen das Citral leicht und vollständig zu entziehen. Die dabei ungelöst bleibenden Antheile bestehen aus den nicht aldehydischen Bestandtheilen des geprüften ätherischen Oeles. Aus der alkalischen, durch wiederholtes Ausäthern gereinigten Lösung wird durch Ansäuern das gebildete Con-

¹⁾ Siehe z. B. Compt. rend 106, 1171 und 1413.

densationsproduct nahezu quantitativ abgechieden. Durch einmaliges Umkrystallisiren ist festzustellen, ob Citralidencyanessigsäure vorliegt.

Man ersieht hieraus, dass die alkalische Condensation des Citrals mit Cyanessigsäure zu Citralidencyanessigsäure ein vortreffliches Mittel bietet, um Citral als solches zu kennzeichnen und in ätherischen Oelen annähernd quantitativ zu bestimmen.

Die soeben angegebene Probe ist oft mit

1. Citral, aus Lemongrasöl mittels der normalen Bisulfitdoppelverbindung dargestellt,
 2. Citral, aus Lemongrasöl durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat dargestellt,
 3. Handelscitral der Firma Schimmel & Co.,
 4. Citral aus Geraniol und
 5. Citral aus Liualool
- angestellt worden und hat immer das nämliche Resultat geliefert.

Semicarbazone des Citrals.

Das auf bekanntem Wege, durch Einwirkung von Citral auf eine schwach alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat dargestellte Semicarbazon des Citrals bildet ein Gemisch isomerer Semicarbazone, welches je nach der Art des Umkrystallisirens, wie wiederholt von mir festgestellt worden ist, zwischen 130 und 171° und wenn noch geringe Verunreinigungen zugegen sind, zwischen 120—171° schmilzt. Barbier und Bouveault¹⁾ glaubten früher, aus diesem Gemisch drei isomere Semicarbazone von den Schmelzpunkten 135, 160 und 171° isolirt zu haben, denen drei structurisomere Citrale entsprechen sollten. Ich habe in der Mittheilung »Zur Geschichte des Citrals« dargelegt, dass diese Ansicht jeder experimentellen Begründung entbehrt und constatirt, dass die genannten Autoren das bei 135° und das bei 171° schmelzende Semicarbazon schliesslich als Semicarbazone raumisomerer Citrale angesprochen haben.

Die oben erwähnten fünf Citralpräparate: Citral aus der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung, Citral, durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat isolirt, u. s. f. geben sämmtlich unter den angeführten Verhältnissen das zwischen 130 und 171° schmelzende Semicarbazongemisch. Zwar herrscht gelegentlich in dem einen Präparat eine in Nadeln bzw. Prismen und in einem

¹⁾ Compt. rend. 122, 84.

anderen Präparat eine in Blättchen krystallisierende Form des Citralsemicarbazons dem Anschein nach vor.

Eine glückliche Beobachtung meines Mitarbeiters, des Hrn. Dr. G. Lemme, bezeichnet einen Fortschritt in der chemischen Erkenntnis der Citralsemicarbazone. Der Genannte hat gefunden, dass aus den obigen fünf Citralpräparaten übereinstimmend zunächst nur ein in flachen Nadeln krystallisierendes, bei 164° schmelzendes Citralsemicarbazon in guter Ausbeute erhalten wird, wenn man in eisessigsaurer Lösung auf Citral direct Semicarbazidchlorhydrat, ohne Zusatz von Natriumacetat, wirken lässt. Zur Darstellung dieses Citralsemicarbazons, dessen Schmelzpunkt sich bei wiederholtem Umkrystallisiren auch aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht mehr ändert, verfährt man zweckmässig wie folgt:

Eine Auflösung von 5 Theilen Citral in 30 Theilen Eisessig wird mit der Auflösung von 4 Theilen Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich in erheblicher Menge und zwar zu 60—70 pCt. der theoretischen Ausbeute ein Semicarbazon des Citrals in Nadeln aus, welches nach zwei- bis drei-maligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol constant bei 164° schmilzt.

$C_{10}H_{13}N_3O$. Ber. C 63.16, H 9.09.

Gef. » 62.94, » 9.46.

Aus der von diesem Semicarbazon abfiltrirten, eisessigsaurer Lösung wird durch Verdünnen mit Wasser, Uebersättigen mit Natriumcarbonat und Ausäthern ein Semicarbazon des Citrals in geringer Menge gewonnen, welches sich bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Methylalkohol in constant bei 171° schmelzenden Blättchen ausscheidet. Dieses Semicarbazon hat sich als völlig identisch mit dem schwer löslichen Semicarbazon erwiesen, welches aus irgend einem mittels der gewöhnlichen Semicarbazidchlorhydrat-Natriumacetat-Methode dargestellten, in der Regel um 135° schmelzenden Citralsemicarbazongemisch durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren gewonnen wird. Durch einen besonderen Versuch wurde constatirt, dass der Schmelzpunkt sich nicht ändert, wenn man die auf verschiedenen Wegen dargestellten, bei 171° schmelzenden, in Blättchen krystallisirenden Citralsemicarbazone mit einander mischt, bezw. das Gemisch umkrystallisirt.

Bei der Analyse des bei 171° schmelzenden Semicarbazons wurden die folgenden Zahlen erhalten.

$C_{10}H_{13}N_3O$. Ber. C 63.16, H 9.09.

Gef. » 62.88, » 9.43.

Ich habe bereits erwähnt, dass gelegentlich mittels des gewöhnlichen Semicarbazidchlorhydrat-Natriumacetat-Verfahrens Gemische von Citralemicarbazonen erhalten werden, welche dem Anschein nach wesentlich aus einem in Nadeln krystallisirenden Semicarbazon bestehen. Das durch Oxydation von Geraniol dargestellte Citral, sowie Citral, aus der normalen, durch vorsichtiges Umkrystallisiren gereinigten Natriumbisulfid-Doppelverbindung erhalten, haben mehrfach, aber nicht regelmässig, solche Semicarbazongemische geliefert.

Wenn man diese systematisch aus Benzol und Methylalkohol umkrystallisirt, gelingt es, daraus ebenfalls das bei 164° schmelzende Citralemicarbazon zu isoliren.

Die Identität des so gewonnenen, bei 164° schmelzenden Semicarbazons mit dem durch Einwirkung von Citral auf eine eisessigsäure Lösung von Semicarbazidchlorhydrat leicht erhältlichen, bei 164° schmelzenden Citralemicarbazon wurde durch Zusammenreiben beider Präparate und die direct und nach dem Umkrystallisiren des Gemisches vorgenommene Schmelzpunktbestimmung dargethan; es wurde dabei keinerlei Aenderung des Schmelzpunktes beobachtet.

Damit ist der Beweis erbracht, dass bei der Einwirkung von Citral sowohl auf eine schwach alkoholische Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, als auch auf eine eisessigsäure Lösung von Semicarbazidchlorhydrat die nämlichen Semicarbazone und zwar nur das bei 164° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Semicarbazon und das bei 171° schmelzende, in Blättchen krystallisirende Semicarbazon entstehen. Von dem letzteren werden immer nur geringe Mengen, nach den bislang angestellten Versuchen 6 bis höchstens 10 pCt., gebildet; es ist gleichwohl, weil am schwersten löslich, durch die gewöhnliche Methode des Umkrystallisirens aus dem Semicarbazongemisch am leichtesten zu isoliren.

Wenn man das bei 164° schmelzende Citralemicarbazon mit einer geringen Menge, 6–10 pCt., des bei 171° schmelzenden Citralemicarbazons verreibt, so schmilzt das Gemenge um 135° und zeigt nach wiederholtem Umkrystallisiren den bekannten, zwischen 130 und 171° schwankenden Schmelzpunkt der Citralemicarbazongemische. Aus diesem Versuche ergibt sich abermals, dass unter den bislang innegehaltenen Bedingungen immer nur die oben angegebenen, zwei Semicarbazone aus Citral entstehen. Ein jedes Citral, ob natürlich vorkommend oder durch Oxydation eines Terpenalkohols erhalten, liefert beide Semicarbazone.

Es ist bekannt, dass aus den Semicarbazonen der Ketone die letzteren in der Regel leicht durch Schwefelsäure zu regeneriren sind. Bisher ist allgemeiner angenommen — auch ich bin dieser An-

sicht gewesen —, dass Citral aus seinen Semicarbazonen nicht zurückgewonnen werden könne. Diese Ansicht ist unrichtig. Die mehrfach angezeifelte Angabe von Barbier und Bouveault¹⁾, dass die Citralsemicarbazone durch Schwefelsäure zu zerlegen seien, hat sich vielmehr als vollkommen zutreffend erwiesen. Allerdings wird, wie die genannten Autoren auch angeben, ein grosser Theil — nach meiner Schätzung 70—80 pCt. — des aus den Semicarbazonen abgespaltenen Citrals durch die überschüssige Schwefelsäure in Cymol, bezw. dem Cymol nahestehende, cyclische Derivate des Citrals übergeführt.

Barbier und Bouveault²⁾ empfehlen, die Zersetzung der Citralsemicarbazone durch 15-procentige Schwefelsäure in der Siedehitze vorzunehmen. In meinem Laboratorium sind die besten Resultate erhalten worden, als die concentrirte alkoholische Lösung der Citralsemicarbazone mit der äquivalenten Menge von saurem schwefelsaurem Kalium oder auch 10-procentiger Schwefelsäure im gelinden Ueberschuss versetzt und das Gemisch sodann der Destillation im Dampfstrom unterworfen wurde. Dabei geht citralhaltiges Cymol in das Destillat über, welchem das Citral durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfid und Natriumbicarbonat entzogen wird. Das aus dieser Lösung durch Natronlauge abgeschiedene Citral wurde als solches durch Darstellung der bei 199—200° schmelzenden Citrylnaphtocinchoninsäure und der bei 122° schmelzenden Citralidencyanessigsäure gekennzeichnet.

Da das gewöhnliche Citralsemicarbazongemisch, wie dargethan wurde, zu etwa 90 pCt. aus dem bei 164° schmelzenden Citralsemicarbazon besteht, ist durch den angeführten Versuch anreichend festgestellt, dass aus diesem Semicarbazon Citral regenerirt werden kann.

Für das in der Regel in nur geringer Menge gebildete, bei 171° schmelzende Citralsemicarbazon haben diesen Nachweis Barbier und Bouveault bereits erbracht, indem sie constatirten, dass das daraus zurückgewonnene Citral ein bei 135° schmelzendes Semicarbazon liefert. Von diesem steht nunmehr fest, dass es ein Gemisch der beiden, oben definirten Semicarbazone des Citrals ist, woraus unmittelbar folgt, dass aus dem bei 171° schmelzenden Semicarbazon durch Schwefelsäure gewöhnliches Citral abgespalten wird.

Obschon, wie bemerkt, bei Einwirkung von Citral auf die essigsaure Lösung von Semicarbazidchlorhydrat das bei 164° schmelzende Citralsemicarbazon in guter Ausbeute entsteht, dürfte es kaum angezeigt sein, dieses Verfahren zur quantitativen Schätzung des Citrals in einer citralhaltigen Mischung heranzuziehen.

¹⁾ Compt. rend. 121, 1159.

²⁾ loc. cit.

Dieses Ziel lässt sich in einfacherer Weise erreichen, indem man das Citral der Mischung in Form von Citralideneyanessigsäure entzieht, oder daraus als normale Natriumbisulfid Doppelverbindung abscheidet, oder endlich durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat in das labile, citraldihydrodisulfonsaure Natrium überführt.

Quantitative Bestimmung des Citrals mittels der normalen Natriumbisulfid Doppelverbindung.

In der Mittheilung über die Hydrosulfonsäurederivate des Zimtaldehyds, Citronellals und Citrals habe ich erläutert, dass beim Schütteln von Citral mit Natriumbisulfidlösung nur dann ausschliesslich und in quantitativer Menge die normale, schwerlösliche Natriumbisulfid Doppelverbindung entsteht, wenn die Natriumbisulfidlösung eine hinlängliche Menge freier Säure enthält. Eine ausreichende Gewähr dafür kann man sich durch einen passenden Zusatz von Eisessig zu der Natriumbisulfidlösung verschaffen oder indem man eine Lösung des krystallisirten Natriumsulfits auf 1 Mol. Na_2SO_3 mit etwas mehr als 1 Mol. Essigsäure versetzt. Die Wechselwirkung muss ferner bei möglichst niederer Temperatur stattfinden. Citralhaltigen Oelen kann man durch Schütteln mit einer essigsäurehaltigen Natriumbisulfidlösung das Citral quantitativ entziehen, muss aber in diesem Falle das Durchschütteln zwei bis drei Male wiederholen. Wenn die ätherischen Oele verharzte Antheile in etwas grösserer Menge enthalten, was z. B. bei rohem Lemongrasöl oft zutrifft, ist es schwer, aus den betreffenden Oelen die letzten Citralantheile auf diesem Wege abzuscheiden. Ich habe auf diesen Umstand erst neuerdings¹⁾ aufmerksam gemacht. Will man im Lemongrasöl Citral mittels der normalen Natriumbisulfid Doppelverbindung bestimmen, so empfiehlt es sich, daraus vorher die verharzten Antheile durch einmalige Rectification, z. B. im Dampfstrom, thunlichst zu entfernen.

Die ausgeschiedene Natriumbisulfid Doppelverbindung muss nach dem Abpressen, zumal wenn es sich um eine quantitative Bestimmung handelt, durch wiederholtes sorgfältiges Durchkneten mit Aether und darauf folgendes Abpressen von anhaftenden organischen Verunreinigungen befreit werden. Der zerkleinerte Kuchen wird in Wasser vertheilt und mit Aether geschüttelt. Man fügt Natriumcarbonat hinzu und schüttelt von Neuem, wobei das in Freiheit gesetzte Citral in den Aether übergeht. Dabei ist aber Folgendes zu beachten. Durch Zersetzen der normalen Natriumbisulfid Doppelverbindung des Citrals mit Natriumcarbonat bildet sich Natriumsulfit und Natriumbicarbonat. Damit

¹⁾ Diese Berichte 31, 2313.

sind die Bedingungen zur Bildung des labilen, citraldihydrodisulfonsauren Natriums gegeben. Wenn man das Schütteln mit Aether lange fortsetzt, wird daher ein erheblicher Theil des aus der normalen Doppelverbindung in Freiheit gesetzten Citrals von der wässrigen Lösung wieder aufgenommen. Ganz lässt sich die zweite Reaction überhaupt nicht vermeiden. Um sie nach Möglichkeit zu verhindern, trennt man den Aether nach kurzer Zeit ab, überschichtet mit neuem Aether, fügt Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzu und schüttelt nochmals, um das aus dem labilen, citraldihydrodisulfonsauren Natrium wieder abgeschiedene Citral zu gewinnen. Auch die Bildung gewisser Mengen des stabilen, durch Natronlauge nicht zerlegbaren, citraldihydrodisulfonsauren Natriums, kann man bei der Zersetzung der normalen Natriumbisulfid-doppelverbindung des Citrals nicht vermeiden, wodurch immer Verluste von 10—15 pCt. entstehen.

Beispiel: 100 g rectificirtes Lemongrasöl wurden nur einmal und zwar nur wenige Minuten mit der Auflösung von 100 g Natriumbisulfid und 25 g Eisessig in 200 Theilen Wasser geschüttelt und sodann in Eiswasser gestellt. Nach zwei Stunden wurde die vollständig erstarrte Masse abgepresst, mit Aether durchgeknetet und von Neuem abgepresst.

Der zum Waschen benutzte Aether hinterliess einen 24 g wiegenden Rückstand, welcher noch geringe Mengen von Citral enthielt. Diesem Rückstand wurden die letzten Citraltheile durch erneutes Schütteln mit Natriumbisulfid-Lösung absichtlich nicht entzogen, um ein Urtheil über die Resultate zu ermöglichen, welche das obige Verfahren bei einfachster Handhabung giebt.

Von der Natriumbisulfid-Lösung sind $100 - 24 = 76$ g Citral aus dem rectificirten Lemongrasöl aufgenommen. Aus der krystallisirten Natriumbisulfid-doppelverbindung wurden 65 g Citral oder 85.5 Procent der theoretischen Ausbeute regenerirt. Der durch Bildung der stabilen Citraldihydrodisulfonsäure verursachte thatsächliche Citralverlust betrug mithin 14.5 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Um vergleichsweise festzustellen, wie weit dem geprüften rectificirten Lemongrasöl bei einmaligem Schütteln mit Natriumbisulfid-Lösung das vorhandene Citral entzogen worden ist, wurde folgender Versuch ausgeführt:

10 g rectificirtes Lemongrasöl wurden mit der Auflösung von 5.5 g Cyanessigsäure und 4 g Natriumhydrat in 30 Theilen Wasser geschüttelt. Durch Ausäthern wurde dem Reaktionsgemisch 1.8 g eines völlig citralfreien Oeles entzogen. Die nicht aldehydischen Be-

standtheile des geprüften rectificirten Lemongrasöls betragen mithin thatsächlich nur 18 pCt. In die alkalische Lösung waren 8.2 g des geprüften Oeles übergegangen. Aus der alkalischen Lösung wurden 10.2 g krystallisirter Citralidencyanessigsäure, entsprechend 92 pCt. der aus 8.2 g Citral erhältlichen theoretischen Ausbeute, gewonnen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin den Schmp. 122° zeigten.

Aus beiden Versuchen geht hervor, dass der in dem geprüften rectificirten Lemongrasöl vorhandene Aldehyd im Wesentlichen nur aus Citral besteht, dass von dem zu ca. 82 pCt. vorhandenen Citral bei nur einmaligem Ausschütteln mit Natriumbisulfidlösung 6 pCt. bei den nicht aldehydischen Bestandtheilen des Oeles zurückbleiben, und dass der bei Abscheidung des Citrals mittels der krystallisirten Natriumbisulfid-doppelverbindung und der Verarbeitung der letzteren eingetretene Citralverlust, auf das geprüfte Lemongrasöl berechnet, 11 pCt. beträgt.

Quantitative Bestimmung des Citrals mittels des labilen citraldihydrodisulfonsauren Natriums.

In der Abhandlung über die Hydrosulfonsäurederivate des Zimtaldehyds, Citronellals und Citrals habe ich festgestellt, dass reines Citral beim Schütteln von einer Lösung von Natriumsulfid und Natriumbicarbonat unter Bildung von labilem, citraldihydrodisulfonsaurem Natrium quantitativ aufgenommen wird und aus dieser Lösung durch Ausäthern unter Zusatz von Natronlauge zu 90 - 95 Procenten zurückzugewinnen ist. In diesem Falle entsteht mithin das stabile, citraldihydrodisulfonsaure Natrium nur in äusserst geringer Menge.

Das labile, citraldihydrodisulfonsaure Natrium bildet sich, wie kaum noch zu bezweifeln ist, indem die Elemente von Natriumbisulfid, NaHSO_3 , sich an jede der beiden Aethylenbindungen des Citrals anlagern. Eine solche Anlagerung findet, wie ich in der soeben citirten Mittheilung ebenfalls constatirt habe, allgemeiner statt, wenn ungesättigte organische Verbindungen mit Natriumbisulfid oder Natriumsulfid oder Gemischen beider Salze reagiren. Die Bedingungen, unter denen diese Anlagerung geschieht, sind aber bei den verschiedenen ungesättigten organischen Verbindungen, z. B. Zimmtsäure und Zimtaldehyd, Allylalkohol und Acrolein u. s. w. verschieden. Soweit die vorliegenden Erfahrungen reichen, lässt sich constatiren, dass die ungesättigten Aldehyde und Ketone leichter als andere ungesättigte organische Substanzen in dem soeben erläuterten Sinne reagiren. Vor Verwendung des labilen, citraldihydrodisulfonsauren Natriums zur quantitativen Citralbestimmung in citralhaltigen, ätherischen Oelen

musste gleichwohl festgestellt werden, ob die ungesättigten Alkohole und Kohlenwasserstoffe, welche sich in ätherischen Oelen neben Citral vorfinden, unter den Bildungsbedingungen des labilen, citraldihydrosulfonsauren Natriums ebenfalls mit der Auflösung eines Gemisches aus Natriumsulfit und Natriumbicarbonat unter Bildung von Hydrosulfonsäureabkömmlingen reagieren oder nicht. Die zu dem Ende angestellten Versuche haben, wie hierunter noch weiter ausgeführt worden ist, ergeben, dass keine Reaction eintritt. Da sich z. B. Allylalkohol in Oxypropanaulfonsäure, und Zimmtsäure in Phenylsulfopropionsäure umwandeln lässt, so darf man gleichwohl mit Zuversicht voraussagen, dass auch Bedingungen aufzufinden sein werden, unter denen die ungesättigten Alkohole, Geraniol oder Linalool, oder die ungesättigte Säure, Geraniumsäure, bei der Wechselwirkung mit Natriumsulfit und Natriumbisulfit in Hydrosulfonsäurederivate übergehen. Bei der quantitativen Bestimmung des Citrals in ätherischen Oelen handelt es sich aber ausschliesslich um den Nachweis, dass andere Substanzen sich dem aus der Natriumsulfit-Natriumbicarbonat-Lösung durch Alkalilauge abgeschiedenen Citral nicht beimischen. Das würde z. B. der Fall sein, wenn die ungesättigten Alkohole, Geraniol und Linalool, ähnlich leicht wie Citral unter der Einwirkung von Natriumsulfit und Natriumbisulfit durch Alkalilauge wieder spaltbare Hydrosulfonsäurederivate gäben.

Aus diesem Grunde wurden wiederholt sowohl Geraniol als auch Linalool stundenlang mit der Auflösung äquivalenter Mengen von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat geschüttelt. Eine nachweisbare Bildung von Hydrosulfonsäurederivaten des Geraniols und Linalools fand dabei nicht statt. Durch Abheben und Ausäthern wurde die gesammte, zum Versuche angewandte Menge Geraniol und Linalool zurückgewonnen. Die ausgeätherte, wässrige Lösung blieb bei Zusatz von Natronlauge klar und die alkalische Lösung gab beim Schütteln an Aether kein Oel ab.

Obschon eine Verunreinigung des durch Alkalilauge abgeschiedenen Citrals mit Geraniumsäure nicht in Frage kommen kann, bemerke ich, dass auch diese nicht alsbald in eine Sulfonsäure übergeführt wird, wenn man sie in einer Natriumsulfit und Natriumbicarbonat enthaltenden Flüssigkeit auflöst.

Durch einen beaonderen Versuch ist ermittelt worden, dass die beim Schütteln des Lemongrasöls mit einer alkalischen Lösung von Cyanessigsäure zurückbleibenden, nicht aldehydischen, organischen Verbindungen, unter denen sich, ausser ungesättigten Alkoholen (Geraniol etc.), auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe befinden, selbst bei lang andauernder Berührung mit der wässrigen Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat Hydrosulfonsäurederivate nicht liefern. Die

Verwendbarkeit dieser Lösung zur quantitativen Citralbestimmung in ätherischen Oelen ist dadurch nachgewiesen.

Es ist interessant, dass diese Art der quantitativen Citralbestimmung, allerdings in etwas anderer Form, seit längerer Zeit in der Industrie gehandhabt wird.

In den Berichten der Firma Schimmel & Co. vom October 1890, Seite 11 und 12, wird ein Verfahren zur annähernden quantitativen Bestimmung des Zimmtaldehyds im Cassiaöl angegeben, welches darauf beruht, dass man eine abgemessene Menge Cassiaöl in einem calibrirten Gefäss mit langem, bis auf Zehntel-Cubikcentimeter eingetheiltem Halse mit überschüssiger Natriumbisulfatlösung unter zeitweisem Erwärmen schüttelt, wobei der im Cassiaöl enthaltene Zimmtaldehyd unter Bildung von zimmtaldehydhydrodisulfonsaurem Natrium, bezw. der losen Natriumbisulfatverbindung desselben in Lösung geht, während die nichtaldehydischen Bestandtheile des Cassiaöls ungelöst zurückbleiben. Wenn man alsdann das Gefäss bis zur Marke mit Wasser füllt, kann man in dem langen graduirten Halse direct die Menge der nichtaldehydischen Bestandtheile des Cassiaöls ablesen. Aus der Differenz zwischen den zum Versuch verwandten Cubikcentimetern Cassiaöl und den ungelöst gebliebenen Cubikcentimetern der nichtaldehydischen Bestandtheile des Cassiaöls ergibt sich der Procentgehalt des betreffenden Cassiaöls an Zimmtaldehyd. Genau dasselbe Verfahren hat die Firma Schimmel & Co. nach einer mir von Hrn. Dr. J. Bertram gewordenen Mittheilung zur annähernden Bestimmung des Procentgehalts von Lemongrasöl an Citral benutzt. Unter den soeben beschriebenen Versuchsbedingungen wird ein grosser Theil des im Lemongrasöl vorhandenen Citrals in die stabile Citraldihydrodisulfonsäure umgewandelt.

Nachdem der leichte Uebergang von Citral in labiles, citraldihydrodisulfonsaures Natrium beim Schütteln von Citral mit der Lösung von Natriumsulfid und Natriumbicarbonat festgestellt ist, empfiehlt es sich, bei der obigen Bestimmung die überschüssige Natriumbisulfatlösung durch eine Lösung äquivalenter Mengen von Natriumsulfid und Natriumbicarbonat zu ersetzen; man braucht davon nur einen geringen Ueberschuss über die zur Bildung von citraldihydrodisulfonsaurem Natrium erforderliche Menge anzuwenden. Da Citral in diesem Falle in das labile, citraldihydrodisulfonsaure Natrium umgewandelt wird, kann man den Citralgehalt, welcher sich aus der bei der Zimmtaldehydbestimmung erwähnten Differenz ergibt, durch die aus der wässrigen Lösung durch Natronlauge abgetrennte Citralmenge controlliren. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass dabei ein geringer Citralverlust immer zu constatiren sein wird.

Der folgende Versuch ist mit demselben rectificirten Lemongrasöl, welches zu den anderen, in dieser Mittheilung erwähnten Citralbestimmungen gedient hat, durchgeführt worden.

100 g rectificirtes Lemongrasöl lieferten, mit der Auflösung von 350 g Natriumsulfit ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$) und 125 g Natriumbicarbonat vier Stunden in der Maschine geschüttelt, 20 g = 20 pCt. nichtaldehydische Bestandtheile und 77.5 g = 77.5 pCt. Citral, welches als solches durch die bei 199–200° schmelzende Citryl- β -naphtocinchoninsäure und die bei 122° schmelzende Citralidencyanessigsäure gekennzeichnet wurde. Durch das Trocknen des Citrals wurde ein geringer Verlust herbeigeführt. Bei dem Sieden gingen gleichwohl 71 g = 91.6 pCt. des durch Natronlauge abgeschiedenen Citrals unter 14 mm Druck scharf bei 112–114° über.

Ich stelle hierunter die Ergebnisse der Citralbestimmungen zusammen, welche bei der Untersuchung des nämlichen rectificirten Lemongrasöls nach den in dieser Mittheilung erörterten, drei verschiedenen Methoden erhalten worden sind:

	Cyanessigsäure-Methode	Natriumbisulfit-Methode	Natriumsulfit-Natriumbicarbonat-Methode
Nichtaldehydische Bestandtheile	18 pCt.	24 pCt.	20 pCt.
	citralfrei	noch etwas citralhaltig	noch schwach citralhaltig
Citral {	a) Differenzbestimmung	82 pCt.	76 pCt.
	b) dir. Best.	75.44 »	65 »
Citralverlust bei der directen Bestimmung	6.56 »	11 »	2.5 »

Man ersieht aus der vorstehenden Zusammenstellung, dass die Cyanessigsäure-Methode die genauesten Resultate giebt, wenn es sich um die Bestimmung der nicht aldehydischen Bestandtheile eines ätherischen Oeles und die scharfe qualitative Kennzeichnung des vorhandenen Aldehyds als Citral handelt, und dass man sich zweckmässig der Natriumsulfit-Natriumbicarbonat-Methode bedient, wenn man in einem ätherischen Oele direct das Citral bestimmen will. Die letztere Methode hat noch einen weiteren Vortheil.

In den ätherischen Oelen kommt neben Citral oft Citronellal in kleinen oder grösseren Mengen vor. Citronellal geht beim Schütteln mit der Auflösung eines Gemisches aus Natriumsulfit und Natriumbicarbonat in das durch Natronlauge nicht zerlegbare citronellylhydro-sulfonsäure Natrium über. Man darf daher darauf rechnen, dass das mittels dieser Methode abgeschiedene Citral im Allgemeinen frei von Citronellal ist. Dabei habe ich allerdings einschränkend zu be-

merken, dass ich durch besondere Versuche noch nicht ermittelt habe, ob diese Trennung eine absolut scharfe ist und ob nicht unter Umständen doch kleine Mengen von Citronellal dem Citral folgen.

Bei Ausführung der beschriebenen Versuche habe ich mich der thatkräftigen Unterstützung der HHrn. DDrn. M. Kerschbaum, G. Lemme, J. Marwedel, R. Schmidt und H. Tigges zu erfreuen gehabt. Ich sage diesen Herren für ihre Mitwirkung auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank.

General-Versammlung vom 16. December 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Der Präsident eröffnet die Versammlung um 8 Uhr mit folgender Ansprache:

M. H.! Ehe wir zu den Geschäften der General-Versammlung und zur gewohnten Uebersicht über die Geschehnisse unserer Gesellschaft im ablaufenden Jahre übergehen, haben wir eine nationale Dankespflicht zu erfüllen.

Welcher Deutsche, welche Vereinigung Deutscher könnte beim Rückblick auf das Jahr 1898 sich dem Gefühl tieferster Wehmuth entziehen in der Erinnerung, dass uns in diesem Jahr durch das Hinscheiden des Fürsten Bismarck (die Versammlung erhebt sich) unser grösster Staatsmann, der hervorragendste Mitbegründer der Einheit des deutschen Vaterlandes, einer unserer Nationalhelden, entrissen worden ist!

Der Tod des Fürsten Bismarck fiel in unsere Ferienzeit, und nach der mehrmonatlichen Unterbrechung unserer Sitzungen fehlte dann der feierlichere Anlass, welcher sich heute darbietet, unsern Gefühlen der Liebe und Verehrung, der Bewunderung und Dankbarkeit für den unvergesslichen Todten einen warmen Ausdruck zu geben.

Es ist hier gewiss nicht der Ort, Verdienste Bismarck's zu rühmen, die der Weltgeschichte angehören. Aber dessen darf die Deutsche chemische Gesellschaft wohl eingedenk sein, dass auch das Fundament, auf dem sie gegründet ist, schon zum Theil auf Bismarck'schen Ruhmesthaten ruht. Denn die Bezeichnung und der von der Gesellschaft freudig selberwählte Beruf als Deutsche chemische Gesellschaft, die ihr anfangs manchen Angriff eintrugen, sind keineswegs zufällige Attribute. Sie entsprangen vielmehr dem zur Zeit der

Gründung der Gesellschaft (1867) durch Bismarck wiedererweckten Selbstbewusstsein unseres Volkes.

Dem grossen nationalen Aufschwung und dem dauerhaften Frieden, welche als schönste Erfolge der Politik Kaiser Wilhelm's I. und Bismarck's auch heute noch fortbestehen, verdankt vor Allem die chemische Industrie den ungemeinen Aufschwung, den sie in den letzten Jahrzehnten genommen hat; kaum minder sind dieselben Ursachen aber auch unserer chemischen Wissenschaft zu Gute gekommen vermöge der Müsse zu wissenschaftlicher Arbeit, die der Friede gewährt, in Folge gesteigerter staatlicher Fürsorge und wegen der innigen Wechselwirkung mit der Entwicklung der Technik.

Darum ist auch die Deutsche chemische Gesellschaft berufen, im Anschluss an die zahllosen Kundgebungen aus allen Kreisen unseres Vaterlandes ihrerseits gleichfalls Zeugniß abzulegen von dem unauslöschlichen Danke und der tiefen Ehrfurcht, die sie dem Fürsten Bismarck weit über das Grab hinaus für alle Zeiten zollt.

Die Entwicklung unserer Gesellschaft im abgelaufenen Geschäftsjahr lässt sich als recht erfreulich bezeichnen. Die Gesamtzahl der Mitglieder ist gegen die letzten Vorjahre um ein Weniges gewachsen:

	13. Dec. 1895	18. Dec. 1896	17. Dec. 1897	16. Dec. 1898
Ehrenmitglieder	15	15	14	14
Ordentliche Mitglieder	2914	2862	2891	2907
Ausserordentliche Mitglieder	279	252	310	340
	3208	3129	3215	3261

Eine Anzahl schmerzlicher Todesfälle hat die Gesellschaft auch in diesem Jahr zu beklagen. Es starben die HHrn:

Berlien, Dr. E., Altona;
 Buchner, Obermedicinalrath Prof. Dr. L. A., München;
 Bücking, Dr. Rudolf, Krefeld;
 Colby, Prof. Charles E., New York;
 Geissler, Prof. Ewald, Dresden;
 Hecht, Georg, Erlangen;

Hübner, Commercierrath Dr. Bernhard W., Leipzig;
 Kämmerer, Prof. Dr. Herrmann, Nürnberg;
 Mac Clure, Prof. Edgar, Eugene University of Oregon;
 Meyer, Emil, Valparaiso;
 Reichardt, Commercierrath Dr. H., Dessau;
 Romijn, Gerritt J., Apeldoorn (Holland);
 Schmitt, Hofrath Prof. Dr. Rudolf, Radebeul bei Dresden;
 v. Schroeder, Prof. Woldemar, Heidelberg;
 Staats, Dr. Georg, Crone;
 Trimble, Prof. H., Philadelphia.

Die Versammlung erhebt sich zum ehrenden Andenken an die Dahingegangenen.

Ueber den Fortgang der »Berichte« im Jahre 1898 giebt folgende, von der Redaction zusammengestellte Statistik Auskunft:

Der Umfang der bis zur jeweiligen Generalversammlung fertig gestellten Hefte der »Berichte« hat betragen ¹⁾:

	in den Jahren	1895	1896	1897	1898
Redactioneller Theil		3059	2855	2952	3106

unter Aufnahme der folgenden Anzahl von Abhandlungen:

1895	1896	1897	1898
589	536	517	519.

Der durchschnittliche Umfang einer Abhandlung betrug im Jahre

1895	1896	1897	1898
5.2 Seiten	5.3 Seiten	5.7 Seiten	6.0 Seiten

In dem Zeitraum vom 17. December 1897 bis zum 16. December 1898 sind von den 580 bei der Redaction eingelaufenen²⁾ Abhandlungen der Publications-Commission

89 Abhandlungen übersandt.

¹⁾ Nach Abschluss des Jahrgangs (ausschliesslich des die Nekrologe und das Register enthaltenden Schlussheftes) ergeben sich die folgenden Zahlen:

Jahrgang	1895	1896	1897	1898
Seitenzahl des redactionellen Theiles	3817	3055	3196	3357
Anzahl der Abhandlungen	653	566	560	555

35 Abhandlungen wurden zur Kürzung bezw. Veränderung den Autoren wieder zugestellt. An 23 Abhandlungen wurde die verlangte Aenderung ausgeführt, worauf die Aufnahme der betreffenden Abhandlungen in die »Berichte« erfolgte.

28 Abhandlungen wurden als ungeeignet zur Aufnahme in die »Berichte« erachtet.

Das in der vorigen Generalversammlung angekündigte Generalregister III der »Berichte«, umfassend die Jahrgänge 1888 — 1896 (Bd. 21 — 29), ist im April d. J. zur Ausgabe gelangt. Es umfasst 148 Druckbogen. Den bewährten Bearbeitern desselben, Herren Regierungsräthen Dr. F. v. Dechend und Dr. A. Reissert, sei an dieser Stelle der Dank der Gesellschaft für diese sorgfältige Arbeit ausgedrückt.

Für die zukünftige Registrirung hat die Redaction eine Aenderung vorgeschlagen, welche bezweckt, die Auffindung der organischen Verbindungen, die bei dem derzeitigen Stand der Nomenclaturfrage bekanntlich mit Schwierigkeiten verbunden ist, zu erleichtern und zu sichern. Diese Aenderung besteht im Wesentlichen darin, dass die organischen Verbindungen von bekannter empirischer Formel auf Grund ihrer empirischen Formel in einem Formelregister aufgeführt werden, welches nach dem von M. M. Richter in seinen »Tabellen der Kohlenstoffverbindungen« (Berlin, 1884) begründeten System angeordnet ist. Ein Namensregister wird daneben in verkürzter Form beibehalten. Der Vorstand hat dieser neuen Art der Registrirung zugestimmt und beschlossen, dass sie mit dem laufenden Jahrgang 1898 beginnen soll. Die Gründe, welche zu dieser Aenderung geführt haben, werden von der Redaction in einer Mittheilung dargelegt werden, welche im diesjährigen Registerheft erscheinen und zugleich die für die Benutzung des Registers nöthigen Anweisungen enthalten wird.

Das von unserer Gesellschaft herausgegebene »Chemische Centralblatt« hat auch im laufenden Jahre aus dem Kreise der Gesellschaft rund 1500, ausserhalb der Gesellschaft rund 400 Abonnenten gefunden, sodass der Weiterentwicklung dieses Unternehmens mit Ruhe entgegengesehen werden kann. So erfreulich diese Zahlen sind, sind sie immerhin noch nicht ausreichend, den vom Vorstande nicht aus den Augen gelassenen Wunsch, den Abonnementspreis des Centralblattes herunterzusetzen, schon jetzt zu verwirklichen.

Das »Centralblatt« hat im abgelaufenen Geschäftsjahr folgende Referate geliefert, die hier nach Kategorien zusammengefasst sind:

	Anzahl der Referate in 1898 I u. II	Umfang der Referate in Columnen, 1898 I u. II
Apparate	113	66.6
Allgemeine und physikalische Chemie	381	211.4
Anorganische Chemie	462	198.3
Organische Chemie	1481	1042.2
Physiologische Chemie	306	119.4
Gährungschemie und Bacteriologie	133	68.8
Hygiene und Nahrungsmittelchemie	127	45.8
Medicinische Chemie	56	16.8
Pharmaceutische Chemie	94	30.7
Agriculturchemie	76	32.2
Mineralogische und geologische Chemie	213	83.7
Analytische Chemie	834	351.6
Technische Chemie	318	130.0
Bibliographie	399	27.5
Patente	1068	186.2
Summe	6063	163 Bogen

Mit der Angelegenheit der Herausgabe von Ergänzungsbänden zu Beilstein's Handbuch der organischen Chemie hat sich der Vorstand im Laufe des Jahres mehrfach beschäftigt. Bekanntlich soll die Herausgabe in Lieferungen gleich nach dem Zeitpunkt beginnen, wo die dritte Auflage dieses Werkes von Hrn. Beilstein beendet sein wird. Nach Mittheilung des Letzteren an den Vorstand wird dies voraussichtlich bis zur Mitte des nächsten Jahres der Fall sein. Die Arbeiten der Redaction zur Fortführung des Beilstein'schen Handbuchs sind so weit gefördert, dass — unter Mitbenutzung der von Hrn. Beilstein selbst bis zum 1. Januar 1897 gesammelten und von ihm zur Verfügung gestellten Literaturnachträge — die Ausgabe der Ergänzungsbände gegen Ende des Jahres 1899 begonnen werden kann. Der Vorstand hat daher dem Generalsecretär entsprechend der durch die Herausgabe der Ergänzungsbände erwachsenden Arbeitsvermehrung die Mittel zur Einstellung der nöthigen Hilfskräfte vom nächsten Jahre ab bewilligt.

An zusammenfassenden Vorträgen vor der chemischen Gesellschaft ist im ablaufenden Jahre ein solcher von Hrn. Geh. Regierungsrath Prof. Dr. Max Delbrück über die Fortschritte der

Gährungschemie« im Institut für Gährungsgewerbe gehalten worden. Ein zweiter, von Hrn. Prof. Dr. William Ramsay über neuentdeckte Gase steht für den 19. d. M. in Aussicht. Diese zusammenfassenden Vorträge erregen fortgesetzt das allgemeinste Interesse der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Ueber die Thätigkeit der auf Anregung der »Commission analytischer Chemiker« vom Vorstand ernannten Atomgewichtscommission haben die HH. Landolt, Ostwald und Seubert bereits in No. 16 der »Berichte« (S. 2761) Mittheilung gemacht. Der Vorstand hat nunmehr diese Atomgewichtscommission beauftragt, internationale Vereinbarungen über die den praktisch-analytischen Rechnungen zu Grunde zu legenden Atomgewichte anzubahnen.

Einen bedeutsamen Schritt zu ihrer endlichen Verwirklichung hat in diesem Jahre die Hofmannhaus-Angelegenheit gethan. Den andauernden Bemühungen unseres Schatzmeisters, Hrn. Commercierrath Dr. J. F. Holtz, ist es gelungen, namentlich in den Kreisen der chemischen Grossindustrie das nöthige Interesse zu erwecken, um eine Gesellschaft begründen zu können, welche sich den Bau und die Unterhaltung eines, als Heim unserer Gesellschaft dienenden Hofmannhauses zur Aufgabe stellt. Nach sorgfältiger Durchberathung aller einschlägigen Verhältnisse hat der Vorstand seine Genehmigung zur Gründung einer Hofmannhaus-Gesellschaft m. b. H. gegeben, in welche er das der chemischen Gesellschaft gehörige, Sigismundstr. 4 belegene Grundstück als unverzinsliches Vermögensobject einbringt. Nachdem auch das Statut dieser Gesellschaft vom Vorstande genehmigt worden war, hat sich die Erstere unter dem 15. Juni 1898 auf folgender Basis constituirte, welche die wesentlichen, heute interessirenden Punkte der Satzungen der Hofmannhaus-Gesellschaft im Auszuge wiedergibt:

§ 3.

Zweck der Gesellschaft und Gegenstand des Unternehmens ist der Erwerb eines in Berlin belegenen Grundstückes und die Einrichtung und Unterhaltung eines Gebäudes auf diesem Grundstück, welches bestimmt ist, der Förderung der chemischen Wissenschaft und Technik zu dienen.

Das Gebäude soll in erster Linie den Bedürfnissen der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin gewidmet sein und für diese einen geeigneten Sitzungssaal, die nöthigen Räume für Vorstandssitzungen, für das Bureau, für die Bibliothek und für die Redactionen der von der Gesellschaft herausgegebenen wissenschaftlichen Veröffentlichungen, sowie ein wissenschaftlich-chemisches Laboratorium enthalten.

Die Räume des Hauses sollen, soweit sie sich dazu eignen und soweit es mit ihrem Hauptzwecke vereinbar ist, auch anderen naturwissenschaftlichen Vereinen und solchen industriellen Gesellschaften,

deren Thätigkeit im Zusammenhange mit der Chemie steht, zur Abhaltung ihrer Sitzungen, Unterbringung ihrer Bibliotheken und Einrichtung ihrer Büreaus gegen Entgelt überlassen werden können.

Um dem Gedanken Ausdruck zu geben, dass das Unternehmen gleichzeitig bestimmt ist, ein Denkmal der Erinnerung an August Wilhelm von Hofmann, einen der Grossmeister chemischer Forschung, zu werden, soll dasselbe, wie es seinen Namen trägt, durch ein Standbild des Verewigten geschmückt werden.

Auszug aus § 4.

Das Stammcapital der Gesellschaft beträgt 600000 *M* und ist eingetheilt in 43 Stammeinlagen.

Auszug aus § 5.

Die mit den Rechten einer juristischen Person ausgestattete Deutsche chemische Gesellschaft in Berlin bringt das zu Berlin in der Sigismundstrasse No. 4 belegene Grundstück, welches sie aus den Sammlungen für das Hofmann-Haus erworben hat und als dessen Eigenthümerin sie in das Grundbuch eingetragen ist, als Gesellschafterin der hier gegründeten Gesellschaft in diese Gesellschaft ein.

Die von der Gesellschaft zu gewährende Vergütung für das eingebrachte, mit Hypotheken nicht belastete Grundstück ist auf 300000 Mk. festgesetzt und auf die Stammeinlage der Deutschen chemischen Gesellschaft verrechnet, welche Stammeinlage sonach als voll eingezahlt gilt. Die Einbringung und Uebernahme erfolgt mit Rechten und Pflichten vom 1. April 1898 ab, sodass mit diesem Termin Abgaben und Lasten, aber auch alle Nutzungen des inferirten Grundstückes, auf die hier gebildete Gesellschaft übergehen.

Auszug aus § 10.

Eine Erhöhung des Stammcapitals kann nur mit einer Mehrheit von drei Viertheilen der abgegebenen Stimmen von der Versammlung der Gesellschafter beschlossen werden.

§ 11.

Die Organe der Gesellschaft sind:

1. der oder die Geschäftsführer,
2. das Curatorium,
3. die Versammlung der Gesellschafter.

§ 16.

Das Curatorium besteht aus sieben Mitgliedern. Demselben gehört der jeweilige Präsident der Deutschen chemischen Gesellschaft oder der in Berlin die Geschäfte dieser Gesellschaft führende Vicepräsident als Mitglied an. Die Versammlung der Gesellschafter

vollzieht die Wahl der übrigen sechs Mitglieder des Curatoriums in notarieller oder notariell beglaubigter Form.

Von den Mitgliedern des Curatoriums müssen ausser dem Vorsitzenden mindestens vier aus dem Kreise der Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft entnommen werden. Die übrigen Beiden brauchen nur Gesellschafter der hier gegründeten Gesellschaft zu sein.

§ 31.

Der durch die Bilanz nachgewiesene Reingewinn wird in der Weise verwendet, dass nach Absetzung:

1. der dem Geschäftsführer etwa vertragsmässig bewilligten Tantième,
2. der sonst vom Curatorium beschlossenen Gratificationen,
3. der vom Curatorium bestimmten Rücklagen

der Rest an die Gesellschafter, jedoch mit Ausschluss der Deutschen chemischen Gesellschaft, welche auf einen Gewinnantheil ausdrücklich verzichtet, nach Verhältniss ihrer durch Baareinlagen erworbenen Geschäftsantheile vertheilt wird. Soweit indessen die hiernach ermittelte Dividende $3\frac{1}{2}$ pCt. der Baareinlagen für das Jahr übersteigt, wird sie nicht zur Vertheilung gebracht, sondern einem Amortisationsfonds (§ 32) zugeführt. Eine Nachzahlung für frühere Jahre, in denen weniger als $3\frac{1}{2}$ pCt. vertheilt wurden, findet nicht statt.

Wenn Gesellschafter auf ihren Gewinnantheil für einzelne Jahre oder für immer verzichten, so werden ihre Gewinnantheile dem Amortisationsfonds (§ 32) überwiesen.

Auszug aus § 32.

Der Amortisationsfonds (§ 31) ist bestimmt, die Geschäftsantheile der Gesellschafter (mit Ausschluss desjenigen der Deutschen chemischen Gesellschaft) zur allmählichen Einziehung zu bringen (Gesetz vom 20. April 1892, § 34).

Mitglieder des ersten Curatoriums der Gesellschaft Hofmann-Haus mit beschränkter Haftung sind die HHrn.:

G. Krämer, C. A. Martius, J. Rütgers, C. Scheibler,
W. Spindler, F. Tiemann und der jeweilige Präsident der
Deutschen chem. Gesellschaft (z. Z. C. Liebermann).

Die dritte und vierte Etage des Hofmann-Hauses ist auf den Zeitraum von 10 Jahren an die Berufsgeossenschaft der chemischen Industrie und an den Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie vermietet worden.

Sobald, im Einverständniss mit dem Vorstande der chemischen Gesellschaft, das Bauprogramm für das zukünftige Hofmann-Haus entworfen war, ersuchte das Curatorium der Hofmannhaus-Gesellschaft

die HHrn. Architekten Bauräthe Kayser u. v. Grossheim, Baurath Otto March und Regierungsbaumeister Otto Stahn um Vorlage von Bauplänen behufs engerer Concurrenz, zu deren Beurtheilung die HHrn. Geh. Bauräthe Prof. Ende und Prof. Orth ihre wertvolle Unterstützung zusagten. Die drei eingereichten Pläne leisteten sämtlich hervorragend Gutes, liessen aber doch alle noch gewisse Wünsche übrig. Das Curatorium entschied sich daher durch Majoritätsabschluss dafür, von Hrn. Baurath March dessen Entwurf umarbeiten zu lassen, wonach derselbe in der Ihnen vorliegenden Form zur Annahme gelangte.

(Die Baupläne liegen aus.)

Im Anschluss an diesen Bericht des Vorsitzenden theilt der Schatzmeister mit, dass die Fertigstellung des Hofmann-Hauses bis zum October des Jahres 1900 zu erwarten sei. Wenn auch die Verwirklichung des Baues nunmehr durch die Gründung der Gesellschaft m. b. H. völlig gesichert sei, so seien doch auch jetzt noch Beiträge höchst erwünscht, mit deren Hilfe der Bau eine schönere innere Ausstattung erhalten könne, als sie die jetzt verfügbaren Mittel ermöglichten.

Der Schatzmeister legt dann den unten abgedruckten finanziellen Jahresabschluss vor und erläutert denselben, worauf der Schriftführer den folgenden Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung verliest.

Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
vom 16. December 1898.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: C. Liebermann, Th. Diehl, E. Fischer, S. Gabriel, J. F. Holtz, E. Jacobsen, G. Kraemer, H. Landolt, A. Pinner, C. Scheibler, C. Schotten, H. Thierfelder, H. Wichelhaus, W. Will, die HHrn. Revisoren B. Genz, K. Keferstein, L. Schäffer, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

No. 61: Der Vorstand genehmigt und vollzieht die von dem Schatzmeister vorgelegte, von den Revisoren geprüfte und für richtig befundene Jahresrechnung.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Nachdem der Vorsitzende sodann dem Schatzmeister und den Revisoren den Dank der Gesellschaft für ihre Mühewaltung ausgesprochen hat, erteilt die Versammlung dem Schatzmeister Décharge.

Zu Revisoren der Kassenverwaltung für das Jahr 1898 werden die HHrn. B. Genz, K. Keferstein und L. Schaeffer durch Zuruf wiedergewählt.

Es folgen die Ergänzungswahlen für den Vorstand, bei denen als Scrutatoren die HHrn. C. Harries, L. Spiegel, E. Täuber und R. Wolfenstein fungiren. Der Schriftführer constatirt aus der Präsenzliste die Anwesenheit von 45 ordentlichen Mitgliedern.

Zum Präsidenten für das Jahr 1899 wird

Hr. H. Landolt,

zu Vicepräsidenten für die Jahre 1899 und 1900 die HHrn.:

C. Liebermann und W. Ostwald

durch Stimmzettel gewählt.

Als Schriftführer wird Hr. A. Pinner, als stellvertretender Schriftführer Hr. C. Schotten, als Bibliothekar Hr. S. Gabriel für die Jahre 1899 und 1900 durch Zuruf wiedergewählt.

Als einheimische Ausschuss-Mitglieder werden die HHrn.:

E. Buchner, J. H. van't Hoff, G. Kraemer, O. N. Witt,

als auswärtige Ausschuss-Mitglieder die HHrn.:

R. Behrend (Hammer), W. Koenigs (München), Rich. Meyer (Braunschweig), J. Stroof (Griesheim)

für die Jahre 1899 und 1900 durch Stimmzettel gewählt.

Demnach hat der Vorstand¹⁾ für das Jahr 1899 die folgende Zusammensetzung:

Vorstand für das Jahr 1899.

Präsident:

H. Landolt.

Vice-Präsidenten:

E. Fischer.

C. Liebermann.

H. Bunte.

W. Ostwald.

¹⁾ Da Hr. J. Stroof die auf ihn gefallene Wahl wegen Ueberbürdung mit Arbeiten nicht angenommen hat, so wird sich im Sinne von § 12 der Statuten der Vorstand durch Cooptation eines auswärtigen Ausschuss-Mitgliedes in der nächsten Vorstands-Sitzung ergänzen.

Schriftführer:

F. Tiemann. **A. Pinner.**

Stellvertretende Schriftführer:

W. Will. **C. Schotten.**

Schatzmeister: **Bibliothekar:**
J. F. Holtz. **S. Gabriel.**

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
Th. Diehl.	C. Duisberg.
C. Scheibler.	L. Gattermann.
H. Thierfelder.	E. O. v. Lippmann.
W. Wichelhaus.	L. Mond.
E. Buchner.	R. Behrend.
J. H. van't Hoff.	W. Königs.
G. Kraemer.	Rich. Meyer.
O. N. Witt.	

Nachdem der Vorsitzende den Beamten der Gesellschaft, speciell dem General-Secretär, den Dank für ihre treue Arbeit im abgelaufenen Jahre ausgesprochen hat, dankt Hr. C. Scheibler Namens der Gesellschaft dem scheidenden Präsidenten für die sachgemässe Leitung der Versammlungen und für die Freudigkeit, mit der er während seiner Amtsdauer seine Thätigkeit in den Dienat der Gesellschaft gestellt hat.

Schluss der Versammlung 9 $\frac{1}{2}$ Uhr.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
C. Liebermann.	F. Tiemann.

Jahres-
der Kasse der „Deutschen Chemischen

	M	S	M	S
Cassabestand am 30. November 1897			612	45
Einnahmen.				
Jährliche Beiträge für Berichte 1898 im Laufe des Jahres eingegangen . M 62,900.00				
Jährliche Beiträge für Berichte 1897 im Laufe des Jahres eingegangen . - 2,910.00				
Verkaufte ältere Jahrgänge und einzelne Hefte, im Laufe des Jahres eingegangen - 2,095.00				
Auszahlung der Buchhandlung: Ausgleich der Abrechnung für 1897 . - 9,096.25		77,001		25
AbonnementsaufCentralblatt1898 im Laufe des Jahres eingegangen . M 37,893.50				
AbonnementsaufCentralblatt1897 im Laufe des Jahres eingegangen . - 2,006.50				
Auszahlung der Buchhandlung: Ausgleich der Abrechnung für 1897 . - 13,233.35		53,133		35
Verkaufte Generalregister III im Laufe des Jahres eingegangen . M 9,447.00				
Verkaufte Generalregister I u. II im Laufe des Jahres eingegangen . - 980.00		10,427		00
Zinsen auf das Gesellschafts-Ver- mögen vom 1./7. 1897 bis 1./7. 1898 7,366.00				
Coursgeinn auf Beiträge vom Auslande 27.80				
Gesamt-Einnahme			148,455	40
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:				
M 42,000 Deutsche 3% Reichsanleihe			40,083	10
Summa			189,150	95

Vermögens-Aufstellung.

	M	S	M	S
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss			70	15
Werthpapiere:				
M 178,000 Deutsche 3 1/2 % Reichsanleihe zu 101,10			179,958	00
M 57,000 „ 3 % „ „ 94,20			53,694	00
Summa			233,722	15

Berlin, den 1. December 1898.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Abschluss Gesellschaft" für das Jahr 1898.

Ausgaben.	M	S	M	S
Berichte: Drucklegung	M 26,928.00			
Portiauslagen	12,303.50	39,231	50	
Honorare:				
Generalsecretär	M 10,000.00			
Gehülfe der Redaction	1,200.00			
Gehülfe des Schatzmeisters	2,000.00			
Gehülfe des Secretariats	1,500.00			
Register für 1897	1,100.00	15,800	00	
Verschiedene:				
für die Redaction	M 330.00			
für die Bibliothek	1,140.00			
für die Schatzmeisterei	438.90			
für das Secretariat	3,409.00			
für Sonderabdrücke	2,127.00			
für Reisen, Adressen u. s. w.	928.80	8,378	70	63,405 20
Centralblatt: Drucklegung	M 24,437.00			
Portiauslagen	6,491.55	30,928	55	
Honorare:				
Redacteur	M 5,000.00			
Redacteur-Vortreter	750.00			
Referate	9,666.00			
Register für 1897 II u. 1898 I	1,200.00	16,616	00	47,544 55
Besondere Ausgaben:				
Handbuch Belfstein	M 2,531.50			
Restzahlung für Generalregister III	12,008.25			14,539 75
Gesamt-Ausgabe				125,489 50
Ferner wurden der Kasse entzogen durch				
Ankauf von:				
M 65,000 Deutsche 3 % Reichsanleihe				63,591 30
Cassabestand in baar				70 15
Summa				189,150 95

Für die Richtigkeit:

Berlin, den 16. December 1898.

Dr. B. Genz. L. Schaeffer. Karl Keferstein.

Genehmigt und vollzogen:

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft.

G. Liebermann, A. Pinner,
Präsident. Schriftführer.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 6 der Statuten am 1. December 1898 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

- | | |
|---------------------------------|--|
| Ahrens, Dr. C., Hamburg. | Burian, Dr. R., Leipzig. |
| Alefeld, Fr., Darmstadt. | Burt, Dr. M., Amherst. |
| Alway, Dr. Fr. J., Nebraska. | Capen, H. E., Tuft's College. |
| Arnot, Dr. R., London. | Chamberlain, J. S., Baltimore. |
| Atkinson, H. M., Göttingen. | Clarke, Dr. Th., Chapel Hill. |
| Auden, H., London. | Colloseus, H., Erlangen. |
| Aykroyd, H. E., Bradford. | Combes, Prof. Ch., Paris. |
| Bänziger, Dr. E., Middleton. | Conrad, Dr. E., Wien. |
| Bakhuis-Roozeboom, Amsterdam. | Cramer, W., Berlin. |
| Baldwin, G. H., Pasadina. | Davis, W. A., London. |
| Barendracht, Dr. H. P., Delft. | Deiter, J., Erlangen. |
| Barnes, B., New Haven. | Dengler, Dr. L., Mühlheim. |
| Becker, M., Camburg. | Dieterich, Dr. K., Helfenberg. |
| Benker, K., Erlangen. | Diets, Dr. R., Berlin. |
| Bernert, Dr. R., Wien. | Dijken, Dr. B. van, Rotterdam. |
| Berwerth, Prof. Dr. F., Wien. | Dimroth, Dr. O., Tübingen. |
| Best, Fr., Erlangen. | Droste-Huelshoff, A. Freiherr von, Berlin. |
| Bette, A., New York. | Dudley, Dr. Ch., Altona. |
| Bielecki, J., Manchester. | Ehrhardt, Dr. R., Augsburg. |
| Biltz, Dr. W., Greifswald. | Ekborn, A., Fil. lic., Upsala. |
| Bittó, Dr. B. von, Budapest. | Ekecrantz, Th., Stockholm. |
| Böcker, Th., Göttingen. | Ermen, W. F., Great Yarmouth. |
| du Bois-Reymond, Transvaal. | Escombe, F., Kew. |
| Boltwood, B., New Haven. | Ewell, E., Washington. |
| Bone, Dr. W. A., Manchester. | Eykman jun. Fl., Delft. |
| Boos, Dr. W., Jamaica Plain. | Feith, H., Heidelberg. |
| Borsche, Dr. W., München. | Fette, Dr. A., Biebrich. |
| Bosart, L. W., St. Springfield. | Findlay, A., Aberdeen. |
| Bourcart, E., Bonn. | Fireman, Dr. P., Washington. |
| Brahm, C., Berlin. | Fischer, Dr. A., Brünn. |
| Bran, Fr., Jena. | Fränkel, K., Berlin. |
| Braren, Dr. W., Berlin. | Fränkel, Dr. S., Wien. |
| Brauchbar, Dr. M., Witkowitz. | Frankenstein, W., Königsberg. |
| Breitenbach, P., Erlangen. | Frank-Kamenetzki, A., Karlsruhe. |
| Brenneisen, M., Karlsruhe. | Frauz, G., Berlin. |
| Brereton-Evans, Cl. de, London. | Freundlich, S., Kreuzberg. |
| Bruck, Dr. P., Freiburg. | Friedrich, Fr., Nürnberg. |
| Brüll, J., Pardubitz. | Fritz, Dr. S., Heidelberg. |
| Bruns, H., Göttingen. | Froebe, Dr. W., Wien. |

- Fürth, Dr. O. Ritter von, Strassburg.
 Gadamer, Dr. J., Marburg.
 Gallivan, Fr., Boston.
 Gallup, H. T., New York.
 Garfunkel, H., Genf.
 Gazzolo, Fr. H., Cambridge.
 Gembicki, L., Strassburg.
 George, H., St. Fons.
 Gieseke, Dr. A., Bitterfeld.
 Goldschmidt, R., Brüssel.
 Goldsobel, Dr. A., Warschau.
 Gombert, Dr. M., Ann Arbor.
 Gouset, Dr. A., Claude-Bernart.
 Goppelt, L., Nürnberg.
 Gorski, St. von, Charlottenburg.
 Graeter, Dr. Ad., Stuttgart.
 Grohmann, Dr., Berlin.
 Grosse, Dr. S., Berlin.
 Grütler, Dr. G., Dresden.
 Haber, L., Wien.
 Haga, Dr. T., Tokio.
 Hagemann, Prof. Dr. O., Poppeisdorf.
 Hankel, Dr. M., Leipzig.
 Hardt, K., Erlangen.
 Harraasowitz, O., Leipzig.
 Harris, E. B., Chicago.
 Harz, Dr. K., Kulmbach.
 Haucisen, Dr. E., Ludwigshafen.
 Hauser, Dr. M., Messkirch.
 Heberlein, Ed., Zürich.
 Hefelmann, Dr. R., Dresden.
 Heiberg, Th., Freiburg.
 Heinke, Dr. J., Ludwigshafen.
 Heinze, Dr. B., Oppeln.
 Heldring, A., Heidelberg.
 Henle, K., Göttingen.
 Herold, W., Jena.
 Herrmann, R., Münster.
 Herter, Dr. C. A., New York.
 Hesse, Dr. A., Leipzig.
 Heymann, St., Warschau.
 Hill, A. C., London.
 Hindermann, Dr. E., Basel.
 Hinrichsen, W., Heidelberg.
 Hirsch-Gereuth, G. von, Würzburg.
 Hirtz, Dr. M., Winnington.
 Hirschmann, M., Rostock.
 Hoffa, Dr. E., Frankfurt a./M.
 Hoffmann, Dr. P., Rostock.
 Holmes, W. B., Cambridgefort.
 Holtmann, Dr. A., Freiburg.
 Howard, C., Berlin.
 Hoyer, E., Charlottenburg.
 Huntington, Dr. H., New York.
 Ittner, M., Jersey City.
 Itzig, H., Charlottenburg.
 Jacobi, A., Tübingen.
 Jacobsen, L., Kopenhagen.
 Jansen, J., Heidelberg.
 Johnson, Prof. Dr. S. W., New Haven.
 Juselius, E. W., mag. phil., Helsingfors.
 Kalkow, Dr. F., Ludwigshafen.
 Karlowa, H., Leipzig.
 Karlstein, A., Leipzig.
 Katz, Dr. A., Görlitz.
 Kayser, Ed., Jena.
 Kenrick, Dr. F., Toronto.
 Kerschbaum, Dr. M., Berlin.
 Kestner, N., Göttingen.
 Kiebitz, Dr. C. R., Leipzig.
 Kimens, R., Warschau.
 Kippenberg, Dr. H., Charlottenburg.
 Kippenberger, Prof. Dr. C., Breslau.
 Kjellin, Dr. C., Hamburg-Uhlenhorst.
 Klages, L., München.
 Klatzschko, S., Charlottenburg.
 Koch, Prof. J. A., Pittsburgh.
 Kölle, Dr. M., Tübingen.
 Königsberger, Fr., Regensburg.
 Koetschet, J., St. Fons.

- Kowalski, Prof. Dr. J. von, Freiburg.
 Kraft, Dr. B., Prag.
 Kramer, G., Freiburg.
 Kryek, Dr., Hamburg.
 Kuylenstjerna, Dr. K. G., Stockholm.
 Ladisch, C., München.
 Lanser, Th., Charlottenburg.
 Lehmann, Dr. F., Berlin.
 Lehmkuhl, Dr., J., Arnheim.
 Lehrmann, Dr. W., Braunschweig.
 Leone, Prof. Dr. T., Palermo.
 Lewin, Dr. J., Charlottenburg.
 Lichtenstein, Alfr., Brooklyn.
 Liebermann, H., Berlin.
 Liebknecht, O., Charlottenburg.
 Lienau, Dr. H., Vieille Aure.
 Lingg, F., Tübingen.
 Löhr, Dr. H., Hamburg-Uhlenhorst.
 Löwenstein, B., Zürich.
 Löwenstein, Dr. E., Berlin.
 Lossen, F., Heidelberg.
 Lücke, G., Berlin.
 Lüttgen, G., Godesberg.
 Lusch, O., Erlangen.
 Maass, E., Berlin.
 Matthes, H., Jena.
 Mautner, A., Nordhausen.
 Mayer, F., Mainz.
 Meigen, Dr. W., Freiburg.
 Meinecke, Prof. Dr., Wiesbaden.
 Meisenheimer, J., München.
 Meiser, W., Leipzig.
 Merz, A., Newark.
 Metcalf, H. F., New Haven.
 Meulen, H. ter, Delft.
 Micko, Dr. K., Graz.
 Mitscherlich, S., Rostock.
 Molz, Dr. W., Trarbach.
 Monnet, P., St. Fons.
 Mylius, Dr. A., Berlin.
 Nagel, W., München.
 Naher, Fr., Princetown.
 Nahke, A., Dresden.
 Nass, Dr. G., Charlottenburg.
 Nefgen, Dr. A., Bonn.
 Neumann, Dr. S., Budapest.
 Noerr, W., Karlsruhe.
 Obermiller, G., Erlangen.
 Osterreich, Dr. M., Friedenshütte.
 Oppenheimer, M., München.
 Ortmeier, P., Rostock.
 Paradies, Th., Göttingen.
 Patten, H. E., Elgin.
 Paul, V., Berlin.
 Pertsch, F., Aouilly.
 Petersen, F., Schweizerhalle.
 Pfeffer, Prof. Dr. W., Leipzig.
 Piccinini, Dr. A., Bologna.
 Pohl, Prof. Dr. J., Prag.
 Ponzio, Dr. G., Turin.
 Prall, Dr. Fr., Kiel.
 Quantz, W., Göttingen.
 Rademacher, Dr. F., Blackley.
 Ragland, C. D., Baltimore.
 Rathgen, W., Göttingen.
 Raumer, Dr. Ed. von, Erlangen.
 Reden, Dr. U. von, Franzburg.
 Regensdorfer, Dr. C., Wien.
 Renwick, Fr., Ilford.
 Rinman, E., Upsala.
 Rock, A., Washington.
 Roeder, G., Berlin.
 Ruschhaupt, Dr. W., Heidelberg.
 Ryan, H., Berlin.
 Salzmann, Dr. H., Berlin.
 Samuel, E., München.
 Saulmann, F., Berlin.
 Schieffer, H., Bonn.
 Schiff, H., Berlin.
 Schimmel, H., Charlottenburg.
 Schleber, J., München.
 Schlinck, J., Berlin.
 Schmidt, W., Jena.

- Schmidt, Dr. W. F., Allmerdingen.
 Schmiedel, Th., München.
 Schneider, Prof. J., Passau.
 Schoefer, A., Waghäusel.
 Schrader, Dr. G., Berlin.
 Schulenberg, H., Göttingen.
 Schulthess, Dr. O., St. Fons.
 Schwerin, Graf von, Berlin.
 Sidener, Prof. C. T., Minneapolis.
 Sieverts, A., Göttingen.
 Small, J., Jaffna (Ceylon).
 Soch, Ch., St. Louis.
 Sommer, Dr. R., Wien.
 Späth, Dr. Ed., Erlangen.
 Ssaposchnikoff, A., St. Petersburg.
 Stauch, H., Jena.
 Steinbrenk, Dr. A., Frankfurt a./M.
 Stern, Dr. H., Berlin.
 Sternberg, W., Strassburg.
 Stiasny, Dr. E., Wien.
 Stiegel, R., Leipzig.
 Stiegelmann, Dr. A., Ludwigshafen.
 Stock, Alfr., Berlin.
 Stölzner, W., Karlsruhe.
 Stoklasa, Dr. J., Prag.
 Stoppelhaar, G., Schönheide.
 Strauss, Ed., Berlin.
 Sylvester, J. T., Cambridge.
 Szarvasy, Dr. E., London.
 Tams, H., Göttingen.
 Tassinari, Prof. Dr. G., Genua.
 Tepelmann, B., Braunschweig.
- Thomas-Mamert, Prof. Dr. R., Freiburg.
 Thyssen, Bonn.
 Trantom, W., New-Brighton.
 Trillich, H., Uerdingen.
 Tripp, Dr. E., Swansea.
 Trompeter, C., Rostock.
 Tscherning, Dr. A., Heilbronn.
 Vis, Dr. G., Schweizerhalle.
 Völker, Dr. P., Tübingen.
 Vogel, J., Berlin.
 Volger, Dr. F., Grünau.
 Wagner, J., Tübingen.
 Walden, Dr. P., New Haven.
 Walker, J., Killygordon.
 Walker, P., Berlin.
 Waters, C. E., Baltimore.
 Wegeli, U., Zürich.
 Weil, Dr. O., Ingenheim.
 Weiss, Dr. J., Oestrich.
 Weissbach, H., Dresden.
 Werk, L., Cincinnati.
 Westphalen, W. von, Göttingen.
 Wheeler, A. S., Cambridge.
 Wigner, Dr. J. H., Crioiff.
 Wijkander, Prof. Dr. A., Gothenburg.
 Wijs, Dr. J., Delft.
 Wittorff, N. von, St. Petersburg.
 Witzel, H., Erlangen.
 Wolf, E., Giessen.
 Wolfs, H., Tübingen.
 Wolpert, E., Erlangen.
 Wright, A. C., Hull.



AUG 20



H. Schmitt

RUDOLF SCHMITT.

Am 18. Februar dieses Jahres starb Rudolf Wilhelm Schmitt in Radebeul bei Dresden, wohin er sich nach seiner Pensionirung von seiner Lehrthätigkeit zurückgezogen hatte. Er war eine von jenen machtvollen, originellen Persönlichkeiten, an denen die Mitte des zur Neige gehenden Jahrhunderts so reich gewesen ist, die von der Natur mit herrlicher Begabung ausgestattet, durch Erziehung und die Einwirkung der äusseren Verhältnisse, in rastloser Thätigkeit in ihrem Beruf die höchste Befriedigung des Lebens finden.

Die Wiege Schmitt's stand in dem Theile Deutschlands, der von den Wogen der Völkerwanderung völlig unberührt geblieben ist, wo sich darum das germanische Element in grösserer Reinheit erhalten hat, als in irgend einer anderen Provinz des Reiches.

Er wurde in Wippershein bei Hersfeld in Hessen als zweiter Sohn des Pfarrers Wilhelm Gottfried Schmitt am 5. August 1830 geboren. Der Grossvater war ebenfalls Pfarrer, der Urgrossvater Justizamtmanu gewesen.

Der Vater kam später nach Obergeis und Allendorf an der Landsburg im Schwelmerthal.

Die Familie zählte acht Kinder, von denen drei in früher Kindheit starben.

In dem von Buchen umrauschten Allendorf verlebte der Knabe eine sehr anregende Jugend. Das Elternhaus war gastfrei, für jeden geöffnet, der sich ihm nahte. Die originelle Art der Bewohner dieses Landestheiles ist durch Knaus' berühmtes Bild »die Schwelmer« weiten Kreisen bekannt geworden.

Da der Vater die beiden ältesten Kinder durch einen Hauslehrer unterrichten liess, so war die erste Jugend Schmitt's unbeengt durch jeden Schulzwang, bis er zu weiterer Ausbildung zum Pfarrer Ludwig nach Ziegenhain bei Dreyse und nach seiner Confirmation auf das Gymnasium nach Marburg kam.

Waren die ersten Jugendjahre im Elternhaus überaus schön und anregend verlaufen, so sollte die Gymnasialzeit um so härter sein. Er war gegen eine Entschädigung von 80 Thalern jährlich bei einem Bäcker in Marburg untergebracht. Bei mangelhafter Kost fehlte dem Knaben jede Häuslichkeit, die auch nur einigermaßen das Elternhaus hätte ersetzen können.

Diese äusseren Verhältnisse bedingten es, dass er das Gymnasium 1852 verliess und erst im März 1853 das Maturitätsexamen bestand. Obgleich er ursprünglich, wie sein Maturitätszeugniss besagt, [wohl die Absicht gehabt hat, Medicin zu studiren, widmete er sich doch zunächst dem Studium der Theologie, weil ihm so die Aussicht geboten war, in den Genuss eines hohen Stipendiums zu kommen.

Als Student der Theologie und der Naturwissenschaften wurde er an der Universität Marburg eingeschrieben. Doch nur im ersten Semester findet sich neben Experimentalchemie und Experimentalphysik eine theologische Vorlesung in seiner Exmatrikel verzeichnet.

In dem Hause seines Onkels, des Pastors Schmitt in Marburg, der seinen einzigen Sohn verloren hatte, fand er gastliche Aufnahme. Nach dessen Tod war ihm seine Tante eine mütterliche Freundin, in deren Haus er die Bekanntschaft Kolbe's machte. Sie ermöglichte ihm, sich ganz dem Studium der Chemie zu widmen. Mit zärtlicher Liebe wachte sie über ihn. Wie gut sie ihn zu verpflegen gewohnt war, beweist eine Bemerkung, die sie machte, als Schmitt einst nicht den gewohnten Appetit zeigte. 'Er hat heute nur zwei Cotelettchen gegessen, er muss krank sein!' sagte sie. Auf diese Weise befreit von der Sorge um den nächsten Unterhalt, gestalteten sich die Studienjahre für Schmitt sehr glücklich.

Unter Kolbe's Leitung, der damals in voller Kraft auf der Höhe seines Ruhmes stand, hatte sich in Marburg ein sehr reges, wissenschaftliches Leben entwickelt. Die jungen Geister waren durch die vorangegangenen Revolutionsjahre noch mächtig angeregt. Schmitt gesellte sich zu den Studenten, die unter verschiedenen Namen als Franken, Kelten und Sachsen eine Verbindung bildeten, die sich zwar schlugen, jedoch die Bestimmungsmensuren perhorrescirten. Noch in späten Jahren gedachte Schmitt der fröhlichen Stunden, die er im Jägerpfahl mit Peter Griess und anderen, später sehr hervorragenden Männern, Karl von Norden, von Vayrauch, Mannel, Volhard u. s. w. verlebt hatte.

In diesen Tagen wurde das Freundschaftsband, welches Hermann Kolbe, Peter Griess und Rudolf Schmitt bis zu dem Tode dieser ausgezeichneten Männer zusammengehalten hat, geschlungen.

Nach einer Studienzeit von 7 Semestern wurde Schmitt auf Empfehlung Kolbe's 1856 Assistent von Fehling in Stuttgart.

Gleichzeitig Vorlesungs- und Laboratoriums-Assistent, hielt er da die Repetitorien und Vorlesungen über analytische Chemie.

Nach einjähriger Abwesenheit fand sich für ihn die Gelegenheit, als Assistent Kolbe's nach Marburg zurückzukehren, die er mit Freuden ergriff, da er in Stuttgart immer Heimweh nach der schönen Universitätsstadt an der Lahn gehabt hatte.

Da er gleichzeitig die Assistenz Kolbe's bei den Vorlesungen und im Laboratorium zu besorgen hatte, so blieb ihm wenig Zeit für seine eigenen Arbeiten, sodass er erst 1861 zur Promotion kam. 1864 erlangte er die *Venia legendi*. Während zweier Semester hat er als Privatdocent technische Chemie in Marburg vorgetragen.

1865 verheirathete er sich mit Julia Heer.

Im Begriff die Lehrthätigkeit ganz aufzugeben, um bei Oehler einzutreten, erhielt er einen Ruf als Lehrer der Chemie an die höhere Gewerbeschule in Cassel. Die höhere Gewerbeschule in Cassel stand damals in grossem Ansehen, sie ist als eine der Vorläuferinnen der technischen Hochschule zu betrachten. Wöhler, Bunsen und Winkelblech hatten den Lehrstuhl der Chemie vor Schmitt inne gehabt.

Von Cassel wurde er 1869 an die Industrieschule in Nürnberg und von da 1870 an das Polytechnicum in Dresden berufen.

Ein Anerbieten Kappeler's, eine Professur an dem eidgenössischen Polytechnicum in Zürich anzunehmen, schlug er aus.

Nach kurzer Ehe verlor er seine erste Frau. 1871 verheirathete er sich zum zweiten Mal mit Marie Bucher aus Bayreuth. In erster Ehe war ihm eine Tochter, in zweiter zwei Söhne und eine Tochter geboren worden. Er hatte das grosse Glück, in dieser zweiten Frau eine Lebensgefährtin zu finden, die ihn ganz verstand. Mit edelster Weiblichkeit verband sie grosse Klugheit, sodass trotz des aufbrausenden Naturells Schmitt's, was ihn oft verleitet hat, den Meinungen Anderer mit Schroffheit entgegenzutreten, das Familienleben sich sehr glücklich gestaltete. Er gehörte zu jenen leidenschaftlichen Naturen, die sich ganz und gar hinzugeben vermögen. Da seine letzten Motive durchaus selbstlos waren, er nur geleitet wurde durch ein reines Streben nach den idealen Zielen der Wissenschaft, oder der Vervollkommnung der engeren Verhältnisse der Hochschule, der Stadt und des grossen Vaterlandes, er auch jeder Zeit bereit war, eine andere Ansicht gelten zu lassen, wenn er sich von deren Richtigkeit überzeugt hatte, so genoss er die allgemeinste Liebe und Verehrung seiner Collegen und Mitbürger. So wählte man ihn nach der Neuorganisation der technischen Hochschule zum Rector. In schwierigen Fragen wandten sich die Collegen der Hochschule immer an ihn, da sie wussten, dass er mit intensivem Interesse einen scharfen Blick für die Verhältnisse verband.

Enge Freundschaft hat ihn mit einer grossen Zahl hochbedeutender Männer anderer Berufsarten verbunden; in seinem Haus gingen der Kunsthistoriker Hettner, der Mathematiker Harnack, der Ingenieur Mohr, der Schriftsteller Stern und viele Andere täglich aus und ein. Ausgestattet mit einem ungewöhnlich kräftigen Körper, war er im Stande, von früh bis spät in die Nacht hinein zu arbeiten. Die jetzt allgemein verbreitete Sitte, während der Ferien auf Erholungsreisen zu gehen, erklärte er als eine Verirrung der Zeit. Nach kurzer, kaum vierwöchentlicher Unterbrechung wurde sein Laboratorium in den grossen Ferien gewöhnlich schon im September für alle fortgeschrittenen Studirenden wieder eröffnet. Unbedingter Feiertag war jedoch, wenn ein berühmter Fachgenosse nach Dresden kam, um ihn zu besuchen. Für uns jüngere Collegen war es dann eine Freude, ihn erzählen zu hören von den schönen Tagen in Marburg, von den mancherlei Beziehungen, die ihn mit den führenden Männern verbanden.

A. W. v. Hofmann, Lothar Meyer, Victor Meyer, Nilson, Blomstrand, Beilstein, Landolt, Volhard, Scheitel und viele Andere mehr gehörten zu diesen hochwillkommenen Gästen. Näher als alle Andern standen ihm jedoch Hermann Kolbe und Peter Griess.

In Kolbe verehrte er den anregenden, bahnbrechenden Lehrer. Nach dessen Entdeckung der Synthese der Salicylsäure war es Schmitt, der darauf drang, die industrielle Verwerthung dieser wichtigen Errungenschaft anzustreben. Auf seine Veranlassung fing E. v. Heyden an, zunächst im kleinen Maassstabe diese Säure für den Handel herzustellen, woraus sich dann das grosse chemische Etablissement entwickelt hat, das sich heute in Radebeul befindet.

Mit Peter Griess war er in dauernder schriftlicher Verbindung. Regelmässig kamen von Burton an den Ufern des Trent die von Griess dargestellten neuen Körper in kleinen Packeten, um in Dresden an der Elbe analysirt zu werden. Per Fracht kamen dann wohl gleichzeitig als willkommene Beilage Fässer von Allsopp's berühmtem Pale Ale in ausgesuchtester Qualität.

Rudolf Schmitt hat eine Anzahl wichtiger Untersuchungen¹⁾ auf organischem Gebiete ausgeführt.

Seine Promotionsarbeit behandelt 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

¹⁾ Für die Literatur sind im Folgenden als Abkürzungen gebraucht:

A.: Annalen der Chemie.

B.: Diese Berichte.

J.: Journal f. prakt. Chemie.

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.

Er habilitirte sich mit einer Arbeit über Derivate der Salicylsäure.

Grosses Aufsehen erregte in der wissenschaftlichen Welt seine Arbeit »Ueber die Umwandlung der Weinsäure und Aepfelsäure in Bernsteinsäure mittels Jodwasserstoffsäure« (A. 114 [1860], 106), weil damit der natürliche Zusammenhang dieser in der Natur so verbreiteten Säuren aufgeklärt war.

Kurze Zeit später veröffentlichte er mit Kolbe zusammen eine Arbeit »Ueber die Bildung der Ameisensäure aus fenchter Kohlensäure mittels Kaliums« (A. 119 [1861], 251).

Kolbe schreibt in einem Empfehlungsbrief am 31. Mai 1862: »Letztere Arbeit hat Schmitt mit mir gemeinschaftlich ausgeführt, die endliche Lösung des Problems ist aber hauptsächlich sein Verdienst«.

Da diese Arbeiten in eine Zeit fallen, wo die Zahl der ausgeführten Synthesen der in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen noch eine sehr kleine war, so kommt ihnen eine ganz besondere Bedeutung zu.

Eine andere, von Kolbe und Schmitt zusammen ausgeführte Arbeit betraf einen »Roten Farbstoff aus dem Kresot« (A. 119 [1861], 169). Sie fanden die Bildung der Rosolsäure aus roher Carbol-säure, Oxalsäure und Schwefelsäure, eine Entdeckung, welche damals auch praktische Bedeutung hatte.

1865 veröffentlichte Schmitt eine Arbeit über das Tyrosin. Er fand, dass es sich in Kohlensäure und Amidoäthylphenol spalten liess.

In die Jahre 1866—1869 fallen seine wichtigen Untersuchungen über die isomeren Nitrophenole, die ihnen entsprechenden Amido-phenole und über die Diazophenole, welche er im Verein mit Cook und L. Glutz näher untersuchte.

Schmitt war derjenige, der an Stelle der Nitrirung mit Salpetersäure die Nitrirung mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure einführte.

Bildung von Oxamid aus Cyan (Schmitt und Glutz, B. 1 [1868], 66).

Einwirkung von Schwefelsäure auf Rhodanäthyl (Schmitt und Glutz, B. 1 [1868], 166).

Ueber Diazophenol (B. 1 [1868], 67).

Ueber Diazophenole (Schmitt und Glutz, B. 2 [1869], 51).

Mit Hülfe von Diazokörpern gelang es ihm und v. Gähren (J. 1 [1870], 394), die ersten aromatischen Fluor-Verbindungen, Fluorbenzoesäure und Fluorbenzol, darzustellen. Die Reactionsfähigkeit der Diazokörper erwies sich als ein treffliches Mittel, um diese schwierig darstellbaren Körper zu fassen.

Mit Bennowitz zusammen studirte er die Umwandlung des *p*-Amidophenols durch Chlorkalk (J. 8 [1873], 1); er zeigte, dass der Chlorkalk in diesem Falle zugleich oxydirend und chlorirend wirkt. Spätere Arbeiten von Hirsch und von Schmitt und Andersen führten zu der Darstellung der wichtigen Chinonchlorimide (J. 23 [1881], 435; 24 [1881], 426).

Zahlreiche Arbeiten seiner Schüler betreffen die Umsetzung von Amidoverbindungen in Azo- und Diazo-Körper.

Schmitt und Mittenzweig, Einwirkung von Diazoverbindungen auf Aethylmercaptan (J. 18 [1878], 192).

Schmitt und R. Möhlau, Azoxy-, Azo- und Hydrazo-Phenetole (J. 18 [1878], 198).

Darstellung des Azobenzols aus Anilin (J. 18 [1878], 195).

Constitution des Dichlorazophenols (J. 19 [1879], 312).

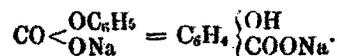
Mit Goldberg studirte er die verwickelten Vorgänge, welche bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohol schliesslich zur Bildung des Chloroforms führen, er zeigt, dass als Zwischenproducte Acetalderivate auftreten.

Nachdem es Schmitt gelungen war, die Technik der Handhabung flüssiger Kohlensäure für den Laboratoriumsgebrauch so weit auszubilden, dass man dieselbe leicht in stählernen Autoclaven hantiren konnte, wurden in seinem Laboratorium sehr zahlreiche Untersuchungen über die Phenolcarbonsäuren gemacht.

Auf seine Anregung hin, machte W. Hentschel die Untersuchung über »phenylirte Kohlensäureäther und ihre Ueberführung in Salicylsäure«. Hentschel wies auf die mathematische Bildung von phenylkohlensaurem Natrium, $\text{CO} \begin{cases} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{ONa} \end{cases}$, aus Phenolnatrium und Kohlensäure hin und zeigte die glatte Umsetzung von Aethern der Phenylkohlensäure mit Natriumalkoholaten in salicylsaures Natrium und Phenetol.

Schmitt zeigte in seiner wichtigen Arbeit:

»Beitrag zur Kenntniss der Kolbe'schen Salicylsäure-Synthese« (J. 31 [1885], 397), dass das erste Product bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium phenylkohlensaures Natrium ist, das sich bei 120—130° in salicylsaures Natrium umlagert, entsprechend der Gleichung:



Die Versuche selbst führte sein damaliger Assistent R. Seifert aus, sie sind die Grundlage geworden für die Darstellung der Salicylsäure mittels flüssiger Kohlensäure, wie sie heute gehandhabt wird. Gegenüber der Kolbe'schen ursprünglichen Synthese hatte diese Arbeitsweise den Vortheil, dass man die doppelte Menge an Ausbeute erhält.

Eine grosse Zahl von Phenolcarbonsäuren ist dann von Schmitt und seinen Schülern nach dem nämlichen Verfahren dargestellt worden.

So die *o*-Oxychinolincarbonsäuren von Schmitt und Engelmann (B. 20 [1887], 1217) sowie die *p*-Oxychinolincarbonsäuren von Schmitt und Altschul (B. 20 [1887], 2695), die Naphtolcarbonsäuren von Schmitt und Burkard (B. 20 [1887], 2699), die Brenzcatechincarbonsäuren von Schmitt und Hähle (J. 44 [1891], 1). Hierher gehört auch die von R. Seifert festgestellte Bildung des malonanilsau Natriums aus Acetanilid-Natrium und Kohlensäure, die Diphenoldicarbonsäure von Schmitt und Kretzschmar (B. 20 [1887], 2703), die Schmitt'sche Darstellung des propionsauren Zinks aus Zinkäthyl und Kohlensäure (J. 48 [1890], 568). Technische Bedeutung haben besonders die Oxynaphtoësäuren erlangt.

War Rudolf Schmitt erfolgreich als Forscher, so war er es in noch höherem Maasse als Lehrer. In seltener Weise wusste er seine Schüler mit Begeisterung für die chemische Forschung zu erfüllen und zu ernstem Streben anzuapornen. Hierzu trugen neben seiner regen Antheilnahme an den Arbeiten im Laboratorium — er stand vom frühen Morgen bis zum späten Abend an der Seite seiner Schüler — vor Allem auch seine glänzenden Experimentalvorlesungen bei. Keine Mühe scheute er, um die schwierigsten Versuche vorzuführen. Obgleich er in einer Vorlesung in Cassel 1869 durch das Zerspringen einer mit flüssigem Schwefelwasserstoff gefüllten Glasröhre ein Auge verloren hatte, fürchtete er sich nicht, die gefahrvollsten Experimente zur Anschauung zu bringen. Anlässlich der Vorlesung über Nitroglycerin zeigte er stets, wie man eine grössere Quantität desselben gefahrlos darstellen und abbrennen kann. Er pflegte unter einer eisernen Haube, die er selbst hielt, zum Schrecken seiner Hörer einen Baumstamm mit Dynamit zu zerschmettern.

Von wichtigen neuen Entdeckungen war er so begeistert, dass er dieselben oft sofort in seiner Vorlesung zur Besprechung brachte. Als A. v. Baeyer die Synthese des Indigos gefunden hatte, eröffnete Schmitt seine Vorlesung nach der Mittheilung der Arbeit mit der Bemerkung, es wäre so gut, als ob Deutschland eine grosse Schlacht gewonnen habe. Hoffen wir, dass er mit prophetischem Geiste recht gesehen hat, nachdem es jetzt einem seiner früheren Schüler gelungen ist, die Heumann'sche Darstellungsweise so weit zu vervollkommen, dass sie im Grossbetrieb mit Erfolg ausgeführt werden kann.

Obgleich selbst reiner Theoretiker, hat er die Technik, ganz abgesehen von seinen Forschungen, direct zu fördern gewusst.

Als Mitglied der technischen Deputation in Sachsen, der er seit 1871 angehörte, hat er vielfach helfend der heimischen Industrie beigestanden.

In der grossen chemischen Fabrik von Heyden in Radebeck wirken eine ganze Anzahl seiner besten Schüler. Die Entstehung der blühenden Dynamitfabrication in Sachsen, welche von D. Aufschläger in's Leben gerufen wurde, war die Folge von umfangreichen Arbeiten, die im Dresdener Laboratorium über die Analyse und die zweckmässigste Art der Vernichtung von verdorbenem Dynamit vorgenommen worden waren.

Jedem seiner Schüler brachte er auch noch im späteren Berufsleben das wärmste Interesse entgegen.

Die Liebe und Verehrung, die er genoss, hat ihren Ausdruck gefunden in einem Bronzereliefbildniss Schmitt's, welches das Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden schmückt, und in rührenden Beweisen der Anhänglichkeit anlässlich seines Rücktritts vom Lehramt. Zu seinem Begräbniss waren seine früheren Schüler in grosser Zahl von dem fernsten Osten und Westen des Reiches herbeigeeilt.

An Anerkennungen und Auszeichnungen während seines Lebens hat es Schmitt nicht gefehlt. 1878 verlieh ihm die Regierung den Titel eines Hofraths, 1891 den eines Geheimen Hofraths. Er war Ritter des Verdienstordens 1. Klasse und Comthur des Albrechtsordens, er war Mitglied der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften und zahlreicher naturwissenschaftlicher Gesellschaften. Schmitt gehörte unter die Männer, die auf Anregung A. W. v. Hofmann's die Deutsche chemische Gesellschaft gründeten.

Durchdrungen von der hohen Bedeutung, welche die vertiefte wissenschaftliche Erziehung der Jugend hat, warf er sofort nach seiner Berufung nach Dresden die Studienpläne der chemischen Abtheilung der technischen Hochschule vollständig um, beseitigte alles unnöthige Beiwerk und legte den Schwerpunkt bei dem Diplomexamen in eine grosse, wissenschaftliche Arbeit, die publicationsfähige, neue Thatsachen enthalten musste. So ist es gekommen, dass die Ideen, die nach dem Beschluss einer Conferenz von Delegirten der technischen Hochschulen, welche zu Pfingsten dieses Jahres in Darmstadt abgehalten wurde, in den wesentlichsten Punkten von Schmitt schon vor mehr als zwei Jahrzehnten in Dresden zur Durchführung gelangt waren.

Obgleich er von Natur mit einem sehr starken Körper ausgestattet war, so konnte dieser doch auf die Länge der Zeit der grossen Beanspruchung nicht widerstehen, die er in rastloser Arbeit dem-

selben zumuthete. Eine heimtückische Nervenkrankheit erfasste ihn, sodass er am 1. October 1893 in den Ruhestand treten musste.

In der Hoffnung, dass ländlicher Aufenthalt die verlorene Gesundheit wieder herstellen würde, zog er sich nach Radebeul bei Dresden zurück.

Er hat da das Glück erlebt, dass sich seine beiden Töchter an zwei ausgezeichnete Männer verheiratheten, der eine Sohn seine Studien vollständig beendete und als Jurist in den Staatsdienst eintrat; seine Kraft war jedoch gebrochen, ein langsames Siechthum hat ihn am 18. Februar 1898 hinweggerafft. In lebhafter Trauer haben seine Freunde an seinem Grabe gestanden, fühlend, dass sie einen von den Männern verloren hatten, die in selbstloser Hingebung der ganzen Persönlichkeit zu der unvergleichlichen Blüthe der chemischen Industrie in Deutschland wesentlich beigetragen haben.

Allen denen, die ihm im Leben näher getreten sind, wird die bezaubernde Liebenswürdigkeit seines Wesens unvergesslich bleiben, die um so mehr wirkte, da er in kernigster Ausdrucksweise, ungeschminkt, seine Meinung auszusprechen pflegte.

Dem Schreiber dieser Erinnerungsblätter ist er ein väterlicher Freund gewesen, es war ihm vergönnt, während mehr als zwei Jahrzehnten im täglichen Verkehr mit diesem gross angelegten Geiste zu stehen. Er hat hundertfache Gelegenheit gehabt, die rastlose Schaffensfreude des ungewöhnlichen Menschen zu bewundern, der seine höchste Befriedigung fand in dem Weiterausbau der chemischen Wissenschaft.

Dresden, August 1898.

Walther Hempel.

P. Jacobson und R. Stelzner: Zur Frage der Benennung und Registrirung der organischen Verbindungen.

(Eine Einleitung zum Register des 31. Jahrgangs (1898) der »Berichte«.)

Das diesjährige Register der »Berichte« enthält im Gegensatz zu den früheren Registern diejenigen organischen Verbindungen, denen eine bestimmte empirische Formel beigelegt ist, in einem besonderen »Formelregister« vereinigt, dessen Anordnung sich nicht auf die Namen, sondern auf die empirischen Formeln der Verbindungen stützt. Diese Art der Registrirung ist bekanntlich von M. M. Richter in seinen »Tabellen der Kohlenstoffverbindungen« (Berlin 1884) durchgeführt und von ihm auch bereits für die fortlaufende Registrirung vorgeschlagen¹⁾; sie wurde im Frühjahr des Jahres 1898 von der Redaction zur Einführung in die »Berichte« empfohlen und nach eingehender Prüfung²⁾ vom Vorstand in seiner Sitzung vom 29. Juni 1898 gebilligt. Im Folgenden soll zunächst dargelegt werden, welche Erwägungen zu dieser Umgestaltung des Registers geführt haben; sodann soll das für den Gebrauch des Registers Nothwendige mitgetheilt werden.

Während man in den Registern der Zeitschriften und Handbücher leicht die nöthigen Hinweise für jede beliebige anorganische Verbindung auf findet, ist mit gleicher Sicherheit die Auffindung der organischen Verbindungen bekanntlich zur Zeit nicht möglich. Dieser Uebelstand ist kaum darin begründet, dass es Schwierigkeiten macht, die Verbindungen mit einem Namen zu belegen. Denn für die Verbindungen bekannter Structur sind passende, wenn auch nicht selten schwerfällige, die Constitution ausdrückende Namen in fast allen Fällen mit Hilfe der gebräuchlichen Nomenclatur, welche nöthigenfalls von den Entdeckern neuer Typen durch neue Gruppenbezeichnungen vervollständigt wurde, gefunden worden; für die Verbindungen von unbekannter Constitution hingegen musste man sich natürlich mit Trivialnamen begnügen. Die Schwierigkeit liegt vielmehr in der Vielfältigkeit der möglichen Namen. Man kann eine und dieselbe Verbindung häufig mit einer ganzen Anzahl von Namen belegen, die unter einander gleichberechtigt erscheinen; so könnte man z. B. für die verhältnissmässig einfache Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ die Namen³⁾:

¹⁾ Diese Berichte 20, 607.

²⁾ Vergl. diese Berichte 31, 1322—23.

³⁾ Der nach der Genfer Nomenclatur gebildete Name »Hexanonsäure« ist hier absichtlich noch nicht mit aufgeführt worden.

Acetobuttersäure (bezw. Acetylbuttersäure),
 Acetonylpropionsäure,
 Ketocaprinsäure,
 Methylpropylketon-carbonsäure

bilden; bei complicirter zusammengesetzten Verbindungen aber bietet sich meist noch eine erheblich grössere Zahl zur Auswahl. Dass der Benutzer des Registers nun die Verbindung unter demselben Namen sucht, den der Autor benutzt und der Bearbeiter des Registers registrirt hat, ist daher nicht von vornherein wahrscheinlich; ein solches Zusammentreffen ist eher als ein besonderer Glückszufall zu betrachten. Findet der Suchende unter dem Namen, welcher ihm als der nächstliegende erscheint, nichts, so darf er nicht etwa annehmen, dass das betreffende Register über die gesuchte Verbindung nichts enthält; vielmehr muss er sich nun bemühen, alle nur denkbaren Namen der Verbindung zu construiren und diese Namen dann im Register nachzuschlagen. Und findet er endlich an einer Stelle die Verbindung, so wäre er leichtfertig, wollte er sich dem Gefühl der Sicherheit hingeben, nun an dieser Stelle alle nöthigen Hinweise gefunden zu haben. Denn offenbar kann der Bearbeiter eines umfangreichen Registers sich nicht bei jeder Verbindung, die er registrirt, davon überzeugen, dass dieselbe Verbindung nicht schon einmal unter einem anderen Namen eingetragen ist; es kommt daher gar nicht selten vor, dass eine und dieselbe Verbindung in dem gleichen Register unter verschiedenen Namen an verschiedenen Stellen aufgeführt ist.

Dass diese Calamität, welche die Uebersicht über das bisher gewonnene Material erschwert oder zuweilen gar unmöglich macht und dadurch auch den wissenschaftlichen Fortschritt beeinträchtigt, beseitigt werden muss, ist allseitige Ueberzeugung. Diese Ueberzeugung hat vor 10 Jahren bereits zur Anbahnung internationaler Vereinbarungen behufs Regelung der Nomenclatur geführt; über die Entwicklung der darauf gerichteten Bestrebungen bis zu dem internationalen, in Genf vom 19. bis 22. April 1892 versammelten Congress und über die Beschlüsse des Congresses hat in unserer Zeitschrift Hr. F. Tiemann ¹⁾ berichtet. Es sei hier daran erinnert, dass der Genfer Congress beschlossen hat, es solle neben den gebräuchlichen Bezeichnungen für jede organische Verbindung von bekannter Constitution ein officieller Registrir-Name eingeführt werden. Die Grundsätze, nach denen die Registrir-Namen zu bilden sind, wurden in dem Congress für die Verbindungen von einfachem Verbindungstypus, soweit sie sich von Kohlenwasserstoffen mit offenen Ketten ableiten, festgesetzt. Das grosse Gebiet der cyclischen Verbindungen aber musste — von einigen

¹⁾ Diese Berichte 26. 1595.

wenigen Bestimmungen abgesehen — noch unerledigt bleiben; und ebenso erforderten die Genfer Beschlüsse noch Ergänzungen bezüglich der aliphatischen Verbindungen von gemischtem Typus. Die endgültige Lösung dieser noch unerledigten Aufgaben blieb einem späteren Congress vorbehalten; die Vorarbeiten dazu aber wurden einer in Paris tagenden, unter dem Vorsitz von Hrn. Friedel stehenden Commission französischer Chemiker übertragen. über deren Arbeiten im Jahre 1897 ein Bericht ¹⁾ erschienen ist. Hr. Bouveault²⁾ hat ferner umfassende Vorschläge für die Ausdehnung der Genfer Nomenclatur auf die cyclischen Verbindungen veröffentlicht.

Ob das Ziel, welches in diesen Bestrebungen verfolgt wird, auf dem eingeschlagenen Weg erreicht werden kann, lässt sich heute auf Grund von zuverlässigen Erfahrungen nicht beurtheilen, obwohl seit dem Genfer Congress fast 7 Jahre verstrichen sind. Denn in keiner Zeitschrift konnte bisher der Versuch der Registrirung nach der neuen Nomenclatur gemacht werden, da diese Nomenclatur eben einstweilen nur auf den kleineren Theil der organischen Verbindungen anwendbar ist. So ist zunächst das Uebel, das man beseitigen wollte, nur vergrößert worden: zu der bisher schon beträchtlichen Anzahl von Möglichkeiten der Namengebung ist für eine Reihe von Verbindungen noch eine weitere Möglichkeit hinzugetreten (so für die oben als Beispiel benutzte Verbindung der Name »Hexanonsäure«); und dieser Möglichkeit haben sich die Autoren naturgemäss in solchen Fällen bedient, wo die neue Nomenclatur gegenüber der älteren den Vorzug grösserer Einfachheit und Deutlichkeit besitzt. Wenn sonach seit 1892 die Anzahl der möglichen Registerorte für eine erhebliche Zahl von Verbindungen nicht etwa beschränkt, sondern im Gegentheil um einen vermehrt worden ist, so ist hierin indess keineswegs eine Erfahrung gegen die Zweckmässigkeit der neuen Nomenclatur, sondern lediglich eine unvermeidliche Folge des Uebergangs-Stadiums zu erblicken, das durch den Beginn und den Abschluss der Bewegung begrenzt wird.

Auch wollen wir in den folgenden Darlegungen überhaupt nicht etwa in eine Kritik der einzelnen Beschlüsse und Vorschläge, welche der gemeinsamen Arbeit so vieler ausgezeichneten Fachgenossen zu verdanken sind, eintreten. Vielmehr wollen wir voraussetzen, die Arbeit sei zu einem glücklichen Abschluss geführt worden, es sei ein allgemein anerkanntes und der Registrirung allgemein zu Grunde gelegtes Nomenclatursystem ge-

¹⁾ Association française pour l'avancement des sciences. Congrès de St. Étienne 1897: Rapport de la sous-commission française pour la réforme de la nomenclature chimique.

²⁾ Association française pour l'avancement des sciences. Congrès de St. Étienne 1897.

schaffen worden, welches für jede Constitutionsformel einen einzigen Registernamen zu bilden gestattet.

Wir sind nun der Ansicht, dass man von dem Erfolg der grossen Arbeit, welche bis zur Erreichung dieses Zieles noch aufzuwenden wäre, enttäuscht sein würde. Diese Ansicht wollen wir im Folgenden begründen, indem wir

1. in dem Zwiespalt zwischen Register-Nomenclatur und Text-Nomenclatur,
2. in den Anforderungen an die Kenntnisse der Register-Benutzer

die Nachteile, welche unseres Erachtens sich einstellen würden, besprechen und

3. in der Unsicherheit der Constitutionsformeln

ein Moment hervorheben, welches den einzigen Vortheil des zukünftigen Systems in Frage stellt.

I. Der Zwiespalt zwischen Register-Nomenclatur und Text-Nomenclatur.

Niemand wird es als wünschenswerth bezeichnen, dass man genöthigt sein wird, die Verbindungen im Register unter einem Namen zu suchen, welcher der in Wort und Schrift gebräuchlichen Nomenclatur — sie sei der Kürze wegen die Text-Nomenclatur genannt — fremd ist. Sobald aber eine consequent durchgeführte, rationelle Nomenclatur dem Register zu Grunde gelegt wird, ist dieser Uebelstand zweifellos für die grössere Zahl der Verbindungen unvermeidlich. Denn eine rationelle Register-Nomenclatur wird gerade für die am häufigsten behandelten Verbindungen niemals in den Sprachgebrauch übergehen können, da ihr Grundprincip im geraden Gegensatz zu den Bedürfnissen der Text-Nomenclatur steht.

Die rationelle Register-Nomenclatur baut den Namen aus denjenigen einzelnen Merkmalen der Constitutionsformel auf, für welche von vornherein bestimmte Bezeichnungen — Vorsilben, Endungen etc., sie seien insgesamt als »Wortelemente« zusammengefasst — festgesetzt sind. Nur eine gewisse Zahl solcher Wortelemente — diejenigen, welche durch officielle, allgemeine Vereinbarung anerkannt werden, — ist zulässig. Diese Zahl darf naturgemäss nicht zu gross werden und muss auf möglichst einfache Bestandtheile der Formel beschränkt bleiben. Es ist daher unvermeidlich, dass die Namen von complicirt zusammengesetzten Verbindungen eine beträchtliche Länge erreichen.

Die Textnomenclatur verfährt im Princip ebenso, nur lässt sie sich keine Fessel auferlegen. Sie behält sich die Freiheit vor, die Anzahl der Wortelemente, die sie als Bausteine benutzt, je nach Bedarf zu vergrössern. Von dieser Freiheit macht sie nach zweierlei

Gesichtspunkten Gebrauch. Einerseits führt sie — um gar zu grosse Länge der Namen zu vermeiden — für hoch zusammengesetzte Complexe, von denen sich eine grössere Zahl von einzelnen Verbindungen ableiten, kurze Bezeichnungen ein. Andererseits folgt sie gewissermassen dem Pulsschlag des wissenschaftlichen und gewerblichen Lebens; wenn eine Verbindung eine besondere Bedeutung erlangt (sei es als vielfach benutzter Ausgangspunkt für eine grosse Zahl von Derivaten, als Gegenstand industrieller Fabrication, als Product biologischer Vorgänge etc.), so setzt sie den rationellen Namen, soweit nicht Lehrzwecke in Betracht kommen, ausser Kurs und ersetzt ihn durch einen »Trivialnamen«.

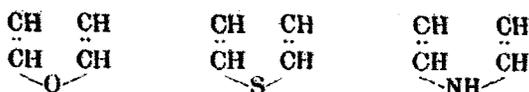
Die rationale Register-Nomenclatur muss, um Willkür zu vermeiden, alle Verbindungen als gleichberechtigt behandeln, wie die Bürger eines socialistischen Staates behandelt würden. Die Textnomenclatur hebt — entsprechend unserer bestehenden Gesellschaftsordnung — aus der grossen Masse diejenigen Verbindungen hervor, denen Schicksal oder Verdienst eine »Rolle« zugewiesen hat.

Dass die Textnomenclatur einem gesunden Principle folgt, wenn sie derart verfährt, dürfte kaum Jemand bezweifeln. Wer wird z. B. Namen wie Toluol, Xylol, Anilin für den Sprachgebrauch durch Methylbenzol, Dimethylbenzol, Amidobenzol ersetzt wissen wollen und sich damit für die Bezeichnung unzähliger Derivate der bequemen Wortelemente »Tolyk«, »Xylyk«, »Anilido« begeben wollen? Und welchen Chemiker, der ein Herz für die Farbenindustrie hat, setzt der Gedanke nicht in Schrecken, dass man anstatt Naphtalin und Anthracen täglich Namen benutzen sollte, welche die Zusammensetzung dieser Kohlenwasserstoffe aus 2 bzw. 3 Benzolkernen erläutern?

Wenn im Vorhergehenden die Freiheit zu beliebiger Einführung von Trivialnamen als ein Vorzug der Textnomenclatur gerühmt wurde, so darf freilich nicht verschwiegen werden, dass diese Freiheit — wie eben jede Freiheit — auch missbraucht werden kann. Wohl sind Fälle zu verzeichnen, in denen überflüssige oder unzweckmässige Trivialnamen in die Literatur eingeführt sind, oder in denen von verschiedenen Seiten verschiedene Namen für den gleichen Zweck vorgeschlagen wurden. Allein die Erfahrung lehrt, dass erhebliche Missstände sich dadurch nicht einstellen, dass vielmehr überflüssige oder unzweckmässige Namen aus der Literatur wieder verschwinden, bei Doppelnamen aber sich in der Regel nach einiger Zeit eine Vorliebe zu Gunsten des besser gewählten einstellt. Wenn wir auf diesen natürlichen Heilungsprocess zur Beseitigung von Auswüchsen wohl auch für die Zukunft vertrauen können, so ist immerhin die Frage nicht von der Hand zu weisen, ob sich nicht vielleicht die Einrichtung einer allgemein anerkannten Vertrauensbehörde empfehlen würde, welche die Einführung von neuen Trivialnamen überwacht.

Die Freiheit, welche die Textnomenclatur von der rationellen Nomenclatur unterscheidet, kommt zunächst der Bequemlichkeit und Kürze der Ausdrucksweise zu Statten. Aber dies ist durchaus nicht der einzige Vorzug. Ein mindestens ebenso gewichtiger Vortheil ist darin begründet, dass durch die Einführung einer grösseren Zahl von Trivialnamen für Stammverbindungen oder Radicale die Namen einander unähnlicher werden und leichter beim Hören und Lesen von einander zu unterscheiden sind. Die Namen der rationellen Nomenclatur dagegen, die immer aus derselben kleinen Zahl von Wortelementen gebildet sind und sich hauptsächlich nur durch verschiedenartige Aneinanderreihung derselben unterscheiden, werden einander so ähnlich, dass man eine weit grössere Aufmerksamkeit aufwenden müsste, um einem Vortrag oder einer Abhandlung, in der sie gebraucht werden, zu folgen.

Ein einfaches Beispiel wird genügen, um dies zu erläutern. Die Namen, welche Hr. Bouveault aus seinem System für die Stammverbindungen:



ableitet, — nämlich:

Pentoxadiën Pentathiodiën Pentazadiën

— sind kaum zu lang, aber trotzdem durchaus unbrauchbar für den Sprachgebrauch. Man denke sich einen Vortrag über die Beziehungen der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrol-Reihe unter Benutzung dieser rationellen Namen gehalten, und man wird die armen Hörer bedauern, welche gezwungen werden, bei jedesmaliger Wiederholung der Namen mit gespanntester, akustischer und geistiger Aufmerksamkeit aus dem gleichklingenden Anfang und Ende die differenzirende Mittelsilbe herauszuhören. Man denke sich in der Lectüre einer Abhandlung über denselben Gegenstand begriffen, und man wird jedesmal bei der Wiederkehr der Namen Halt machen müssen, bis das Auge die entscheidungsschwere Mittelsilbe fixirt und der Geist sie in die Formel übersetzt hat. Wie anders bei den gebräuchlichen Namen: Furfuran, Thiophen, Pyrrol! Wenn wir sie hören oder lesen, steht das entsprechende Formelbild unmittelbar vor unseren Augen, etwa wie wir beim Aussprechen der Worte »Tisch« oder »Stahl« die Gestalt eines Tisches oder Stahles sehen. Sie sind eben Grundworte unserer chemischen Sprache geworden, die wir gerade ihrer Unähnlichkeit wegen mühelos von einander unterscheiden; sie appelliren an unsere Anschauung und lassen vor unserem geistigen Auge das entsprechende Formelbild erstehen, ohne dass wir zu irgend welcher geistigen Anstrengung genöthigt wären.

Die Textnomenclatur schont unseren Geist, indem sie ihm eine ganze Reihe von Gedankenoperationen überspringen lässt und statt dessen aus der grossen Zahl von Typen, die ihm eingepägt sind, durch einen Trivialnamen unmittelbar die fertige Formel auslöst, die nun als Bild vor unseren Augen steht. Die rationelle Nomenclatur ignorirt diese Fähigkeit des Geistes zur Ansammlung einer grossen Zahl von Typen, die sich am deutlichsten darin kundgibt, dass wir ohne erhebliche Schwierigkeit den Wortschatz mehrerer Sprachen, ausser demjenigen unserer Muttersprache, uns einprägen können; sie zwingt uns, in jedem Falle von Grund aus aufzubauen, und muthet uns dadurch eine Menge von Gedankenoperationen zu, die durchaus überflüssig sind.

Die obigen Darlegungen werden zur Begründung des Satzes genügen,

dass die starre Durchführung einer rationellen Nomenclatur im Sprach- und Schrift-Gebrauch durchaus aussichtslos und auch keineswegs wünschenswerth erscheint.

Der Genfer Congress hat sich hierüber übrigens auch gar keinen Illusionen hingeben und durch seinen generellen Beschluss vielmehr bekundet, dass die rationellen Normen neben den gebräuchlichen eingeführt werden sollen. Trotzdem erschien uns eine nachdrückliche Betonung des dadurch bedingten Uebelstandes nothwendig:

dass man gerade bei den am meisten bearbeiteten und daher am häufigsten im Register zu suchenden Verbindungen genöthigt sein wird, einen Namen aufzuschlagen, der von dem gebräuchlichen Namen wesentlich abweicht und erst durch zeitraubende Ueberlegung ermittelt werden muss.

II. Die Anforderungen an die Kenntnisse der Register-Benutzer.

Die Beschlüsse des Genfer Congresses umfassen rund 50 Regeln. Diese Zahl von Regeln aber genügt noch bei Weitem nicht für die Hälfte der bekannten organischen Verbindungen zur Ableitung der Registernamen. Man kann, ohne sich einer Uebertreibung schuldig zu machen, voraussetzen, dass der vollständige Codex der Register-Nomenclatur erheblich mehr als die doppelte Zahl von Regeln aufweisen würde. Wer die für die Zukunft geplanten Register benutzen will, muss alle diese Regeln im Kopfe haben; und da, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, die Register-Nomenclatur zweifellos sich nicht oder nur für eine kleine Zahl von Fällen in den Sprach- und Schrift-Gebrauch einführen wird, so wird er zur Anwendung dieser Regeln, welche zu den Regeln der Textnomenclatur hinzutreten, kaum eine andere Gelegenheit, als eben beim Nachschlagen des Re-

gisters, finden. So würden die Chemiker der Zukunft genöthigt sein, lediglich behufs Erwerbung der Fähigkeit zur Benutzung der Register eine beträchtliche Summe von Kenntnissen sich anzueignen, welche für andere Zwecke nutzlos sind.

Man hört heute zuweilen die Ansicht aussprechen, der jetzigen Studienzeit würde ein weiteres Studienjahr hinzugefügt werden müssen, damit die Studirenden sich diese Summe von Kenntnissen erwerben. Es liegt hierin natürlich eine Uebertreibung; die Studirenden würden unzweifelhaft auch innerhalb der jetzt üblichen Studienzeit die Beherrschung der zukünftigen Registerregeln erlernen. Aber werden sie diese Regeln behalten, wenn sie ihr Examen abgelegt haben und in die Praxis übertreten?

Ohne pessimistisch zu sein, kann man wohl unbedenklich diese Frage verneinen. Regeln, welche nicht durch den täglichen Gebrauch im Gedächtniss festgehalten werden, vergisst man erfahrungsgemäss sehr rasch. Der Codex von Registerregeln wird wohl den Hochschullehrern, den älteren Studirenden und den literarisch Arbeitenden gegenwärtig und vielleicht auch handlich sein. Wer jedoch einige Zeit nicht in der Lage gewesen ist, in der Literatur zu suchen, wird die specielle, für die Registerbenutzung erforderliche Schulung verloren haben und sie sich im Bedarfsfalle wieder von Neuem aneignen müssen. Dies trifft aber für die grosse Mehrzahl unserer in der Praxis stehenden Fachgenossen — d. h. für die Majorität der Chemiker überhaupt — zu. Sie haben in ihrem Beruf durch längere Zeiträume weder Musse noch Veranlassung zu Literaturstudien; dann wieder bietet sich ihnen Veranlassung, über einen Gegenstand sich orientiren zu wollen. Und wenn sie nun den ersten vorbereitenden Schritt — das Nachschlagen im Register — thun wollen, werden sie sich schon geheumt sehen und sich nicht anders zu helfen wissen, als dass sie einen »Register-Gelehrten« consultiren!

Ein solcher Zustand aber — eine Scheidung der Chemiker in die registerkundigen Gelehrten und die registerunkundigen Techniker — wäre höchst unerwünscht und widerspräche den Traditionen unserer Wissenschaft. In wohlverstandenen gegenseitigem Interesse bemühen sich Gelehrte und Praktiker die Fühlung zu einander zu behalten, damit die Errungenschaften der Wissenschaft der Industrie, die Erfolge der Technik wieder der wissenschaftlichen Forschung zu Gute kommen. Und nun sollten wir gegenüber unseren technischen Collegen einen Wall aufwerfen, der den Eintritt in unser Gebiet erschwert?

Eine solche Absicht hat sicherlich niemals und nirgends bestanden. Aber man wird sich der Befürchtung kaum erwehren können, dass der Weg, den man einzuschlagen begonnen hat, zu einem solchen Ausgang führen könnte.

III. Die Unsicherheit der Constitutionsformeln.

In den beiden vorhergehenden Abschnitten haben wir auf Uebelstände hingewiesen, welche sich unserer Meinung nach durch die Registrirung auf Grund einer besonderen Register-Nomenclatur in empfindlicher Weise fühlbar machen würden. Es wird sicherlich Manche geben, die diese Bedenken nicht theilen oder sie übertrieben finden. Es wird entgegengehalten werden, dass die Einführung jeder Neuerung zunächst Gewohnheiten verletzt, dass aber die dadurch verursachten Unbequemlichkeiten nur anfangs empfunden und rasch verschmerzt werden, wenn andererseits ein grosser Vortheil erlangt wird. Und dieser Vortheil — die Sicherheit, dass man im Register jede Verbindung nur an einer, genau bestimmbar Stelle zu suchen hat, — wäre so gross, dass man, wie ohne Weiteres zuzugeben ist, die Leichtigkeit der Registerbenutzung ihm zu Liebe bis zu einem gewissen Grade beeinträchtigen darf.

Aber wird dieser Vortheil denn wirklich erreicht werden?

Der Registername soll sich auf die Constitutionsformel stützen; er ist daher selbstverständlich nur dann eindeutig bestimmt, wenn eine bestimmte Constitutionsformel allseitig anerkannt wird. Mit fast jeder Aenderung der Constitutions-Auffassung aber würde sich auch der Registername ändern.

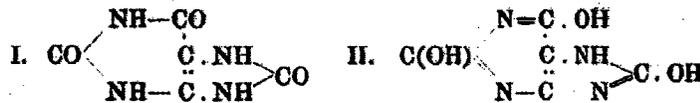
Nun haben aber gerade die letzten Jahre besonders deutlich gezeigt, dass für eine gewaltige Zahl von Verbindungen unsere Constitutions-Auffassungen in beständigem Fluss begriffen sind. Man erinnere sich an die Discussionen über die Constitution der Campher und Terpene und ihrer Abbauproducte, des Tropins und Ecgonins, der aus Indolen hervorgehenden Basen, die lange Zeit als hydrirte Chinoline angesehen wurden und nunmehr wieder als Indolderivate formulirt werden, und an andere Probleme, welche gerade in jüngster Zeit besonders bearbeitet wurden; man wird dann eine Schätzung dafür gewinnen, wie gross die Zahl der Verbindungen ist, welche bei Anwendung rationeller Registernamen im Register fortwährend von einer Stelle an eine andere zu verschieben wären. Gerade in demjenigen Zeitraum, in welchem die Verbindungen mit grösstem Eifer bearbeitet werden, welcher daher für die Registrirung ihrer Literatur der wichtigste ist, würden sie vielfach von Jahr zu Jahr die Registerstelle wechseln, wenn man die jeweilig bevorzugte Constitutions-Auffassung der Bestimmung des Registerorts zu Grunde legt.

Dann aber erinnere man sich der grossen Zahl von Verbindungen, für welche wir bisher die Auswahl unter einer Zahl von nahe verwandten Constitutionsmöglichkeiten überhaupt nicht treffen konnten, weil wir an ihnen die Eigenschaft der »Tautomerie« — die Fähigkeit,

im Sinne verschiedener Formeln sich zu verhalten — wahrnehmen.
Wird man die Acetessigsäure

als Butanonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$,
oder > Butenolsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$,

registriren? Soll die Harnsäure auf Grund der Formel I oder II:



oder auf Grund einer der in grösserer Zahl konstruirbaren, desmotropen Zwischenphasen registriert werden?

Um diese Fragen einheitlich zu regeln, müsste eine weitere Zahl von Gesetzen — vermuthlich eine nicht kleine — geschaffen werden, welche von den Registerbenutzern im Gedächtniss zu behalten wäre. Man würde voraussichtlich bestrebt sein, diese Gesetze so zu fassen, dass der Registername der wahrscheinlichsten und am häufigsten gebrauchtesten Möglichkeit entspricht. Aber wie häufig ändern sich hier unsere Ansichten und Gewohnheiten! Wie oft tritt durch neue Untersuchungen eine desmotrope Form in den Vordergrund, die vorher kaum beachtet wurde! So wird es sich nicht vermeiden lassen, dass die gesetzlich festgelegte Auswahl unter den desmotropen Formen in vielen Fällen der experimentell begründeten Auswahl geradezu widerspricht.

Wenn man die Geschichte der letzten Jahrzehnte überblickt, so wird man sich der Ansicht nicht verschliessen können, dass die Entwicklung unserer Constitutionsbetrachtungen an einen Ruhepunkt noch nicht gekommen ist. Man wird vielleicht in Zukunft Constitutionsunterschiede erörtern, an die man heute noch garnicht denkt. Man kann daher nicht erwarten, dass das Werk, welches zu einem bestimmten Zeitpunkt von einem internationalen Congress abgeschlossen wird, für einen längeren Zeitraum den Bedürfnissen genügt. Wird der Apparat internationaler wissenschaftlicher Vereinbarung so beweglich gemacht werden können, dass er der Wandelung der Anforderungen rasch genug folgt? Und empfiehlt es sich überhaupt, als Basis der Registrirung unsere theoretischen Anschauungen festzusetzen, die nothwendiger Weise in beständigem Wandel begriffen sind und in ihrer jeweiligen Form nur vorübergehenden Bestand haben?

Die im Vorhergehenden hervorgehobenen Bedenken lassen es unserer Meinung nach sehr zweifelhaft erscheinen, dass der Erfolg der Arbeiten, welche durch die internationale Nomenclatur-Bewegung hervorgerufen sind, — selbst wenn sie in absehbarer Zeit einem Abschluss entgegengeführt werden — den Wünschen und dem grossen Aufwand an Scharfsinn und Mühe entsprechen wird. Wir wissen, dass

diese Befürchtung auch in weiteren Kreisen getheilt wird. Trotzdem würden wir nicht gewagt haben, diesen Bedenken Ausdruck zu geben, wenn wir nicht glaubten, dass die angestrebte Verbesserung der Registrirung sich auf einem viel einfacheren und mindestens ebenso sicheren Weg erreichen lässt.

Ein solcher Weg brauchte nicht erst gebahnt zu werden; er lag bereits geebnet da, und man brauchte ihn nur zu betreten.

Im Jahre 1884 hat Hr. M. M. Richter 'Tabellen der Kohlenstoff-Verbindungen, nach deren empirischer Zusammensetzung geordnet' (Berlin, Verlag von R. Oppenheim) herausgegeben. Er verdankte die Anregung dazu, eine Registrirung sämtlicher organischer Verbindungen auf der Grundlage der Bruttoformel zu versuchen, Hru. A. Pinner. Jeder, der dieses Werk benutzt hat, wird zu der Ansicht gekommen sein, dass der Grundgedanke ein äusserst glücklicher und das zu seiner Durchführung gewählte System ein höchst zweckmässiges ist. Denn es gelingt in der That mit erstaunlicher Leichtigkeit und Sicherheit, jede beliebige organische Verbindung darin aufzufinden.

Hr. Richter hat nun selbst vor etwa drei Jahren¹⁾ den Vorschlag gemacht, dass auch die Registrirung der Zeitschriften zunächst die Bruttoformel zur Basis nehmen solle. Durch die Annahme dieses Vorschlags kam unserer Meinung nach das Ziel, das die internationale Nomenclatur-Bewegung sich steckte, schon jetzt erreicht werden; die Leichtigkeit der Registerbenutzung aber wird dadurch nicht in irgend bedenklicher Weise beeinträchtigt, wenn man das Sachregister mit passenden Hinweisen für die Benutzung des Formelregisters versieht (vergl. unten).

In der That ist die Bruttoformel eine viel sicherere und Wandlungen viel weniger unterworfenen Grundlage für die Bestimmung des Registerortes als die Constitutionsformel. Der Fall, dass die einer Verbindung zugeschriebene empirische Formel bei weiteren Untersuchungen eine Abänderung erfährt, ereignet sich für synthetisch gewonnene Verbindungen äusserst selten; tritt er aber ein, so würde damit übrigens auch selbstverständlich jede rationelle Bezeichnung der Verbindung sich ändern, also auch bei jedem anderen Registrirprincip der Registerort verschoben werden. Dagegen bleibt die Bruttoformel von allen Aenderungen der Ansichten über die gegenseitige Lagerung der Atome unberührt; diese Wandlungen, welche zu den regelmässigen und nothwendigen Erscheinungen der Literatur gehören, üben daher auf den Registerort im Formelregister durchaus keinen Einfluss. — Bei Verbindungen, welche aus Naturproducten gewonnen werden, kommt eine Correctur der Bruttoformel freilich

¹⁾ Diese Berichte 29, 607 (1896).

nicht selten vor; es wird sich daher nicht verhüten lassen, dass manche solche Verbindungen in auf einander folgenden Jahren an verschiedenen Stellen des Formelregisters eingereiht sind. Trotzdem wird die Sicherheit ihrer Auffindung dadurch nicht gefährdet; denn solche Verbindungen werden stets mit Trivialnamen belegt; man findet daher in dem Sachregister eines jeden Jahrgangs (vgl. hierüber unten) diejenige empirische Formel, unter welcher sie in dem Formelregister des gleichen Jahrgangs rubricirt sind. — Endlich ist noch die Frage der Einreihung von Polymeren zu streifen: wenn ihre Molekulargrösse bekannt ist, so werden sie natürlich ihrer eigenen empirischen Formel entsprechend registrirt; ist die Molekulargrösse aber unbekannt, so werden sie bei der monomolekularen Verbindung erwähnt, deren Polymerisationsproduct sie darstellen.

Alle organischen Verbindungen also, deren Erforschung bis zu der sicheren Feststellung der empirischen Formel gelangt ist, erhalten im Formelregister einen bestimmten Platz, zu dessen Ermittlung zunächst die Kenntniss der Bruttoformel nöthig ist. Bedingt nun dieses Erforderniss eine Unbequemlichkeit der Registerbenutzung? Für jede nur einigermaassen complicirte Verbindung von bekannter Constitution ist unserer Meinung nach die Berechnung der empirischen Formel eine weit einfachere Operation, als die Ermittlung eines Namens; denn wer eine solche Verbindung sucht, hat stets zuerst die Structurformel im Kopf; er braucht dieselbe für die Benutzung des Formelregisters nur niederzuschreiben und durch eine rein mechanische Addition der einzelnen Glieder in die Bruttoformel zu verwandeln. Die Benutzung der heutigen oder der zukünftigen, nach dem Genfer System eingerichteten Register dagegen erfordert die Uebertragung der Formel in einen Namen, die zweifellos mit weit mühseligern Gedankenoperationen verbunden ist.

Etwas anders steht es mit solchen Verbindungen von leicht übersichtlicher Constitution, die wir gewöhnlich mit Trivialnamen bezeichnen, — z. B. Anilin, Weinsäure, Bernsteinsäure, Phtalsäure u. s. w. — und mit den complicirteren Naturproducten, die in ihrer Constitution theilweise noch garnicht klargelegt sind und daher nismals anderes als durch Trivialnamen bezeichnet werden, z. B. Cinchonin, Strophanthin, Digitalin, Santonin etc. Wer solche Verbindungen sucht, hat jedenfalls zunächst den Trivialnamen im Kopf; steht er in regelmässiger Fühlung mit der Wissenschaft, so wird er zwar ohne Schwierigkeit — selbst ohne ein Blatt Papier zu Hilfe zu nehmen — für Verbindungen wie Anilin, Aepfelsäure u. dergl. die empirische Formel bereit haben; dagegen müsste er unzweifelhaft ein Lehrbuch nachschlagen, um die Bruttoformel von Verbindungen wie Cinchonin, Santonin oder dergl. zu ermitteln.

Damit hierdurch keine Unbequemlichkeit erwächst, damit ferner das Formelregister auch denjenigen Registerbenutzern, welche mit der organischen Chemie nicht in dauernder Föhlung sind, leicht zugänglich wird, haben wir in das alphabetisch angeordnete Sachregister, welches dem Formelregister vorangeht, alle diejenigen im Formelregister vorkommenden Verbindungen bzw. Stammkörper unter einfacher Hinzufögung ihrer empirischen Formel aufgenommen, aus deren gebräuchlichen Namen sich die Formel nicht ableiten lässt. Wir sind hierin absichtlich möglichst weit gegangen und haben im alphabetischen Sachregister sogar die Bruttoformel für Verbindungen wie Acetylen, Benzol, Aceton, die ein Chemiker wohl kaum jemals nachschlagen wird, aufgenommen, da ja auch auf gelegentliche Benutzung des Registers durch Nichtchemiker Rücksicht zu nehmen ist.

Indem wir derart das Sachregister mit Hinweisen auf das Formelregister ausstatten, hoffen wir, dass jede Schwierigkeit in der Ermittlung der Bruttoformel fortfällt. Wer die Bruttoformel des Anilins, der Aepfelsäure oder dergl. so wie so im Kopf hat, wird direct im Formelregister nachschlagen; wer diese bei organischen Chemikern sehr verbreitete Uebung nicht besitzt, wird zunächst im Sachregister, dann im Formelregister nachschlagen. Die in einigen Fällen durch das doppelte Nachschlagen eintretende Verzögerung ist so gering, dass sie gegenüber den grossen Vortheilen des Formelregisters kaum in's Gewicht fällt.

Das gesammte Register besteht demgemäss aus drei Theilen:

1. Dem Autoren-Register, das gegenüber der althergebrachten Einrichtung keine Aenderung aufweist.
2. Dem alphabetisch angeordneten Sachregister, welches
 - a) die anorganischen Verbindungen,
 - b) allgemeine Gruppenbezeichnungen (Amine, Quecksilberkohlenstoffverbindungen und dergl.),
 - c) die organischen Verbindungen, denen eine bestimmte empirische Formel nicht beigelegt ist (Stärke, Cellulose, Eiweisskörper u. dergl.),
 mit den zugehörigen Citaten und
 - d) diejenigen organischen Verbindungen (Stammkörper, Radicale), deren empirische Zusammensetzung aus dem gebräuchlichen Namen sich nicht ableiten lässt, unter einfacher Hinzufögung ihrer Bruttoformel auföhrt.
3. Dem Formelregister, welches alle organischen Verbindungen, denen eine bestimmte empirische Formel beigelegt ist, nach dem gleich darzuliegenden Richter'schen System angeordnet und mit den zugehörigen Citaten versehen auföhrt.

Zur Auffindung der Formel innerhalb des Formelregisters gehört nun die Kenntniss des Systems, nach welchem dasselbe angeordnet ist. Wir haben das Richter'sche System¹⁾ ohne Aenderung²⁾ übernommen, weil sich dasselbe als durchaus zweckmässig bewährt hat, und weil Hr. Richter — wie er uns freundlichst mittheilte — sein System auch für die zweite Auflage seines Tabellenwerkes, die demnächst zu erscheinen beginnt, beibehalten hat. Wir würden daher, selbst wenn wir glaubten ein besseres System aufstellen zu können, davon Abstand genommen haben, da durch die Benützung verschiedener Systeme in der chemischen Literatur nur eine Belästigung der Interessenten verursacht würde.

Das Richter'sche System wird durch die folgenden Regeln gegeben:

I. Die mit dem C verbundenen, anderen, häufiger vorkommenden Elemente werden in der Bruttoformel nach der Reihenfolge:

H, O, N; Cl, Br, J, F; S, P,

aufgeführt; sämtliche übrigen Elemente reihen sich daran in der alphabetischen Folge ihrer Symbole:

A, Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Er, Fe, Ga, Ge, He, Hg, In, Ir, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Rh, Ru, Sa, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr.

Diese Reihenfolge sei im Folgenden als »Chemisches Alphabet« bezeichnet.

II. Die Registeranordnung der Formeln richtet sich

- a) in erster Linie nach der Zahl der Kohlenstoffatome;
- b) in zweiter Linie nach der Anzahl der neben C im Molekül vorkommenden anderen Elemente;
- c) in dritter Linie nach der Art der neben C im Molekül vorhandenen Elemente im Sinne des sub I gegebenen chemischen Alphabets;
- d) in vierter Linie nach der Anzahl von Atomen jedes einzelnen Elementes, das in der Verbindung ausser C vorkommt,

Beispiele: 1. Gesucht die Verbindung $C_2H_2N_2Cl_3$. Man findet sie in der C_2 -Hauptgruppe (S. 3451 ff.); innerhalb dieser Hauptgruppe sind zuerst die Verbindungen aufgeführt, welche ausser C nur ein anderes Element enthalten,

¹⁾ Zur Begründung desselben vergl. die Einleitung von Richter's Werk.

²⁾ Eine geringfügige, zur Vereinfachung des chemischen Alphabets dienende Aenderung haben wir im Einverständnis mit Hrn. Richter vorgenommen; sie besteht darin, dass eine Theilung der seltener in organischen Verbindungen vorkommenden Elemente in zwei Gruppen (Metalloide und Metalle) unterlassen wird.

dann folgen die Verbindungen mit zwei Elementen, mit drei Elementen und mit vier Elementen. Die vorliegende Verbindung muss, da sie neben C drei andere Elemente (H, N und Cl) enthält, innerhalb der C_2 -Gruppe verbunden mit 8 Elementen gesucht werden, die sowohl in der Seitenüberschrift wie im Text durch das Zeichen »2 III« kenntlich gemacht ist (vgl. S. 3454). Diese Gruppe fängt mit $C_2H...$ an, geht über $C_2H_2...$, $C_2H_3...$, $C_2H_4...$ zu $C_2H_5...$. Unter den Verbindungen, die mit $C_2H_5...$ anfangen (S. 3455), ist nun die gewünschte Verbindung zu suchen. Man hat hier zunächst Verbindungen mit $C_2H_5O...$ zu überspringen und kommt dann eventuell zu den Verbindungen $C_2H_5N...$, darauf zu den Verbindungen $C_2H_5N_2...$, unter denen die gesuchte Formel die erste, zweite oder dritte Stelle einnehmen muss, je nachdem Verbindungen der Formel $C_2H_5N_2Cl$ und $C_2H_5N_2Cl_2$ in dem Register vorhanden sind oder nicht.

2. Gesucht die Verbindung COS. Sie befindet sich in der C_1 -Gruppe, verbunden mit 2 Elementen (S. 3448—3450). Innerhalb dieser Gruppe kann man sofort alle Verbindungen überspringen, die mit CH anfangen; ist man zu CO gelangt (S. 3450), so sind wieder zunächst etwa aufgeführte Verbindungen wie $COCl_2$, $COBr_2$, COJ_2 zu überschlagen, worauf man zur Verbindung COS kommen muss, falls dieselbe in dem Register vorkommt.

3. Gesucht die Verbindung $C_{12}H_{10}Hg$. Man schlage die C_{12} -Gruppe, verbunden mit 2 Elementen auf (S. 3569), gehe über $C_{12}H...$, $C_{12}H_2...$, $C_{12}H_3...$ u. s. w. bis $C_{12}H_{10}...$, überschlage die Verbindungen des Stammes $C_{12}H_{10}$ mit O, N, Cl und allen anderen Elementen, welche im chemischen Alphabet (s. oben sub 1) vor Hg stehen, und kommt dann zur Verbindung $C_{12}H_{10}Hg$.

Man hat also allgemein folgendermaassen zu verfahren:

1. Man ordne zunächst die Formel nach dem in der Regel I gegebenen »chemischen Alphabet«.
2. Man sehe dann nach der Anzahl der C-Atome und nach der Anzahl der neben C vorkommenden, anderen Elemente und schlage die entsprechende Seitenüberschrift auf, welche die Anzahl der C-Atome als arabische Ziffer, die Anzahl der übrigen Elemente als römische Ziffer aufführt. Die Überschrift 12 IV bedeutet also: Verbindungen von C_{12} mit 4 verschiedenen Elementen.
3. Man gehe nun innerhalb der nach 2. gefundenen Gruppe ganz ähnlich wie bei einem alphabetischen Register vor, indem man den einzelnen Elementen zunächst nach dem »chemischen Alphabet«, dann nach der Zahl ihrer in der Formel enthaltenen Atome folgt.

Wie leicht die gesuchte Formel im Formelregister aufzufinden ist, wird deutlicher als durch die Lectüre dieser Regeln bei einem Durchblättern des Registers selbst wahrgenommen werden. Man wird sich dann davon überzeugen, dass die Einprägung des chemischen Alphabets und die Übung im Gebrauch des Registers innerhalb höchstens einer halben Stunde so weit erreicht wird, dass man das Formelregister mit der gleichen Leichtigkeit wie ein alphabeti-

ches Register benutzen kann. Diese Übung wird auch kaum jemals verlernt, schlimmstenfalls aber in kürzester Zeit wieder erworben werden.

Hat man nun die gesuchte Formel gefunden, so ist damit auch in den meisten Fällen die gesuchte Verbindung gefunden. Denn fast niemals werden in einem Jahresregister unter einer Formel so viele Isomere vereinigt sein, dass die zu der Formel gehörige Rubrik mehr als etwa eine Druckseite umfasst; in der Regel aber umfasst die Rubrik nur wenige Zeilen. Bei einem General-Register freilich wird die Ausdehnung einer Rubrik zuweilen (wenn auch nur selten) einige Druckseiten erreichen, aber auch dann noch ohne erhebliche Mühe sich in kurzer Zeit übersehen lassen.

Es kann daher ohne Bedenken der Anordnung der Isomeren innerhalb einer Formelrubrik die alphabetische Aufeinanderfolge der gebräuchlichen, nach der Textnomenclatur gebildeten Namen zu Grunde gelegt werden. Die Vielfältigkeit der möglichen Namen bietet hier kaum eine Gefahr, da eben der Raum, welcher als Fundort für die verschiedenen Namen in Betracht kommt, ein engbegrenzter ist. Ein Zwiespalt zwischen Register-Nomenclatur und Text-Nomenclatur besteht hier nicht. Man findet im Register die Verbindungen unter denjenigen Namen, an die man durch den Sprachgebrauch gewöhnt ist.

Natürlich ist die Leichtigkeit, mit der man erkennt, ob einer der Namen, welche unter der in Frage kommenden Formelrubrik vereinigt sind, und welcher von ihnen der gesuchten Verbindung entspricht, abhängig von der Klarheit und Unzweideutigkeit der Text-Nomenclatur. Man wird daher auch in Zukunft auf diese Eigenschaften der Text-Nomenclatur besonderes Gewicht zu legen haben, insbesondere da mit dem Fortschritt der Wissenschaft die Anzahl der beobachteten Isomeriefälle immer mehr wächst. Auch auf eine einheitliche Bezifferung der Substituenten-Stellung ist besonderes Gewicht zu legen. Man erkennt daher, dass — wenn auch das Gerüst der Formelregistrirung a priori international ist — in der inneren Einrichtung noch ein weiter Spielraum zur Bethätigung nützlicher, internationaler Vereinbarungen sich bietet.

Schliesslich mag noch auf eine nicht unwesentliche Vereinfachung hingewiesen werden, welche das Formelregister mit sich bringt. Für viele complicirte Verbindungen, die nur mit äusserst schleppenden und daher schwer zu enträthselnden Namen bezeichnet werden können, wird man ohne Schaden auf einen Namen überhaupt verzichten können. Da ihr Registerort ja durch die Formel festgelegt ist, wird man sie unschwer unter Bezeichnungen, wie:

Indulin aus Aposafrafin und Aethylendiamin,
 Chinoxalin aus Thebaolchinon und *o*-Toluyldiamin,
 Pyroderivat aus Tropinon und Benzaldehyd,

u. s. w.

auffinden. Der gleiche Vortheil kommt solchen Verbindungen zu Statten, welchen wegen unklarer Structur ein rationeller Name überhaupt nicht beigelegt werden kann.

Wir haben im Vorhergehenden die Benutzung des Formelregisters unter der Voraussetzung dargelegt, dass jede einzelne Verbindung unter der ihr selbst zukommenden Bruttoformel registrirt wird. Es bleibt uns jetzt noch die Frage zu erörtern, in wie weit es für die Benutzung zweckmässig und durch finanzielle Gesichtspunkte geboten ist, gewisse Verbindungen nicht als selbstständige Individuen mit eigenem Registeranspruch, sondern nur als Derivate ihrer Stammsubstanzen zu behandeln.

Es giebt eine Anzahl von Verbindungsklassen, deren Glieder erfahrungsgemäss als solche ein nur untergeordnetes Interesse besitzen und Bedeutung wesentlich nur als Charakterisierungsmittel ihrer Stammsubstanzen erlangen. Das sind z. B. die Methyl- und Aethyl-Ester, Chloride, Amide von Carbonsäuren, die Oxime, Semicarbazone und Phenylhydrazone von Aldehyden und Ketonen und dergl. Solche Verbindungen werden in einer ausserordentlich grossen Zahl dargestellt. Wollte man sie alle als selbstständige Individuen ihrer Formel nach einreihen, so würde dadurch der Umfang des Registers derart wachsen, dass die Kosten der Bearbeitung und Drucklegung eine bedenkliche Höhe erreichten. Zudem würde unserer Meinung nach, wenn man diese Verbindungen lediglich ihrer eigenen Formel nach registrirt, den Interessen der Register-Benutzer im Allgemeinen schlecht gedient sein. Denn man wird solche Verbindungen wohl nur höchst selten um ihrer selbst willen, in der Regel dagegen als Charakterisierungsmittel ihrer Stammsubstanzen suchen. Wenn man eine Säure aufsucht, so wird man auch den Wunsch haben, an derselben Stelle die Literaturhinweise für ihre Ester, ihr Chlorid und Amid zu finden. Sucht man ein Keton, so wird man auch über sein Oxim, Phenylhydrazon und Semicarbazon orientirt sein wollen. Es ist daher unserer Meinung nach durchaus nothwendig, dass solche Derivate bei ihren Stammsubstanzen registrirt werden.

Es würde allen Bedürfnissen genügt sein, wenn man diese Verbindungen sowohl bei den Stammsubstanzen wie auch ihrer eigenen Formel nach registriren würde. Ein solches Verfahren aber würde die Kosten des Registers derart erhöhen, dass es zur Zeit unthunlich

erscheint. Da mithin die Registrierung nur an einer Stelle zur Zeit in Betracht kommt, so haben wir uns entschlossen, derartige Derivate, welche wesentlich nur als Charakterisierungsmittel ihrer Stammsubstanzen zu betrachten sind, lediglich bei diesen Stammsubstanzen zu registrieren.

Für die Durchführung dieses Gesichtspunktes lassen sich streng bindende Regeln nicht aufstellen, da die Ansichten darüber, welche Verbindungen an sich und welche nur im Zusammenhang mit ihrer Stammsubstanz Interesse beanspruchen, mit der Zeitströmung und mit dem Standpunkt des Register-Benutzers wechseln. Vor ca. 20 Jahren z. B. würde das Phenylhydrazon eines Ketons als selbstständige Verbindung oder als Charakterisierungsmittel des Phenylhydrazins betrachtet worden sein; heute lediglich als Charakteristicum des zugehörigen Ketons registriert werden. Man muss in dieser Hinsicht dem Bearbeiter des Registers das Vertrauen schenken, dass er mit richtigem Gefühl die Entscheidung nach den Interessen der meisten Registerbenutzer trifft, wenn es ihm auch niemals gelingen wird, es Allen recht zu machen.

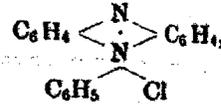
Dass hierdurch Missstände bedingt werden können, lässt sich nicht leugnen. Es sei daher nochmals betont, dass die radicale Beseitigung solcher etwa empfundener Missstände lediglich eine finanzielle Frage ist. Es sei ferner darauf aufmerksam gemacht, dass solche »Factfragen« die Durchführung eines jeden beliebigen Register-Systems beeinflussen, aber mit der Basis des Registrier-Systems nichts zu thun haben.

Eine Frage indess, welche gerade bei der Registrierung nach Formeln in Betracht kommt, muss hier noch kurz erörtert werden: d. i. die Einreihung von salzartigen Verbindungen. Es dürfte allgemeine Billigung finden, dass Salze niemals ihrer eigenen Formel nach registriert, sondern bei der betreffenden Säure oder Base aufgeführt sind. Dass man demgemäss Metallsalze von Säuren stets unter den empirischen Formeln der entsprechenden Säurehydrate zu suchen hat, wird als von vornherein selbstverständlich betrachtet werden. Dagegen kann man bei Säuresalzen von organischen Basen zweifelhaft sein, welches die empirische Formel der Base ist, die man nachzuschlagen hat.

Man fasst die Salze aller Amine als substituierte »Ammoniumverbindungen« auf; es hätte daher eine gewisse theoretische Berechtigung, wenn man diese Salze unter der empirischen Formel des entsprechenden substituierten Ammoniumhydroxyds aufführen würde. Wenn man demzufolge die Anilinsalze unter der Formel C_6H_5ON [= $C_6H_5 \cdot NH_2(OH)$], die Trimethylaminsalze unter der Formel $C_3H_{11}ON$ [= $(CH_3)_3NH \cdot OH$] registrieren würde, so würden indess die

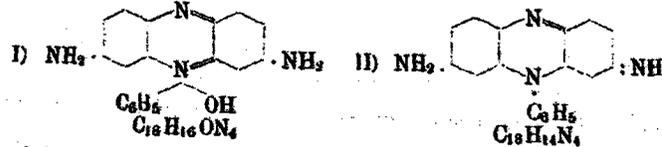
Salze im Register von den freien Basen, die ja als Ammoniumhydroxyde nicht beständig sind und daher unter den Formeln C_6H_7N und C_6H_9N zu registrieren sind, getrennt werden. Ein solches Verfahren würde wohl allgemein als unpraktisch und unnatürlich betrachtet werden.

Wir haben daher die Salze von primären, secundären und tertiären Aminen unter der Formel des entsprechendenamins, die Salze von quaternären Ammoniumbasen aber unter der Formel des entsprechenden Ammoniumhydroxyds registriert¹⁾. Es wäre also salzsaures Trimethylamin unter der Formel C_3H_9N , Phenylphenazoniumchlorid,

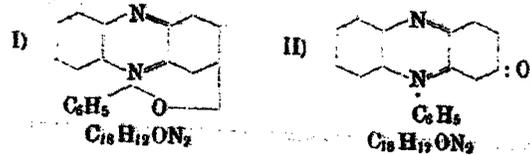


unter der Formel $C_{18}H_{14}ON_2$ zu suchen. Ebenso wie quaternäre Ammoniumsalze sind Diazoniumsalze und Salze metall-

¹⁾ Anmerkung: Diese in den meisten Fällen praktisch gebotene Unterscheidung führt dann zu Unzuträglichkeiten, wenn über die Auffassung gewisser Verbindungen als tertiärer Amine oder als quaternärer Ammoniumverbindungen keine Übereinstimmung besteht. Ein solcher Fall, der uns bei der Bearbeitung des diesjährigen Registers begegnet ist — er ist der einzige, dessen Behandlung überhaupt zu Zweifeln Anlass gegeben hat —, mag hier noch kurz erwähnt werden. Er betrifft die Verbindungen der Safranin-Gruppe, deren Salze heute die meisten Bearbeiter von quaternären Basen (I), Jaubert (S. 1178) aber noch von tertiären Basen ableitet, z. B.:



Wir haben, der allgemeiner verbreiteten Ansicht folgend, sämtliche hierher gehörige Verbindungen nach der empirischen Formel des quaternären Ammoniumhydroxyds registriert; bei denjenigen Verbindungen aber, welche noch im laufenden Jahrgang als tertiäre Amine formuliert sind, unter der empirischen Formel des tertiärenamins einen Hinweis auf die empirische Formel des Ammoniumhydroxyds hinzugefügt. Bei den Safranonen fallen die beiden Formulierungsmöglichkeiten für das Formelregister wieder zusammen:



da hier bei der Ammoniumformulierung innere Anhydrisierung anzunehmen ist.

organischer Radicale behandelt. Man hat also z. B. die Diazobenzolsalze (Benzoldiazoniumsalze) unter der Formel $C_6H_5ON_2$ ($=C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH$), Phenylquecksilbersalze unter der Formel C_6H_5OHg ($=C_6H_5 \cdot Hg \cdot OH$) zu suchen.

Die im Vorhergehenden begründeten Regeln, welche bei der Anfertigung des Registers befolgt wurden, sind dem Formelregister vordruckt (vergl. S. 3448).

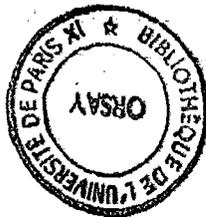
Da die Veränderung in der Registrirung, welche mit diesem Jahrgang der »Berichte« in Kraft tritt, eine ziemlich einschneidende ist, so haben wir geglaubt, ihre Begründung und Erläuterung etwas ausführlicher gestalten zu sollen.

Ueber den Werth eines Registrir-Systems kann einzig und allein der praktische Gebrauch entscheiden. Das hier in die »Berichte« eingeführte System hat seine Probe bereits in dem Richter'schen Tabellenwerk erfolgreich bestanden. Es ist demnach von vornherein wahrscheinlich, dass es auch für die periodische Registrirung sich bewähren wird. Es hat zum mindesten den Vorzug, dass es mit seiner Hilfe möglich war, sofort zu einem wirklichen Versuch der Beseitigung der heutigen Register-Calamität zu schreiten, während für die praktische Prüfung der geplanten internationalen Register-nomenclatur ein Termin sich einstweilen überhaupt nicht absehen liess.

Sehr wesentlich für die Beurtheilung des Formelregister-Systems wird die Erfahrung sein, ob es gelingt, Fehler in der Berechnung der Bruttoformel, die natürlich eine Einreihung an falscher Stelle mit sich bringen würden, vollständig oder jedenfalls fast vollständig zu vermeiden. Wir glauben, dass dies erreicht werden kann; wenn auch natürlich Irrthümer hier wie bei jeder Arbeit sich nicht mit absoluter Sicherheit ausschliessen lassen, so wird, wie wir glauben, durch die häufige Controlle, welchen die einzelnen Registerzettel während der Bearbeitung und beim Druck unterworfen werden können, die Anzahl der Fehler auf eine so kleine Zahl reducirt werden können, dass sie kaum in Betracht kommt. Sollten solche Fehler in der Berechnung der Formel indess bemerkt werden, so bitten wir um Benachrichtigung der Redaction, damit sie im Register des folgenden Jahrgangs reparirt werden können. Fehler werden um so eher vermieden werden, wenn die Herren Autoren sich daran gewöhnen wollten, bei den von ihnen beschriebenen Verbindungen regelmässig auch die empirischen Formeln hinzuzufügen und die Correctheit derselben zu prüfen. Der Bearbeiter des Registers, welcher die Formel natürlich unabhängig ausrechnen muss, würde dann stets eine Controlle für die Richtigkeit seiner Rechnung haben.

Wenn sich die Hoffnung erfüllen sollte, dass das neue Registrir-System sich dauernd bewährt und daher allgemeineren Eingang in die periodische, chemische Literatur findet, so würden damit die bisherigen und zukünftigen internationalen Nomenclatur-Arbeiten nicht ihren Nutzen verlieren; es ist ja oben schon hervorgehoben worden, dass auch innerhalb des Formelregistrir-Systems die Vervollkommnung und Vereinheitlichung der Nomenclatur und der Bezifferung von grösster Bedeutung ist. Wir glauben vielmehr, dass diese Arbeiten, an denen die hervorragendsten Vertreter unserer Wissenschaft theilgenommen haben und hoffentlich auch weiter theilnehmen werden, nach Annahme des Formelregistrir-Systems mit weit grösserem Erfolge betrieben werden können. Denn da nun die lästige Verpflichtung fortfällt, durch den Namen die Eindeutigkeit des Registerorts zu gewährleisten, würden sich diese Bestrebungen vollständig auf die Erzielung möglichster Einfachheit und Klarheit concentriren können. Wie in den Beschlüssen des Genfer Congresses nach dieser Richtung unzweifelhafte Fortschritte zu verzeichnen sind, so wird auch in Zukunft hoffentlich durch das Einvernehmen zwischen den Chemikern aller Nationen das gegenseitige Verständniss erleichtert werden.





Autorenregister.

1 vor den Seitenzahlen bedeutet Band I,
2 " " " " " " " " II,
3 " " " " " " " " III,

A.

- Abeles, H., Alkoh. Gähr. ohne Hefezellen 2 2261.
Aberson, J. H., Aepfelsäure d. Crasulaceen 2 1432.
Ach, Friedr., s. Fischer, E.
Ahrens, F. B., Synthesen in d. Piperidinreihe II. (Elektrolyt. Oxydat. von Nitrosopiperidin) 2 2272; III. (Condensat. d. Piperidins dch. Na) 2 2278.
Alfa, J., s. Weinland, R. F.
Allendorff, P., s. Klages, A.
Amort, E., s. Partheil, A.
Andreasch, R., Thioharnstoffderivate I 137.
Andreocci, A., u. Bertolo, P., Zwei neue Desmotroposantonine 3 3131.
Aschan, O., Vork. von Diisopropyl im Petroleumäther aus Baku 2 1081; Vork. von Methylpentamethylen im kaukas. Petroleumäther 2 1303; Darst. d. Säureamide 2 2344.
Autenrieth, W., u. Hildebrandt, O., Einw. d. PSCl_2 auf d. wss.-alkal. Lsg. d. Phenole I 1094; Synthese eines Phosphazins I 1111.
Auwers, K., Anhydridbild. aliphat. Dicarbonsäuren 2 2112.
Auwers, K., u. Czerny, H., Ueb. d. Beckmann'sche Umlager. 3 2692.

- Auwers, K., u. Walker, A. J., Constitut. u. kryoskop. Verh. von *o*-Cyanphenolen 3 3037.

B.

- Baeyer, Ad., Ortsbestimm. in d. Terpenreihe (XXI. u. XXII. — u. Villingen, V., Ueberf. d. monocykl. Terpene in Benzolderivate) 2 1401, 2067; XXIII. — u. C. Baumgärtel Oxycaron u. Ketonterpin 3 3208.
Baeyer, Ad., u. Liebig, H. v., Doppelaldehyd der Adipinsäure 2 2106.
Bahatryan, G., s. Kehrman, F.
Bamberger, Eug., Nitrosoaldehydhydroxylamine I 574, 2 1507; Naphtholquecksilberverb. 3 2624; sog. Nitroazoparaffine 3 2626.
Bamberger, E., Büsdorf, H., u. Sand, H., Verh. d. Nitrosoaldehyde geg. conc. Schwefelsäure 2 1513.
Bamberger, E., u. Goldberger, A. v., Eigenthüml. Oxydat. cycl. Aminbasen 3 2636.
Bamberger, E., u. Lagutt, J., Verh. d. Phenylhydroxylamins geg. alkoh. Schwefelsäure u. geg. Anilin 2 1500.
Bamberger, E. u. Tschirner, F., Oxydat. d. Anilins 2 1522.

- Bamberger, H., Bild. von metall. Na aus Na-Superoxyd 1 451.
- Bandow, E., u. Wolffenstein, R., Elektrolyt. Darst. d. Hydrocotarmins 2 1577.
- Bartels, A., s. Jannasch, P.
- Barth, G., u. Lintner, C. J., Lupulinsäure (*β*-Hopfenbittersäure) 2 2022.
- Basse, A., u. Klinger, H., Butyrolino u. *β*-Valerol 1 1217.
- Bauer, Al., s. Fichter, Fr.
- Bauer, Eug., s. Häussermann, C.
- Baumeister, E., s. Einhorn, A.
- Baumgärtel, C., s. Baeyer, Ad.
- Baur-Thurgau, A., Keton-Moschus 2 1344.
- Beckh, W., Synthesen mit Chlorformarsäureester 1 47; Phenylacetessigester 3 3160.
- Beitler, C., Chloroproteinochrom 2 1604.
- Berchelman, W., s. Gattermann, L.
- Bernard, R., s. Nietzki, R.
- Bertolo, P., s. Andreocci, A.
- Bertram, J., u. Gildemeister, E., Rhodinolfrage 1 749.
- Besthorn, E., u. Byvanck, H., Amino-*α*-oxy-lepidin u. Lepidinsäure 1 756.
- Bischoff, C. A., Studien üb. Verkett. XXVII. Benzylanilin 3 2672; XXVIII. Diphenylamin 3 2678; XXIX. Piperidin 3 2839; XXX. Carbazol, Amidoazobenzol, Acetanilid 3 2847; XXXI. Dimethylanilin u. *α*-Bromfettsäureester 3 3015; XXXII. Vergl. d. mit d. *α*-Bromfettsäureestern in React. gebracht. arom. Basen 3 3025; XXXIII. Arom. einsäurige Basen u. *α*-Bromfettsäurebromide 3 3236; XXXIV. Arom. zweisäurige Basen und *α*-Bromfettsäurebromide 3 3241; XXXV. Formaldehyd u. zweisäurige Basen 3 3243.
- Bistrzycki, A., u. Fink, E., Condensationsprodd. aus d. Amidon zweier *o*-Aldehydsäuren (Nitro- u. Brom-Opiansäure) 1 930.
- Bistrzycki, A., u. Fynn, E., Amide zweier substituirt. *o*-Aldehydsäuren (Nitro- u. Brom-Opiansäure) 1 922.
- Bistrzycki, A., u. Schepper, D. W., Yssel de, Oxyphenylphthalide u. ihre Ueberf. in Anthracenderivate 3 2790.
- Bistrzycki, A., u. Simonis, H., Condensat. von Mandelsäurenitril mit Phenolen 3 2812.
- Bistrzycki, A., u. Ulfers, F., Peracetylir. d. Phenacetins 3 2788.
- Blank, O., u. Finkenbeiner, H., Methode z. quantitat. Bestimm. von Formaldehyd 3 2979.
- Blank, R., Neue, allgem. Synthesen von Indigofarbstoffen 3 1812.
- Bleier, O., Gasometr. Apparate 1 236; Erklär. bez. d. Methode d. abs. Gasmess. 2 2513.
- Bodman, G., Isomorphie d. Salze d. Bi u. d. seltenen Erden 1 1237.
- Borsche, W., s. Wallach, O.
- Bredig, G., u. Haber, F., Zerstäub. von Metallkathoden bei d. Elektrolyse 3 2741.
- Bronckler, W., u. Tafel, J., Reactionsfähigk. organ. Ammoniumsalze II. 3 2683.
- Brenneisen, M., s. Scholl, R.
- Breuer, R., Freies Chitosamin 2 2198.
- Brjuchonanko, A., Z. Ident. d. vier Affinität. d. Schwefels in d. Sulfinen 3 3176.
- Brühl, J. W., Spectrochemie des N D. Sauerstoffverbb. d. N im homogen., flüss. u. gasförm. Zustand VI. 2 1350; VII. D. Sauerstoffverbb. d. N im gel. Zustand 2 1465.
- Bruger, P., s. Meyer, R. J.
- Brunner, H., u. Eiermann, K., Einw. halogensubstituirt. aliph. Verbb. auf Phenylhydrazin 2 1406.

- Brunner, K., Die E. Fischer'sche, aus Methylketol darst. Base I 612, 2 1948.
- Buchner, Ed., Zellenfreie Gähr. I 568; *ps*-Phenyllessigsäure 2 2241.
- Buchner, Ed., u. Jacobi, A., Derivate d. Cycloheptans I 399, 2 2004.
- Buchner, Ed., u. Lingg, F., β -i-Phenyllessigsäure (β -Cycloheptatrien-methylsäure) I 402, 2 2247.
- Buchner, Ed., u. Rapp, R., Alkoh. Gähr. ohne Hefezellen I 209, 1084, 1090, 2 1531.
- Bülow, C., *t*-Diazoverbb. u. deren Acetessigestercombinationen 3 3122.
- Bülow, C., u. Reden, U. v., Diamino-3.8-Diphenyldicarbonsäure-2.9 (Benzidin-*o*-dicarbonsäure) 3 2574.
- Bülow, C., u. Wolfs, H., Neue Repräsentanten d. prim. Disazofarbstoffe d. Benzolreihe I 488, 2 2775.
- Büsdorf, H., s. Bamberger, E.
- Bullheimer, Fr., Silberplumbit 2 1287; Kupfer-Alkali-Glycerinverbb. 2 1453.
- Bunte, H., Neuere Entwickel. d. Flammenbeleucht. I 5.
- Byvanek, H., Derivate d. β -Aethyl-*lepidins* (γ -Methyl- β -Aethyl-chinoline) 2 2143; s. a. Besthorn, E.
- C.
- Cajar, H., *o*-Aldehydphenoxysäuren 3 2803.
- Cebrian, F., Condensat. von Salicylaldehyd mit Säureamiden 2 1592.
- Chwolles, A., s. Marekwald, W.
- Claisen, L., Acetalbild. bei Aldehyden u. Ketonen I 1010; Einw. alkoholentzieh. Mittel auf Acetale I 1019; Propargyl- u. Phenylpropargyl Aldehyd I 1021; neue Bildungsweise organ. Säurecyanide I 1023.
- Clemm, H., Oxydationsprod. d. Theobromins 2 1450; s. a. Fischer, E. Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XXXI.
- Cleve, A., s. Widman, O.
- Cohnheim, O., Einw. conc. Alkalien auf Dihydrocollidindicarbonsäure-ester I 1033.
- Conen, Fr., α - u. β -Trimethylphosphorolubetaine u. deren Carbon-säuren 3 2919.
- Conrad, M., u. Gast, R., Einw. von Na auf Dimethylacetessigester 2 1339; Constitut. d. Tetrinsäure u. Lacton d. γ -Oxydimethylacetessig-säure 3 2726; Deriv. d. Diäthyl-acetessigesters 3 2951.
- Cramer, G., γ -Lactone von Phenol-säuren 3 2813.
- Crépieux, P., s. Pictet, A.
- Curtius, Th., Diazoacetonitril 2 2189.
- Curtius, Th., u. Mohr, E., Ueberf. von Nicotinsäure in β -Amino-Pyridin 2 2493.
- Cybulski, G., s. Liebermann, C.
- Czerny, H., s. Auwers, K.
- D.
- Darmstädter, L., u. Lifschütz, J., Zusammensetz. d. Wollfettes V. Säuren u. Alkohole d. Weichfette; Säuren d. Wollfettwachses I 97; VI. Cholesterine d. Wollfettes I 1122.
- Davidson, W. B., u. Hantzsch, A., Physicochem. Untersuch. üb. Diazoniumsalze, Diazoniumhydrat u. normale Diazotate 3 1612.
- Dawson, H. M., s. Hoff, J. H. van't.
- Dalbrück, M., Fortschritte d. Gährungschemie in d. letzt. Decennien 2 1913.
- Derlon, H., Azelaon u. Azelaol 2 1937.
- Diepolder, E., Oxydat. d. *o*-Aethylaminophenols I 495.
- Diets, R., s. Mylius, F.
- Dimroth, O., Directe Einführ. von Hg in aromat. Verbb. 2 2154.
- Doctor, G., s. Ladenburg, A.
- Doebner, O., Acetondibrenztraubensäure (Carbonyldimethacrylsäure) I 218

681; Glaukoninsäuren, eine neue Gruppe von Chinolinfarbstoffen I 686; Citral 2 1888, 3 3195.
 Droste-Huelshoff, Frhr. A. v., s. Marckwald, W.
 Duboin, A., Blaue Gläser, d. Chromoxyd als bas. Bestandth. enthält. 2 1977.
 Duden, P., u. Macintyre, A. E., Aminoborneol 2 1902.
 Dulk, E., Atomgew. od. Atomgravitat.? 2 1365.
 Duret, A., s. Kehrman, F.

E.

Eggert, A., s. Fichter, Fr.
 Eiermann, K., Disazoverbindd. aus *m*-Phenylendiamin I 188; s. a. Brunner, E.
 Einhorn, A., u. Baumeister, E., Derivate d. Caffeins I 1138.
 Ellinger, A., Bild. von Putrescin (Tetramethylendiamin) aus Ornithin 3 3183.
 Emilowicz, T., u. Kostanecki, St. v., Synthese d. Oxy-3-flavons I 696.
 Engler, C., u. Weissberg, J., Activir. d. O II. 3 3046; III. 3 3055.
 Ephraim, F., Diketohydrindencarbonsäure 2 2084.
 Erdmann, E., Ueb. einige Ester u. einen krystallisirt. Pseudoester d. Rhodinols I 356.
 Erlenmeyer jun., E., Umwandl. einer α -Ketonensäure in d. zugehörige α -Aminosäure. II. 2 2238.
 Erlenmeyer jun., E., u. Lux, M., Oxo-(keto-)lactone 2 2218; Ueberf. einer α, γ -Diketohydroxysäure in d. entsprech. γ -Ketonensäure 2 2224.
 Erlwein, G., u. Weyl, Th., Unterscheid. von Ozon, salpextrig. Säure u. H_2O_2 3 3158.
 Errera, G., Pyridinderiv. aus Cyanessigester I 1241; Condensationsprodd. aus Acetondicarbonsäureester 2 1682.

Eschenbach, G., s. Gabriel, S.

F.

Faber, W., s. Knoevenagel, E.
 Feder, O., s. Kehrman, F.
 Feist, Fr., Strophantin u. Strophantidin I 534.
 Fenner, G., u. Tafel, J., Methyl-2-pyrrolidin I 906.
 Feuerstein, W., u. Kostanecki, St. v., Synthese von Flavonderivaten I 710; Synthese d. Flavons 2 1757.
 Fichter, Fr., u. Bauer, Al., Phenyl- γ, δ -pentensäure 2 2001.
 Fichter, Fr., u. Eggert, A., α -Aethylidenglutarsäure 2 1998.
 Fink, E., s. Bistrzycki, A.
 Finkenbeiner, H., s. Blank, O.
 Fischer, Emil, Synthese d. Adenins u. seiner Methylderivate I 104; Thiopurine I 491; scheinbare intramol. Umlager. in d. Puringruppe I 542; Hydrinphosphorsäure 3 2546; Purin u. seine Methylderivate 3 2550; Verb. d. Amino-2-dioxy-6,8-purins gg. Chlorphosphor 3 2619; Kind. d. Salzbild. auf d. Verseif. von Amidon u. Estern d. Alkalien 3 3266.
 Fischer, E., u. Ach, Friedr., Weit. Synthesen von Xanthinderiv. aus methylirt. Harnsäuren 2 1980.
 Fischer, E., u. Clemm, H., Neue Synthese d. Paraxanthins 3 2622.
 Fischer, E., u. Giebe, G., Acetalbild. bei α -substituirt. aromat. Aldehyden I 545.
 Fischer, E., u. Hoffa, E., Aromat. Acetale u. Aldehyde 2 1983.
 Fischer, Otto, Einw. von PCl_5 auf *N*-Alkyl-Pyridone u. -Chinolone I 609.
 Fischer, O., u. Hepp, Ed., Bezieh. von Safraninen, *i*-Rosindalinen u. Rosindulinen I 299; *i*-Rosindone 2 2477; Oxyrosindone 2 2482; Synthese einzig. Naphthinduline 2 2485.

Fock, A., Mol.-Gew.-Bestimm. fester Körper. (Erwider. an I. Traube.) 1 506. 2 1610.
 Frahne, H., s. Marckwald, W.
 Francke, A., Thionylverb. substit. *p*-Phenylendiamine 2 2179.
 Franke, P., s. Stoermer, R.
 Friedland, L., s. Meyer, Rich.
 Fries, A., s. Knoevenagel, E.
 Fromm, E., Sadebaumöl (Oleum Sabinae) 2 2025.
 Fyün, E., s. Bistrzycki, A.

G.

Gabriel, S., u. Eschenbach, G., Notizen (Tetrahydrofuran-dibenzoesäure. — Condensat. von Benzofin mit Aethylenphenyldiamin. — Einw. von *o*-Cyanbenzylcyanid auf Benzaldehyd) 2 1573.
 Gabriel, S., u. Landsberger, W., Ueb. *ps*-Phtalimidin u. *o*-Cyanbenzylamin 3 2732.
 Gabriel, S., u. Leupold, E., Umwandll. d. Aethindiphtalids 1 1159, 2 1272; Benzisothiazol 2 2185; Einw. von Kaliumsulfhydrat auf *o*-Cyanbenzylchlorid 3 2646; Abkömml. d. Bromäthyl- u. Brompropyl-Amine 3 2332.
 Gast, R., s. Conrad, M.
 Gattermann, L., Synthese aromat. Aldehyde 1 1149.
 Gattermann, L., u. Berchemann, W., Synthese aromat. Oxyaldehyde 2 1765.
 Gattermann, L., u. Schnitzspahn, K., Constitut. d. Sesquichlorhydrats d. Blausäure u. d. synthet. Verwend. dess. 2 1770.
 Gauhe, E., s. Kehrman, F.
 Gautier, A., Synthese d. Xanthins, ausgehend von HCN 1 449.
 Geret, L., u. Hahn, M., Nachweis d. im Hefepresssaft enthalt. proteolyt. Enzyms 1 202; weit. Mittheil. üb. d. im Hefepresssaft enthalt. proteolyt. Enzym 2 2335.

Giebe, G., s. Fischer, E.
 Gigli, L., s. Schiff, R.
 Gildemeister, E., s. Bertram, J.
 Gloy, R., s. Harries, C.
 Göttig, Chr., Chem. Vorgänge bei d. explos. Zersetz. von mit O-Spendern vermisch. Nitroverbind. 1 25.
 Goldberger, A. v., s. Bamberger, E.
 Goldsmith, J., s. Knoevenagel, E.
 Goldstein, K., s. Wislicenus, Wilh.
 Gottlieb, R., Nekrolog auf W. v. Schröder 1 227.
 Graebe, C., Benzolgelb 3 2975
 Arbeiten mit H₂S 3 2981.
 Graebe, C., u. Trümpy, F., Phtalonsäure (Phenäthylon-methylsäure-1,2) 1 369; Homophtalsäure (Phenäthylsäure-methylsäure-1,2) 1 375.
 Graul, O., u. Hantzsch, A., Isom. Salze aus Aethylnitrosäure 3 2854.
 Green, A. G., u. Wahl, A. R., Oxydat. d. *p*-Nitrotoluolsulfosäure 1 1078.
 Gröger, M., Dichte u. Mol.-Gew. d. Ozons 3 3174.
 Günther, A., Synthese d. *d*- u. *l*-*β*-Aethylpiperidins 2 2134.
 Guthzeit, M., Tautomerieformen d. Isaconitinsäureesters u. Dicarboxylglutaconsäureesters 3 2753.

H.

Haber, F., s. Brödig, G.
 Haberkant, W., s. Kehrman, F.
 Häussermann, C., u. Bauer, Eug., Einw. von N₂O₃ auf tert. aromat. Amine 3 2987.
 Haga, T., s. Harries, C.
 Hahn, M., Proteolyt. Enzym d. Hefepresssaftes 1 200; s. a. Geret, M.
 Hantower, L., u. Täuber, E., Chromotropsäure 2 2156.
 Hantzsch, A., Z. Kenntniss d. sogen. Nitramine u. Nitramine, sowie ihrer Aether 1 177; Diazoniumhydrat in wss. Lsg. 1 340; Notizen üb. Diazocyanide u. d. Rk. von Diazokörpern mit Benzolsulfonsäure 1 636; Additionsprodd. von Diazo-

- niumhaloïden mit Phenolen u. Essigsäure 2 2053; s. a. Davidson, W. B., u. Graul, O.
- Hantzsch, A., u. Hilland, W., Alkylir. d. Hydroxylamins 2 2058.
- Harnack, K., Verh. d. S im asche-freien Albumin vergl. mit d. in d. Halogeneiweisskörpern 2 1938.
- Harries, C., Euphtalmin I 665; Aufspalt. d. Sylvans zum Aldehyd d. Lävulinsäure, Pentanonol. Unter-such. üb. Bestandtheile d. Buchen-theers. I, I 137; Oxydat. d. Oxamino-carvoxims 2 1810; s. a. Pauly, H.
- Harries, C., u. Gley, R., Umlager. d. β -Mesityloxims 2 1808.
- Harries, C., u. Haga, T., Methylir. d. Hydrazinhydrats I 56; die beid. inact. Diamino-2,4-pentans I 550.
- Harries, C., u. Jablonski, L., β -Nitrosoketone I 549; Diaceton-hydroxylamin u. stereoisom. aliphat. Ketoxime. Untersuch. üb. d. Natur d. dopp. Bind. 2 1371.
- Harries, C., u. Kaiser, F., Reduct. d. Methylcyclohexenons 2 1506.
- Harries, C., u. Roeder, G., Pule-göhydroxylamin 2 1809.
- Hasenbaeumer, J., Prim. Chlor-stibine d. aromat. Reihe 3 2910.
- Hata, S., s. Katsuyama, K.
- Heffter, A., Cacteenalkaloïde. III. I 1193.
- Heinke, J., Verh. d. Diazomethans geg. Nitramine u. aromat. Nitro-körper 2 1395.
- Hempel, W., Arbeiten bei niederen Temp. 3 2993; Nekrolog auf R. Schmitt, 3 3859.
- Hempel, W., u. Seidel, Joh., Ver-bind. d. CO₂ mit Wasser, Aethyl-äther u. Alkoholen 3 2997.
- Henrich, F., Negat. Natur ungesätt. organ. Radicale 2 2103.
- Hentschel, W., Endprod. d. Einw. von Chlornstickstoff auf Dimethyl-anilin I 246; Synthese von Diphe-nylhydantoin I 508.
- Henze, M., Condensat. von Benzyl-cyanid mit aromat. Aldehyden. — Symm. Triphenylglutarsäure 3 3059.
- Hepp, Ed., s. Fischer, O.
- Herrmann, F., Entgegn. (au Lo-sanitsch) I 91.
- Herrmann, P., s. Vorländer, D.
- Herz, W., Löslichk. einig. mit Wasser schwer mischb. Flüssigk. 3 2669; s. a. Ladenburg, A.
- Hesse, J., Abkömml. d. Brenz-catechins I 598.
- Hesse, O., Flechtenstoffe I 663.
- Hewitt, J. T., Moore, T. S., u. Pitt, A. E., Salz- u. Hydrat-Bild. d. Azophenole 2 2114.
- Hewitt, H. T., u. Stevenson, H. E., Einige von Wróblewski's Brom-p-toluidin, C₆H₃(Br)⁴(CH₃)²(NH₂)², ableitbare Azophenole 2 1782; Einw. v. α -Naphthylamin auf Bromtoluol-azo-salicylsäure 2 1785; Notiz üb. Azophenin 2 1789.
- Heyl, G., Oxydiphenylketon 3 3033.
- Hielscher, R., α -Methyl-pyrrolin, N-Methyl- α -methyl-pyrrolin u. N-Methyl- α -methyl-pyrrolidin 2 277.
- Hildebrandt, O., s. Antenrieth, W.
- Hilland, W., s. Hantzsch, A.
- Hinrichsen, W., s. Jannasch, P.
- Hinsberg, O., u. Simcoff, A., Synthese von Naphtindolderivaten I 250.
- Hinterskirch, W., s. Jannasch, P.
- Hirsch, B., Halogenirte Diazonium-rhodanide u. deren Umlager. in rho-danirte Diazoniumsalze I 1253.
- Hjelt, Edv., Relat. Verseifungs-geschw. d. Ester d. normalen Säuren d. Oxalsäurereihe 2 1844.
- Höppner, M., s. Koenigs, W.
- Hoff, J. H. van't, u. Dawson, H. M., Racem. Umwandl. d. Am-moniumbimalats I 528.
- Hoff, J. H. van't, u. Müller, Wolf, Racem. Umwandl. d. Rabi-diumracemats 2 2206.

Hoffa, E., s. Fischer, R., und Traube, W.
 Hoffmann, L., Einw. v. Hydrazinhydrat auf Phenole 3 2909.
 Hofmann, K. A., Oxymercarbide 2 1904; React. von Acetaldehyd u. Acetessigester mit $Hg(NO_2)_2$ 2 2212; Einw. von Acetylen auf Mercurinitrat 3 2789.
 Hofmann, K. A., u. Küspert, F., Maassanalyt. Bestimm. v. Hydroxylamin u. Hydrazin I 64.
 Hopkins, F. G., u. Pinkus, St., Einw. d. Halogenes auf Proteine 2 1311.
 Huth, Fr., $\alpha, \alpha', \alpha''$ -Tetramethyl- γ -dipiperidyl 2 2280.

I.

Ischewsky, W., s. Konowalow, M.

J.

Jablonski, L., s. Harries, C.
 Jackson, C. L., u. Koch, W., Einw. d. J auf d. Pb-salz d. Brenzcatechins 2 1457.
 Jacob, H., s. Kehrman, F.
 Jacobi, A., s. Buchner, Ed.
 Jacobson, P., u. Stelzner, R., Benenn. u. Registrir. organ. Verb. 3 3368.
 Jacobson, P., u. Turnbull, A., Untersuch. üb. Redactionsprodd. von Azoverbb. VIII. I 890.
 Jannasch, P., Quantitat. Metalltrenn. in ammoniakal. u. saurer Lsg. deb. Hydroxylamin u. Hydrazin 2 2377.
 Jannasch, P., u. Bartels, A., Hexaäthylbenzol 2 1716.
 Jannasch, P., u. Hinrichsen, W., Alkylierte Anisole u. Phenetole, I. *o*-Aethyl-phenetol 2 1824.
 Jannasch, P., u. Hinterskirch, W., Wander. von Seitenketten-Chlor in d. Kern bei d. Zers. von aromat. Jodidechloriden. I. Derivate d. Anisidins 2 1710.
 Jannasch, P., u. Koolitz, E., Darst. von *o, o*-Dimethoxy-diphenyl 2 1745.

Jannasch, P., u. Naphtali, M., Wander. von Seitenketten-Chlor in den Kern bei d. Zers. von aromat. Jodidechloriden. II. Derivate des Phenetidins 2 1714.
 Jaubert, G. F., Constitut. d. Safrans: V. I 1178.
 Johannsen, Fr., s. Kunokell, Fr.
 Jovitschitsch, M. Z., Verb., welche einen bis jetzt unbekannten Ring enthält. II. 3 3036.
 Junghahn, A., Darst. von Tetrazinderivaten I 312; neue Bildungsweise von *asymm. m*-Xylylsulfaminsäure I 1234.

K.

Kaehne, R., s. Michaelis, A.
 Kahl, L., Condensationsprodd. von Aldehyden mit Phenolen u. Phenolcarbonsäuren u. davon derivirende Diphenylmethanfarbstoffe I 143; s. a. Möhlau, R.
 Kaiser, F., s. Harries, C.
 Katsuyama, K., u. Hata, S., Dichlorthymolglykuronsäure 3 2583.
 Kehrman, F., Platzwechsel d. *o*-chinoid. Doppelbind. in d. Azoniumkörpern u. dess. Ursachen I 977.
 Kehrman, F., u. Bahatrian, G., Aminochinon 2 2399.
 Kehrman, F., u. Duret, A., Einw. von alkylirt. *o*-Diaminen auf Tetraoxychinon u. Rhodizonsäure 2 2437; Isomeres d. Diphenylfluorindins 2 2442.
 Kehrman, F., u. Ganhe, E., Constitut. d. Nitroaminophenols, welches aus *o*-Nitrodiazobenzolimid mittels engl. Schwefelsäure entsteht 2 2403.
 Kehrman, F., u. Haberkant, W., Naphtopikrinsäure 2 2420.
 Kehrman, F., u. Jacob, H., Nitro- u. Amino-Derivate d. Phenyl-*i*-naphthophenazoniums u. Methylnaphthophenazoniums 3 3087.
 Kehrman, F., u. Levy, Alb., Sechstes Isom. d. Rosindulins 3 3097.

- Kehrmann, F., u. Locher, C., Azoniumverb. aus β -Naphthochinon-4-sulfosäure u. Phenyl-*o*-phenylen-diamin 2 2428.
- Kehrmann, F., u. Matis, M., Acetamino-6- β -naphthochinon u. Deriv. 2 2413; Constitut. d. dch. Nitrir. d. β -Naphthols erhalt. Dinitroderivates 2 2418.
- Kehrmann, F., u. Natcheff, C., Azoniumverb. aus Benzil 2 2425.
- Kehrmann, F., Rademacher, F., u. Feder, O., Nitro- u. Amino-Rosinduline 3 3076.
- Kehrmann, F., u. Wetter, A., Apocynanone u. Azoniumverb. aus Tolusafrania 1 966.
- Kehrmann, F., u. Zimmerli, F., Acetamino-3- β -naphthochinon u. Derivate 2 2405.
- Keppler, F., Phenyljodidchlorid 1 1136.
- Kerkhof, W., s. Michaelis, A.
- Kersten, J., Condensat. von Aldehyden mit Hydrocotarnin 2 2098.
- Kiesewetter, M., s. Wislicenus, W.
- Kilian, H., Digitoxin u. Digitalin 2 2454.
- Klages, A., u. Allendorff, P., Reduct. aromat. Ketone dch. Na u. Alkohol 1 998; Dopelverb. aromat. Ketone mit Orthophosphorsäure 2 1298.
- Klinger, H., s. a. Basse, A.
- Klinger, H., u. Kolvenbach, W., Bild. von Acetohydrochinon aus Acetaldehyd u. Benzochinon im Sonnenlicht 1 1214.
- Klobski, W., u. Kostanecki, St. v., Oxybenzylbromindanone 1 720.
- Klopfer, V., s. Möblau, R.
- Knoevenagel, E., Darst. d. Alkylidenacetessigester 1 730; Chemismus d. condens. Wirk. d. NH_3 u. organ. Amine bei React. zwischen Aldehyden u. Acetessigester 1 733; Condensat. zw. Malonester u. Aldehyden unt. d. Einfl. von NH_3 u. organ. Aminen 3 2585; Condensat. von Malonsäure mit aromat. Aldehyden dch. NH_3 u. Amine 3 2596.
- Knoevenagel, E., u. Faber, W., Condensat. acetylirt. Malonsäureester mit Benzalacetessigester 3 2768; condensir. Wirk. d. Diäthylamins 3 2773.
- Knoevenagel, E., u. Fries, A., Synthesen in d. Pyridinreihe: Erweiterung d. Hantzsch'schen Dihydropyridinsynthese 1 761; Einw. von Malonester auf β -Aminocrotonester 1 767.
- Knoevenagel, E., u. Goldsmith, J., Stereoisom. Oxime d. hydroaromat. Reihe 2 2465.
- Knoevenagel, E., u. Raschhaupt, W., Synthesen in d. Pyridinreihe. III. Acetylirte Pyridine u. Dihydropyridine 1 1025.
- Knoll, R. J., Ogier's Schwefeloxoblorid 2 2183.
- Knorr, L., u. Matthes, H., Athanolmethylamin u. Diäthanolmethylamin 1 1069.
- Knorr, L., u. Schmidt, W., Alkoholbasen aus Äthylamin 1 1072.
- Koch, W., s. Jackson, C. L.
- Koelitz, E., s. Jannasch, P.
- Koenigs, W., Deriv. d. Lepidins 2 2364.
- Koenigs, W., u. Höppner, M., Deriv. d. Chinaalkaloide 2 2355.
- Kosthner, P., Einw. von Acetylen auf Mercurinitrat 2 2475.
- Kohn, L., u. Kufisch, V., Strophanthin 1 514.
- Kolvenbach, W., s. Klinger, H.
- Konowalow, M., u. Ischewsky, W., N-Verb. d. Mentholreihe und Deriv. ders. 2 1478.
- Kostanecki, St. v., α -Naphthoflavon 1 705; s. a. Emilewicz, T., Feuerstein, W., u. Klobski, W.
- Kostanecki, St. v., u. Ludwig, A., Brom-2-flavon 3 2951.

- Kostanecki, St. v., u. Maron, D., Oxy-2-dibenzalacetone I 726.
- Kühling, O., Darst. von Alloxanphenylhydrazon aus Barbitursäure 2 1972.
- Küspert, F., s. Hofmann, K. A.
- Küster, F. W., Racemkörper 2 1847.
- Kulisch, V., s. Kohn, L.
- Kunckell, F., u. Johannsen, Fr., Mono- u. Dihalogenketone I 169.
- Kunckell, Fr., u. Scheven, W., Bromirte Ketone I 172.
- Kunz, J., Einw. von Stickoxyden auf Hg-Alphyle 2 1528.
- Kunz-Krause, H., Untersuch. in d. Zimmtsäurereihe. I. Verh. d. Cumarins bezw. d. Camarole u. einiger weit. Deriv. zu metall. Na u. üb. d. dabei auftritt. Fluoreszenzerschein. I 1189.
- L.
- Ladenburg, A., Isom. in d. Piperidinreihe I 286; α -Aethyl-piperidin u. sein Methylderiv. I 290; N-Methyl-pipecolin I 291; Racemie I 524; Vorlesungsverss. mit flüss. Luft 2 1968; Ozon 2 2508; Dichte u. Molekulargew. d. Ozons 3 2830.
- Ladenburg, A., u. Doctor, G., Partielle Racemie 2 1969.
- Ladenburg, A., u. Herz, W., Partielle Racemie I 937.
- Lagutt, J., s. Bamberger, E.
- Landau, J., Dimethoxydiketohydrinden u. Deriv. 2 2090.
- Landolt, H., Ostwald, W., u. Seubert, K., Bericht d. Commis. f. d. Festsatz. d. Atomgewichte 3 2761.
- Landsberger, W., Neues Verf. d. Mol.-Gew.-Bestimm. nach d. Siedemethode I 458; Abkömml. d. *o*-Tolunitrils 3 2880; s. a. Gabriel, S.
- Lenze, F., s. Will, W.
- Leupold, E., s. Gabriel, S.
- Levy, Alb., s. Kehrman, F.
- Ley, H., Einw. von Hydroxylaminen auf Imidchloride u. üb. Anilidoxime I 240; Oxyamidoxime, eine neue Klasse von Hydroxylaminderivaten. I. 2 2126.
- Liebermann, C., Warnung vor alkal. Glassorten 2 1818; Cochenillefarbstoff. III. 2 2079; Alloximmsäure 2 2095; Farbreact. von Indonen u. Chinonen mit Malonäurederivaten 3 2903, Nekrolog auf: Rud. Schmitt I 323, H. Kammerer I 805, G. N. Dragendorff I 806.
- Liebermann, C., u. Cybulski, G., Liguonfarbstoffen. Coerulignon I 615.
- Liebig, H. v., s. Baeyer, Ad.
- Liebknrecht, O., s. Rosenheim, A.
- Lifschütz, J., s. Darmstaedter, L.
- Lingg, F., s. Buchner, Ed.
- Lintner, C. J., s. Barth, G.
- Lipinski, P., *n*-Octylverb. I 938.
- Lipp, A., Pyrrolin- u. Pyrrolidin-, vierfach hydrirte Pyridin- u. Piperidin-Deriv. I 589.
- Lippmann, E. O. v., Harzartige Substanz aus Rübensaft I 674.
- List, R., u. Stein, M., Isom. Chloride d. *o*-Sulfobenzoëssäure, ein interessant. Fall von Tautom. 2 1648.
- Lobry de Bruyn, A., Freiss Chitosamin 2 2476.
- Locher, C., s. Kehrman, F.
- Löb, W., Elektrosynthese d. Anhydro-*p*-Aminobenzylalkohols 2 2037; Elektrosynthese gemischt. Azokörper 2 2201.
- Loew, O., Berichtig. (zu Kossel's Nekrolog auf E. Baumann) I 655.
- Ludwig, A., s. Kostanecki, St. v.
- Lux, M., s. Erlenneyer jun., E.
- M.
- Maass, E., u. Wolfenstein, R., Aminoaldehyde 3 2687.
- Macintyre, A. E., s. Duden, P.
- Mallet, Ed., s. Ullmann, F.
- Manasse, O., Schmelzpunkte einiger Derivate d. Aminocampfers (Berichtig.) 3 3260.

- Manasse, O., u. Samuel, E., React. d. Campherchinons 3 3258.
- Manchot, W., Oxytriazolcarbonsäure u. Oxytriazol 2 2444.
- Markfeldt, O., Aethenyltriaminonaphthalin und seine Acetylverb. I 1174.
- Marckwald, W., Hydrazine u. Azoverbb. d. Pyridinreihe 2 2496.
- Marckwald, W., u. Chwollea, A., Theorie d. Spalt. racem. Verbb. dch. opt.-act. Körper I 783; Siedepunktsbestimm. wss. Lsgg. im Beckmann'schen App. I 791.
- Marckwald, W., u. Droste-Huelshoff, Frhr. A. v., Darst. sec. Amine aus Sulfamiden 3 3261.
- Marckwald, W., u. Frahne, H., Oxy-sulfonsäuren u. Sultone 2 1854.
- Matcovich, A., s. Pinnow, J.
- Matis, M., s. Kehrman, F.
- Matthaiopoulos, G., Chloracetoxim 2 2396.
- Matthes, H., s. Knorr, L.
- Melchiker, P., Chlorphosphin d. o-Chlortoluols 3 2915.
- Melikoff, P., u. Pissarjewski, L., Ammoniumhyperoxyd I 152, 446; Salze d. Ueberwolfram- u. Uebermolybdän-Säure I 632; Hypertitanate u. Hyperborate I 678, 953; Permolydate 2 2448.
- Menschutkin, N., Regelmässigkeit d. Siedepunkte d. isom. aliph. Verbb. I 313; Benzolring 2 1423; s. a. Wolkoff, A.
- Metzner, H., u. Vorländer, D., Vork. von Ketopentamethylen im Holzöl 2 1835.
- Meyer, Rich., Fluorescenz u. chem. Constitut. I 510.
- Meyer, Rich., u. Friedland, L., Studien in d. Phtaleingruppe 2 1739.
- Meyer, R. J., u. Brager, P., Pikrotoxin 3 2959.
- Michaelis, A., N-Phosphine u. N-Phosphoniumverbb. I 1037.
- Michaelis, A., u. Kühne, R., Verb. d. Jodalkyle gg. d. sog. Phosphorsäureester oder O-Phosphine I 1048.
- Michaelis, A., u. Kerkhof, W., Salol-O-phosphinsäure 2 2172.
- Michaelis, A., u. Petow, K., Einw. von Phenyl- u. Toly-Hydroxylamin auf aromat. Thionylamine I 984.
- Michaelis, A., u. Röhmer, H., Ueberf. d. Pyrazolone in Pyrazole 3 2907; Phenyl-1-oxy-3-pyrazolon-5 3 3003; isom. Phenyl-dimethyl-chlorpyrazole 3 3193.
- Mitter, W. v., u. Plöchl, J., Verb. von substituiert. Aminonitrilen gg. aromat. Aldehyde bei Ggw. von Alkali 3 2699; Einw. von Zimmtaldehyd auf Phenyltoluidonitronitril 3 2718.
- Möhlau, R., Aromat. Azomethinverbb. 2 2250; Neue React. d. p-Chinone u. p-chinoid. Verbb. 2 2351.
- Möhlau, R., u. Kahl, L., Prodd. d. Einw. von Formaldehyd auf Gallussäure I 259; Formaldehydtrioxyfluorondicarbonsäure I 266.
- Möhlau, R., u. Klopfer, V., Prodd. d. Einw. von Schwefel auf Dimethylanilin 3 3164.
- Mohr, E., β -Diazopyridin u. β -Diazaminopyridin 2 2495; s. a. Curtius, Th.
- Moore, T. S., s. Hewitt, J. T.
- Müller, Wilh., s. Willstätter, R.
- Müller, Wolf, s. Hoff, J. H. van't.
- Münzesheimer, M., s. Wialicenus, W.
- Muthmann, W., Werthigk. d. Ceritmetalle 2 1829; Bild. von Methandisulfosäure dch. Einw. von Acetylen auf rauch. Schwefelsäure 2 1880.
- Muthmann, W., u. Nagel, W., Ozomolybdate (Permolybdate) 2 1836; niedrigste Oxydationsstufe d. Molybdäns 2 2009.
- Muthmann, W., u. Rölig, H., Trenn. d. Ceritmetalle u. Löslichk. ihrer Sulfate in Wasser 2 1718.

Muthmann, W., u. Stützel, L.,
Doppeltthiosulfate von Cu u. K 2 1732.
Mylius, F., u. Dietz, K., Reine
Platinmetalle im Handel 3 3187.

N.

Nagel, W., s. Muthmann, W.
Naphtali, M., s. Jannasch, P.
Natcheff, C., s. Kehrman, F.
Naumann, A., Regelmässiggk. d.
Siedepunkte d. isom. aliph. Verb. 1 30.
Naumow, S., s. Zelinsky, N.
Nef, J. U., Notiz üb. d. Formhydrox-
amsäure 3 2720.
Niementowski, St. v., Azimido-
verb. d. Benzimidazole 1 314.
Nietzki, R., u. Bernard, R.,
Cedrine 2 1334.
Nietzki, R., u. Raillard, A., Az-
ammoniumverb. 2 1460.
Nold, Aug., s. Pechmann, H. v.

O.

Oesterreich, P. R., s. Pinnow, J.
Osborne, Th. B., Chem. Natur d.
Diastase 1 254.
Ostwald, W., s. Landolt, H.

P.

Paal, C., Glutinspeptonsalze 1 956;
Berichtig. bez. d. freien aromat.
Sulfaminsäuren 2 1327.
Partheil, A., u. Amort, E., Einw.
von AsH₃ auf HgCl₂ 1 594; Hexa-
alkyldiarsoniumverb. 1 596.
Partheil, A., u. Schumacher, Th.,
Einw. prim., sec. u. tert. Basen auf
o-Xylylenbromid 1 591.
Pauly, H., Einw. von Br auf Tri-
acetonamin 1 668; Condensat. cycl.
Acetonbasen mit Mercaptanen u.
Ausnahmen von d. Regel d. Mer-
captolbild. 3 3145.
Pauly, H., u. Harries, C., γ -Ha-
logenpiperidine 1 666.
Pawłowski, Br., Fluorescir. Körper
1 310; Acetylir. von Aminoverbb.

(mittels Thioessigsäure) 1 661; Allo-
fluorescein 2 1302; Fluorescenz d.
Anthranilsäure 2 1699.

Pechmann, H. v., Esterificir. d.
Phenole u. Benzolcarbonsäuren 1
501; Diacetyl aus Acetaldehyd 2
2123; Diazomethan u. Nitrosoacyl-
amine 3 2640; Pyrazol aus Acetylen
u. Diazomethan 3 2950.
Pechmann, H. v., u. Nold, Aug.,
Einw. von Diazomethan auf Substitu-
tionsprod. d. Nitrosobenzole 1 557.
Pechmann, H. v., u. Schmitz, W.,
Einw. von Diazomethan auf aromat.
Nitrosobasen 1 293; Einw. von
Essigsäureanhydrid auf d. Anilide
zweibas. Säuren 1 336.
Pechmann, H. v., u. Seel, E.,
Einw. von Diazomethan u. von Jod-
methyl u. Kali auf Nitrosophenol
1 296.
Pechmann, H. v., u. Wolman, L.,
Neue Bildungsweise d. Orcinricar-
bonsäureesters aus Acetondicarbon-
säure 2 2014.
Petow, K., s. Michaelis, A.
Petrenko-Kritschenko, P., Tetra-
hydropyronverb. 2 1508.
Piccoli, R., s. Piutti, A.
Pickard, R. H., s. Thiele, J.
Pictet, A., u. Crépieux, P., Hy-
drier. d. Nicotyrine 2 2018.
Piloty, O., Aliph. Nitrosoverb. 1
218, 452; Nitroso- u. Nitro- α -
Buttersäurenitril 2 1878.
Piloty, O., u. Ruff, O., Aliph.
Nitrosoverb. 1 221; Nitrosooctan
1 457.
Piloty, O., u. Stock, A., Mono-
bromacrolein u. Tribrompropion-
aldehyd 2 1385.
Pinkus, G., Einw. von Benzhydrazid
auf Glucose 1 31.
Pinkus, St., s. Hopkins, F. G.
Pinner, A., Verb. von Chloral mit
Formaldehyd 2 1926.
Pinnow, J., Nitrir. mit salpetrig.
Säure 3 2932.

- Pinnow, J., u. Matcovich, A., Substitutionsregelmässigkeit bei d. Bild. von Azofarbstoffen 2 2514.
- Pinnow, J., u. Oesterreich, P. R., Einw. d. Schwefelammoniums auf nitrirte arom. Nitramine u. Nitrosamine 3 2926.
- Pissarjewsky, L., s. Melikoff, P.
- Pitt, A. E., s. Hewitt, J. T.
- Piutti, A., Methylasparagin 2 2039.
- Piutti, A., u. Piccoli, R., Einw. d. Oxaldiäthylesters auf *p*-Aminophenol u. dessen Aether 1 330; Einw. von Phtalsäureanhydrid auf *p*- u. *m*-Oxydiphenylamin 2 1327.
- Plancher, G., Methylir. d. Indole 2 1488.
- Plöchl, J., s. Miller, W. v.
- Poleck, Th., Rhodinolfäure 1 29.
- Posner, Th., Condensat. von Nitromethan mit substituirt. arom. Aldehyden 1 656.
- Pospischill, K. T., Stereoisom. Pentamethendicarbonsäuren-1,2. 2 1950.
- Pschorr, R., Synth. von Amidochinolinen 2 1289.
- R.
- Rabe, F., Synthese d. Phenanthrens u. hydriert. Phenanthrenderivate aus α -Naphthoësäure 2 1896.
- Rademacher, F., s. Kehrman, F.
- Raillard, A., s. Nietzki, R.
- Ramsay, W., Ueb. d. neuerdings entdeckt. Gase u. ihre Bezieh. z. period. Gesetz 3 3111.
- Ransom, J. H., Reduct. von Aethyl-*o*-nitrophenylcarbonat u. ü. *o*-Oxyphenylurethan 1 1055, 1268.
- Rapp, R., s. Buchner, E.
- Reden, U. v., s. Bülow, C.
- Reichard, C., Einw. von metaarsenigs. Na auf Metallsalze 2 2163.
- Reissert, A., Einw. d. Anilins auf Dioxyweinsäure 1 382; Einw. von Oxalester u. Na-Aethylat auf Nitro-4 *m*-kresol-methyläther-3 1 397.
- Reissert, A., u. Scherk, J., Einw. von Oxalester u. Na-Aethylat auf substituirte Nitrotoluole 1 387.
- Reitter, H., Reduct. d. Aconsäure z. Paraconsäure 3 2722.
- Ris, C., u. Simon, C., *p*-Dinitrodibenzylsulfosäure. II. 1 354.
- Roeder, G., s. Harries, C.
- Röhm, F., Bei d. Trypsinverdauung aus d. Casein entsteh. Prodd. II. (Isolir. d. Leucins) 2 2188.
- Röhmer, H., Condensat. d. Furfurols u. Furfuracroleins 1 281; s. a. Michaelis, A.
- Röttig, H., s. Muthmann, W.
- Rogow, M., Condensationsprodd. d. Piperons, Vanillins u. Protocatechualdehyds 1 175.
- Rosenheim, A., u. Liebknecht, O., Alkylschwefligs. Salze 1 405.
- Rosenheim, A., u. Steinhäuser, S., Alkalithiosulfate d. Cu 2 1876.
- Ruff, O., Verwandl. d. *d*-Gluconsäure in *d*-Arabinose 2 1573; s. a. Piloty, O.
- Ruschhaupt, W., s. Knoevenagel, E.
- Ryan, H., Aminoketone (α -Amino-*m*-xylyl-aceton; *p*-Methyl- α -aminoacetophenon) 2 2129.
- S.
- Sachs, Fr., Bromir. alkylir. Phtalimide u. einige Deriv. d. Methylphtalimids 1 1225; Condensationsprod. von Flavindulin mit Desoxybenzoin als Vertreter einer neuen Farbstoffklasse 3 3073; Condensat. von Phtalimid mit Formaldehyd 3 3230.
- Salkowski, H., β -Aminovaleriansäure 1 776.
- Salzer, Th., Zu meiner Krystallwassertheorie u. d. mesitylens. Ca 1 504.
- Samtleben, A., Perhaloide 1 1141.
- Samuel, E., s. Manasse, O.
- Sand, H., s. Bamberger, E.

- Sandelin, S. S., Furbornsteinsäure I 1119.
- Schaum, K., Bild. u. Umwandl. hylotropisom. Körperformen I 126; Tautomerie d. Acetessigesters 2 1964.
- Schäpper, D. W. Yessel de, s. Bystrzycki, A.
- Scherk, J., s. Reissert, A.
- Scheven, W., s. Kunckell, Fr.
- Schiff, R., Scheid. d. beiden desmotrop. Formen d. Acetessigesters I 203; tautom. Formen d. Acetessigesters u. ähnl. Verbb. I 601; tautom. Formen d. α -Ketonsäureester 2 1304; tautom. Formenpaare 2 1388.
- Schiff, R., u. Gigli, L., Einw. von Benzalanilin auf ungesätt. α -Oxysäureester 2 1306.
- Schmidt, Jul., Isom. Benzoylacetoxyime 3 3225.
- Schmidt, R., s. Tiemann, F.
- Schmidt, W., s. Knorr, L.
- Schmitz, W., s. Pechmann, H. v.
- Schnitzspahn, K., s. Gattermann, L.
- Scholl, R., u. Brenneisen, M., Einw. von KCN auf Brompikrin I 642; Begleiter d. Brompikrins I 654.
- Scholtz, M., Einw. von *o*-Xylylenbromid auf prim., sec. u. tert. Amine I 414; Einfluss d. Constatit. auf d. Ringbild. I 627; Einw. von *o*-Xylylenbromid auf prim. aromat. Amine I 1154; *o*-Xylylendiaminbasen u. ein elfgliedriges Ringsystem 2 1700; Anwend. d. *o*-Xylylendibromids zur Charakterisir. von Basen 2 1707.
- Schroeter, G., Einw. von Acetylen auf rauch. Schwefelsäure 2 2189; Formhydroxamsäure 2 2190.
- Schulze, E., Bestandth. d. Wollfettes I 1200.
- Schumacher, Th., s. Partheil, A.
- Schunck, E., Alkoh. Gähr. ohne Hefezellen I 309.
- Seel, E., s. Pechmann, H. v.
- Seidel, Joh., s. Hempel, W.
- Semmler, F. W., Citral (Gerania) aus Lemongrasöl 3 3001; s. s. Tiemann, F.
- Seibert, K., s. Landolt, H.
- Siegfried, M., Dialysirapparat 2 1825.
- Simeoff, A., s. Hinsberg, O.
- Simon, C., s. Ris, C.
- Simonis, H., Condensat. von Mandelsäure mit β -Naphthol, Resorcin u. Orcin 3 2821; s. s. Bystrzycki, A.
- Staedel, W., Dichte u. Mol.-Gew. d. Ozons 3 3143.
- Staudenmaier, L., Darst. d. Graphitsäure 2 1481.
- Stauwe, L., s. Wedekind, E.
- Stein, M., s. List, R.
- Steinhäuser, S., s. Rosenheim, A.
- Stelzner, R., s. Jacobson, P.
- Stevenson, H. E., s. Hewitt, J. T.
- Stock, A., s. Piloty, O.
- Stoermer, R., Einw. von salpextrig. Säure auf sec. aromat. Amine 2 2523; Bild. substituirt. Kerne mit Paraverkett.; Piperinoacetaldehyd 2 2541.
- Stoermer, R., u. Franke, F., Morpholinderivate I 752.
- Strömholm, D., Quecksilberhaloid-Doppelsalze organ. Basen 2 2283.
- Stätzel, L., s. Muthmann, W.
- Syniewski, W., Lösl. Stärke. II. 2 1791.

T.

- Täuber, E., s. Hantower, L.
- Tafel, J., Reactionsfähigk. organ. Ammoniumsalze I 1152, 2 1349; s. s. Brendler, W., u. Fenner, G.
- Tambor, J., u. Wildi, F., N-halt. Abkömml. d. Benzalacetophenons I 349.
- Tcherniac, J., Bemerkk. zu d. Mittheil. v. John Procházka: Oxydat. d. Naphthalins mittels Permanganat I 139.

- Thiele, J., Einw. von Essigsäureanhydrid auf Chinon u. Dibenzoylstyrol I 1247.
- Thiele, J., u. Pickard, R. H., Umlager. d. Benzalphenylhydrazons I 1249; Indigooxim I 1252.
- Thoms, H., Vork. von Cholin u. Trigonellin in Strophanthus-Samen u. üb. d. Darst. von Strophanthin I 271; Cholin u. Trigonellin in d. Samen von Strophanthus Kombé I 404.
- Thoms, H., u. Wentzel, M., Mandragorin 2 2031.
- Tiemann, F., Veilchenketone u. in Bezieh. dazu stehende Verb. der Citral- (Geranial-) Reihe I 308; Zerleg. d. Jonons in 2 Spielarten: α - u. β -Jonon I 867; Semicarbazon d. α -Jonons 2 1736; Jonon aus Lemongrasöl 2 2313; Umwandl. d. Geraniumsäure in Citronellsäure 3 2899; Umwandl. von Geraniol in Methylheptenol 3 2989; Geschichte d. Citrals 3 3278; Hydrosulfonsäureabkömml. d. Zimtaldehyds, Citronellals u. Citrals 3 3297; Nachweis u. quantitat. Bestimm. d. Citrals 3 3324.
- Tiemann, F., u. Schmidt, R., Constitut. d. δ -Geraniumsäure (cycl. Geraniumsäure) u. ϵ -Geraniumsäurenitril I 381.
- Tiemann, F., u. Semmler, Fr. W., α - bzw. δ -Dimethylävalinsäure (Methyl-2-hexanon-3-säure) 2 2311; Carvenon 3 2889.
- Torrey, H. A., Allocaffein 2 2159.
- Traube, L., Mol.-Gew. fester Stoffe I 130; Osmot. Druck u. elektrolyt. Dissociat. I 154; Erwider. an H. Jahn I 160; Molekulargewichtsbestimm. fester Stoffe (Erwider. an A. Fock) I 1081; Verdampfungswärmen einig. Elemente u. ihr Mol.-Gew. im flüss. Zustand 2 1562; Eig. arom. *o*-Oxyverb. 2 1566.
- Traube, W., Anlager. d. Cyans an Natriummalonsäureester I 191; Einwirk. d. Dioxyans auf Acetessigester u. Acetylaceton 3 2938.
- Traube, W., u. Hoffa, K., Hydr. azinocessigsäure. II. I 162.
- Traubert, F., s. Vanino, L.
- Trümper, F., s. Graebe, C.
- Tschirner, F., s. Bamberger, E.
- Tschügäeff, L., Untersuch. üb. opt. Activität I 360, 2 1775; Einfl. d. Associat. d. Flüssigk. auf d. opt. Drehungsvermögen ders. 2 2461.
- Turnbull, A., s. Jacobson, P.

U.

- Ulfers, F., s. Biatrzycki, A.
- Ullmann, F., Synthesen in d. Carbazolgruppe 2 1697; Schmelz- u. Siede-Punkte d. Chlorhydrate d. Anilins, d. Toluidine u. d. Xylidine 2 1698.
- Ullmann, F., u. Mallet, Ed., Fluorenondorivate 2 1694.

V.

- Vanino, L., Anwend. alkal. Formalinlg. in d. quantitat. Analyse 2 1763; Einw. alkal. Formaldehydlg. auf d. Halogenverb. d. Silbers u. Silberrhodauid 3 3136.
- Vanino, L., u. Traubert, F., Trenn. v. Hg- u. Bi-Salzen I 129; Wisnuthoxydal. I 1113, 2 2267; Einw. alkal. SnCl_2 -lg. auf Bleisalze I 1118; Bestimm. d. Bi 2 1303.
- Vongerichten, E., N-freie Spaltungsprodd. d. Morphins I 51, 3 2924, 3198.
- Vorländer, D., s. a. Metzner, H.
- Vorländer, D., u. Herrmann, P., Malonsäure-methylanilid 2 1826.
- Vorländer, D., u. Wilke, F., Dibenzaldithylketon 2 1886.

W.

- Walden, P., Autoracemir. 2 1416; vermeintl. Ident. d. Tannins mit d. α -Digallassäure 3 3167.
- Walker, A. J., s. Auwers, K.
- Wallach, O., u. Borsche, W., Sulfonale cycl. Ketone 1 338.
- Wedekind, E., Bildungsweisen d. *p*-1-Nitrodiphenyltetrazole 1 473; halbseit. Ersatz einer Diazogruppe im Diphenyltetrachlorid dch. H 1 479; Abbau d. Diphenyltetrazole z. Bladin'schen *N*-Phenyltetrazol 1942; Schmelzpunktregelmässigkeit. *N*-halt. Fünfringe 1 949; Dimethyl-1,4- β -naphthol 2 1675; *N*-halt. Derivate d. Santonsäure 2 1680; *o*-Oxyguanazybenzol 2 2353.
- Wedekind, E., u. Stauwe, L., Fernwirk. von Substituenten auf d. Ringschluss zu Tetrazoliumbasen 2 1746.
- Weil, Th., s. Erlwein, G.
- Weinland, R. F., u. Alfa, J., Fluorsulfat u. Fluorphosphat d. K bez. Rb 1 123.
- Weissberg, J., s. Engler, C.
- Wentzel, M., s. Thoms, H.
- Wernick, W., u. Wolfenstein, R., Einw. von H_2O_2 auf *N*-alkylierte Piperidinbasen 2 1553.
- Wetter, A., s. Kehrman, F.
- Widera, R., Elektrolyse von Nitroso- α -Piperolin u. Nitroso-Tetrahydrochinolin 2 2276.
- Widman, O., u. Cleve, A., Oxy-3-triazol-1,2,4 u. einige Acidylsomi-carbazide 1 378.
- Wiede, O. F., Salze d. Ueberchromsäure 1 516, 3 3139.
- Wijs, J. J. A., Jod-Additionsmethode 1 750.
- Wildi, F., s. Tambor, J.
- Wilke, F., s. Vorländer, D.
- Will, W., u. Lenze, F., Nitrit. von Kohlehydraten 1 68.
- Willgerodt, C., Jodäthylverbb., dargest. dch. Einw. d. Jodäthylchlorid auf metallorgan. Hg-Verbb. 1 915.
- Willstätter, R., Constitut. d. Spaltungsprodd. von Atropin u. Cocain 2 1534 (vgl. auch 2 1319); Benzal-tropinsäure 2 1587; Tropinpinakon 2 1672; Berichtig. 2 1819; Abbau d. Egonins zum Suberon 2 2498.
- Willstätter, R., u. Müller, Wilh., Tropyamine. IX. 1 1202; Constitut. d. Egonins 3 2655.
- Winterstein, E., Ueb. d. aus Chagual-Gummi entstehend. Glucosen (*inact.* Galactose u. Xylose) 2 1571.
- Wislicenus, W., Kupferverbb. d. Dicarboxyglutaminsäureesters 1 140; Geschichte d. Anhydrobisdiketohydrindens (Bindons) 3 2935; Benzylbrenztraubensäure 3 3133; bas. Cu-Verbb. d. Acetessigesters u. Benzoylessigesters 3 3151.
- Wislicenus, Wilh., Goldstein, K., u. Münzeshaimer, M., Constitut. d. Oxallävulinsäureesters (Diketopimelinsäureester) 1 622.
- Wislicenus, W., u. Kiesewetter, M., Homologe d. Oxalessigesters 1 194.
- Wislicenus, W., u. Münzeshaimer, M., Kohlenoxyd-Spalt. d. Oxalessigesters u. seiner Abkömml. (IV. Mittheil.); Benzyloxalessigester 1 551.
- Wohl, A., Acetale d. Acroleins u. d. Glycerinaldehyds 2 1796; Synthese d. *r*-Glycerinaldehyds 2 2394; Geschichte d. Phenylhydroxylamins 2 2543.
- Wolf, C., Einw. von Chlorfumar-säureester auf Amidoxime 2 2110.
- Wolfenstein, R., s. Wernick, W., Bandow, Er., u. Maass, E.
- Wolfs, H., s. Bülow, C.

Wolkoff, A., u. Menschutkin,
B. N., Umwandl. d. Trimethylens
in Propylen 3 3067.
Wolman, L., s. Pechmann, H. v.
Wróblewski, A., Was ist Osbor-
ne'sche Diastase? I 1127; chem.
Beschaffenh. d. amylyt. Fermente
I 1130; Zus. d. Buchner'schen
Hefepresssaftes 3 3218.

Z.

Zelinsky, N., Reductionsvorgänge
in Ggw. von Pd 3 3203.
Zelinsky, N., u. Naumow, S.,
Untersuch. in d. Hexamethylenreihe.
VII. Dimethyl-1.4-hexamethylen;
Synthese eines zweiten Octonsäptens
3 3206.
Zimmerli, F., s. Kehrman, F.

Sachregister.

Die einzelnen organischen Verbindungen von bekannter empirischer Formel s. im Formelregister, S. 3448 ff.

Abkürzungen:

<p><i>act.</i> = activ <i>asymm.</i> = asymmetrisch <i>i</i> = iso <i>inact.</i> = inactiv <i>m</i> = meta</p>	<p><i>n</i> = normal ¹⁾ <i>o</i> = ortho <i>p</i> = para <i>ps</i> = pseudo <i>racem.</i> = racemisch</p>
<p><i>symm.</i> = symmetrisch.</p>	

1 vor den Seitenzahlen bedeutet Band I,
 2 » » » » » II,
 3 » » » » » III.

A.

- | | |
|--|---|
| <p>Acetal, $C_2H_4O_2$.
 Acetaldehyd, C_2H_4O.
 Acetale, Acetal-Bild. bei <i>o</i>-substituirt. aromat. Aldehyden <i>E. Fischer, G. Giebe</i> 1 545; Darst. mittels Formimidoäthern bezw. Orthoameisensäureestern <i>L. Claisen</i> 1 1011; Einw. Alkohol-entziehender Mittel <i>ders.</i> 1 1019; Darst. aromat. — u. Aldehyde <i>E. Fischer, E. Hoffa</i> 2 1989.
 Acetamid s. $C_2H_4O_2$, Essigsäure, Amid d. —.
 Acetanilid s. C_6H_7N, Anilin, Acetylverb. d. —.</p> | <p>Acetessigester s. $C_4H_6O_3$, Acetessigsäure, Aethylester d. —.
 Acetol, $C_2H_4O_3$.
 Aceton, C_3H_6O.
 Acetonbasen, Condensat. cycl. — mit Mercaptanen <i>H. Pauly</i> 3 3145.
 Acetonine, Bild. aus γ-Halogenpiperidinen <i>H. Pauly, C. Harries</i> 1 667.
 Acetonyl-Radical, C_2H_5O.
 Acetophenon, C_8H_8O.
 Acetothiänon, C_8H_8OS.
 Acetoxim s. C_2H_5O, Aceton, Oxim d. —.
 Acetylen, C_2H_2.
 Acetylglykol, $C_2H_4O_2$.</p> |
|--|---|

¹⁾ Dagegen bedeutet N, dass die folgende Gruppe an Stickstoff gebunden ist; analog weist O auf einen Sauerstoffäther hin.

- Acetylenmonoureid, s. $C_2H_4ON_2$,
Imidazol.
- Acetylgruppe, C_2H_3O . — Einfluss
auf d. Ringschluss zu Tetrazolium-
verb. *E. Wedekind, L. Stauwe* 2
1748.
- Acetylierung von Amidoverbb. mit
Thioessigsäure *B. Pawlewski* 1 661.
- Acetyl-Rest, C_2H_3O .
- Acidyl-semicarbaide, Darst.,
Fig., Anal. *O. Widman, A. Cleve*
1 378.
- Aconitinsäure, $C_8H_8O_6$.
- Acensäure, $C_2H_4O_4$.
- Acrolein, C_3H_4O .
- Acrylsäure, $C_3H_4O_2$.
- Acrylsäuren, Darst. homolog. —
aus Alkyldenmalonsäuren *E. Knoe-
venagel* 3 2596.
- Activität, Optische, Untersuch.
d. — — (u. Molekularrotat.) ho-
molog. Verbindd. *L. Tschügaff* 1
360, 2 1775; Theorie d. Spalt. rac-
cem. Verb. dch. opt.-act. Körper
W. Marckwald, A. Chwolles 1 733;
Abnahme bezw. Verschwinden d.
— — von Estern halogensubstitu-
irt. Bernsteinsäuren, Propionsäuren,
Phenyllessigsäuren *P. Walden* 2 1416,
1421; Einfluss d. Associat. von
Flüssigk. auf d. — — *L. Tschü-
gaff* 2 2451.
- Activierung d. Sauerstoffs (dch.
Terpentinöl) *C. Engler, J. Weissbach*
3 3046; (dch. Triäthylphosphin)
dies. 3 3055.
- Aeylnitramine, Spectrochem. Verh.
u. Constitut. *J. W. Brühl* 2 1469.
- Adenin, $C_5H_5N_5$.
- Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$.
- Adresse an Geh.-Rath Prof. F.
Tiemann, Text d. — 1 232.
- Aepfelsäure, $C_4H_6O_5$.
- Aesculetin, $C_9H_6O_4$.
- Aethan, C_2H_6 .
- Aethenyl-Radical, C_2H_3
(= $CH_2.C$).
- Aether, C_2H_5O .
- Aethindiphtalid, $C_{18}H_{10}O_4$.
- Aethosafraninon, $C_{14}H_{13}ON_3$.
- Aethosafranin, $C_{14}H_{13}O_2N_3$.
- Aethotoluaposafranin, $C_{15}H_{17}ON_3$.
- Aethotoluaposafranin, $C_{15}H_{17}ON_3$.
- Aethotoluaposafranin, $C_{15}H_{17}ON_3$.
- Aethoxy-Gruppe, C_2H_5O .
- Aethylen, C_2H_4 .
- Aethylen-*ps*-thioharnstoff,
 $C_2H_6N_2S$.
- Aethyliden-Radical, C_2H_3
(= $CH_2.CH$).
- Aethyl-Gruppe, C_2H_5 .
- Affinitäts-Grösse entgegengesetzt
opt.-act. Säuren gegenüber opt.-act.
Basen *W. Marckwald, A. Chwolles*
1 784.
- Alanin, $C_3H_7O_2N$.
- Albumin, Darst. von aschefreiem —,
Verh. d. S in — — vergl. mit dem
in Halogeneiweisskörpern; S-Gehalt,
Verh. gg. alkal. PbO-Lsg., Mol-
Gew., Einw. d. Halogene *E. Harnack*
2 1938, 1942.
- Aldehyde, Condensat. mit Phenolen
u. Phenolcarbonsäuren *L. Kahl* 1 143;
Acetalbild. d. *o*-substituirt. aromat.
— *E. Fischer, G. Giebe* 1 545;
Condensat. von Nitromethan mit
substituirt. aromat. — *Th. Posner*
1 656; Condensat. aromat. — mit
Brom-2-indanon *W. Klobski, St. v.
Kostanecki* 1 721; Condensat. mit
Acetessigester bei Ggw. von NH_3
u. Aminen *E. Knoevenagel* 1 730,
738; Ueberf. in Acetale mittels
Formimidoäther *L. Clausen* 1 1012;
Synthese aromat. — aus Phenol-
äthern u. HCN in Ggw. von HCl
u. $AlCl_3$ *L. Gattermann* 1 1149;
Condensat. mit Chinonen im Sonnen-
licht *H. Klinger, W. Kolvenbach* 1
1214; Synthesen aromat. Oxy.—
aus Phenolen u. HCN bei Ggw. von
 $AlCl_3$ *L. Gattermann, W. Berchel-
mann* 2 1765; Darst. aromat. Ace-
tale u. — *E. Fischer, E. Hoffa* 2

- 1989; Ueberf. aliphat. — in 1,2-Diketone *H. v. Pechmann* 2. 2123; Condensat. mit Malonester unt. d. Einfl. von NH_3 u. organ. Aminen *E. Knoevenagel* 3 2585; Condensat. mit Malonsäure deb. NH_3 u. organ. Amine *ders.* 3 2596; Verb. substit. Aminonitrile gg. aromat. — bei Ggw. von Alkali *W. v. Miller, J. Ploechl* 3 2699, 2718; Einw. alkal. H_2O_2 -Lsg. *O. Blank, H. Finkenbeiner* 3 2979; Condensat. von Benzylcyanid mit aromat. — *M. Henze* 3 3059.
- Aldehydharz, Bild. beim Faulen von Rüben; Bezieh. zu einer Harzsäure aus Rübensaft; Verb. bei d. Reduct. *E. O. v. Lippmann* 1 677.
- Aldehydo-Gruppe, CHO.
- Aldehydphenoxysäuren, Derivate d. Aldehyd-Phenylkohlenensäure u. — Phenoxyessigsäure *H. Cajar* 3 2803.
- Aldehydsäuren, Z. Darst. aus Ketonen nach *Hinsberg* u. *Bouveault* *C. Graebe, F. Trümper* 1 374; Amide von —, Umwandl. in *m*-Indolonderivate *A. Bistrzycki, E. Fynn* 1 922; *A. Bistrzycki, E. Fink* 1 930.
- Alkalihyperoxyde, Verbb. mit Salzen d. Ueberwolfram- u. d. Uebermolybdän-Säure *P. Metkoff, L. Pissarjewski* 1 632; Verbb. mit Hypertitanen u. Hyperboraten *ders.* 1 678; Constitut. d. Verbb. mit Ubersäuren *ders.* 2 2450.
- Alkoholbasen aus: Methylamin *L. Knorr, H. Matthes* 1 1069; — aus Aethylamin *L. Knorr, W. Schmidt* 1 1072.
- Alkohole, Geschw. d. Esterificat. aromat. — *N. Menschutkin* 2 1428; Einw. flüss. CO_2 auf — *W. Hempel, J. Seidel* 3 3000.
- β -Alkylamino-crotonsäuren, Ueberf. in Dihydropyridine u. Alkyliden-bis-acetessigester *E. Knoevenagel* 1 740.
- N-Alkyl-Chinolone, Einw. v. PO_2 *O. Fischer* 1 609.
- Alkylen-indoline, Definit. *G. Plancher* 2 1492.
- Alkyliden-Acetessigester, Darst., Ueberf. in Dihydropyridine *E. Knoevenagel* 1 730, 740; Ueberf. in Alkyliden-bis-acetessigester dch. Diäthylamin *E. Knoevenagel, W. Faber* 3 2778.
- Alkylidenamine, Bild. bei d. Condensat. von Malonester mit Aldehyden dch. NH_3 u. organ. Amine *E. Knoevenagel* 3 2585; Ueberf. in Alkylidenmalonsäuren u. homologe Acrylsäuren *ders.* 3 2596.
- Alkyliden-bis-acetessigester, Bild. aus Aldehyden u. Acetessigester bei Ggw. von NH_3 od. Aminen, aus Alkyliden-bis-dialkylaminen u. Acetessigester, aus Aldehyden u. β -Dialkylamino-crotonsäureestern, aus Alkylidenacetessigestern u. Acetessigester od. β -Dialkylamino-crotonsäureestern *E. Knoevenagel* 1 730, 740; Bild. aus Alkylidenacetessigestern u. Diäthylamin *E. Knoevenagel, W. Faber* 3 2773.
- Alkylidenbisamine, Bild. bei d. Condensat. von Malonester mit Aldehyden dch. NH_3 u. organ. Amine *E. Knoevenagel* 3 2585; Ueberf. in Alkylidenmalonsäuren u. homologe Acrylsäuren *ders.* 3 2596.
- Alkyliden-malonester, Verwend. zur Darst. von Dihydropyridinen *E. Knoevenagel, A. Eries* 1 761.
- Alkylidenmalonsäuren, Darst., Ueberf. in homologe Acrylsäuren *E. Knoevenagel* 3 2596.
- Alkylnitrite, Spectrochem. Untersuch., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1352.
- Alkylphosphinsäureester, Bild. aus d. Jodalkylaten d. O-Phosphine *A. Michaelis, R. Kaehne* 1 1048.
- Alkylphosphinsäuren, $\text{R.PO}_2\text{H}_2$.

- N-Alkyl-pyridone, Einw. von PCl_5 . *O. Fischer* 1 609.
- Alkylsulfaminsäuren, $\text{E.NSO}_2\text{H}_9$.
- Alkylsulfite, Darst., Eig., Anal. Constitut., Unterscheid. von Alkylsulfonaten, elekt. Leitfähigkeit. *A. Rosenheim, O. Liebknecht* 1 408.
- Alkylsulfonate, Bild., Eig., Constitut., Unterscheid. von Alkylsulfiten. *A. Rosenheim, O. Liebknecht* 1 410.
- Alkylthionaminsäuren, $\text{H.NSO}_2\text{H}_9$.
- Allocaffein, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3$.
- Allocaffursäure, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$.
- Allofluorescein, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4$.
- Allo-Limonal, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$.
- Allotrop. Definit. *K. Schumann* 1 128.
- Alloran, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$.
- Alloziminssäure, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_9$.
- Allyl-Radical, C_3H_5 .
- Allylamino-malonsäureester, Darst., Ueberf. in Indoxylsäureester u. Indigofarbstoffe. *R. Blank* 2 1814.
- Alphylhydrazine, Bild. *A*-acylirt. — aus Nitro-aldehydazonen. *E. Bamberger* 3 2628.
- Alphylnitramine, Spectrochem. Verh., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1470.
- Alphylnitromethane, Constitut. *J. W. Brühl* 2 1351 Anm.
- Aluminium, Trenn. von Hg mittels NH_2OH . *P. Jannasch u. F. Alfvers* 2 2282; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Amisensäure, CH_2O_2 .
- Amide s. Säureamide.
- Amidoxime, Einw. von Chlor-fumarsäureester. *C. Wolf* 2 2110.
- Amidoxylverbindungen, Oxydat. zu Nitroso- u. Nitro-Verbb. *O. Piloty* 2 1878.
- Amine, Einw. aromat. — auf Benzalacetophenon. *J. Tambor, F. Wildt* 1 350; Einw. prim., sec. u. tert. — auf *o*-Xylylbromid. *M. Scholtz* 1 414, 1154; *A. Parthait, Th. Schumacher* 1 391; Acetylir. mit Thioessigsäure. *B. Paulsenki* 1 661; condens. Wirk. d. NH_3 u. organ. — bei d. Rk. zw. Aldehyden u. Acetessigester. *E. Knoevenagel* 1 738; Verwend. von tert. — + P_2O_5 od. Säurechloriden zur Abspalt. von Alkohol aus Acotalen. *L. Claisen* 1 1019; Verwend. tert. — zur Darst. von Säurecyaniden. *ders.* 1 1023; Perhaloide tert. aromat. — *A. Samleben* 1 1142; Einw. von *o*-Xylylbromid auf prim. aromat. — *M. Scholtz* 2 1154; Geschw. d. Umsetz. fettaromat. — mit Brom-Allyl. *N. Menschutkin* 2 1426; Charakterisir. dch. d. Verh. gg. *o*-Xylylbromid. *M. Scholtz* 2 1707; Verwend. organ. —: z. Condensat. von Malonester mit Aldehyden. *E. Knoevenagel* 3 2585; z. Condensat. von Malonsäure mit Aldehyden. *ders.* 3 2596; Bigonithüml. Oxydat. cycl. — (Ueberf. von *l*-Amino-indazolen in Oxy- β -phontriazine). *E. Bamberger, A. v. Goldberger* 3 2636; Einw. von salpetrig. Säure auf sec. aromat. — *R. Stoermer* 3 2523; Regelmässigkeit. bei d. Einw. von N_2O_3 auf sec. u. tert. — *J. Pinnow* 3 2982 Anm.; Nitrit. tert. aromat. — dch. N_2O_3 . *C. Häussermann, E. Bauer* 3 2987; Vergl. d. mit α -Bromfettsäureestern in React. gebracht. aromat. — *C. A. Bischoff* 3 3025; Verkett. von aromat. einsäurig. — mit α -Bromfettsäurebromiden. *ders.* 3 3286; Verkett. zweisäurig. aromat. — mit α -Bromfettsäurebromiden. *ders.* 3 3241; Einw. von Formaldehyd auf zweisäurige — *ders.* 3 3248; Darst. secund. — aus Sulfamiden. *W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Hülshoff* 3 3261.
- Aminoaldehyde, Constitut. d. — aus Piperidinbasen, Auffass. als Piperidin-N-oxyde. *E. Maass, R. Wolfenstein* 3 2687.

- α -Amino-Chinoline**, Bild. aus substituiert. *o*-Aminoaziminsäurenitrilen *R. Pschorr* 2 1239.
- 12-Amino-indazole**, Bild., Ueberf. in Oxy- β -phenotriazino, Verh. bei d. Oxydat. *E. Hamberger, A. v. Goldberger* 3 2636, 2639.
- Aminoketoné**, Darst. aliph. — (α -Xylyl- α -amino-aceton, *p*-Methyl- ω -amino-acetophenon) *H. Ryan* 2 2199.
- Amino-mercaptano**, Bild. aus μ -Markapto-thiazolinon *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2836.
- Aminonitrile**, Verh. substituiert. — gg. arom. Aldehyde bei (Gw. von Alkali) *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2699, 2718.
- α -Aminosäuren**, Bild. aus α -Keton säuren *E. Erlenmeyer jun.* 2 2238.
- Ammoniak**, Condensir. Wirk. d. — α . organ. Amine bei d. React. zwischen Aldehyden u. Acetessigester *E. Knoevenagel* 1 738; Affinitätsconstante *W. B. Davidson, A. Hantusch* 2 1633; Verwend. zur Condensat. von: Malonester mit Aldehyden *E. Knoevenagel* 3 2585; Malonsäure mit Aldehyden *ders.* 3 2596.
- Ammoniumfluorid**, Verwend. als Antizymoticum, Verh. gg. Fermente *H. Abeles* 2 2264.
- Ammoniumhyperoxyd**, Darst. d. Verb. $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Fig., Anal., Verh. gg. Superoxydo *P. Melikoff, L. Pissarevsky* 1-152; Darst., Fig., Anal. d. Verb. $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ *dis.* 1 446.
- Ammoniumnitrit**, Bild. aus Ammoniumhyperoxyd *P. Melikoff, L. Pissarevsky* 1 448.
- Ammoniumsalze**, Reactionsfähigk. organ. — (Verh. d. Trimethylphenylammoniumsalze gg. Br. Salpetersäure, Einw. v. Br auf Triäthylallylammoniumbromid) *J. Tafel* 1 1152 (vgl. auch Berichtig. 1 1349): (Verh. d. Trimethyl-acetonyl-ammoniumbromids gg. Br) *W. Brendler, J. Tafel* 3 2683; Hg-Doppelsalze organ. — *D. Strömholm* 2 2291.
- Amylalkohol**, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$.
- Amylester**, Opt. Verh. d. — arom. Säuren *L. Techigaeff* 2 1779.
- Amyl-Radical**, C_5H_{11} .
- Analyse**, Trenn. d. Hg- von Bi-Salzen *L. Vanino, F. Treubert* 1 129; Trenn. d. Ceritmetalle *W. Muthmann, H. Rölig* 2 1718; Verwend. von Formaldehyd in d. quantitat. — *L. Vanino* 2 1765, 3 3136; *L. Vanino, F. Treubert* 2 1303; quantitat. Metalltrenn. durch Hydroxylamin u. Hydrazin *F. Jannasch* 2 2377; Arbeiten mit H_2S *C. Graebe* 3 2981; Unterscheid. von Ozon, salpetriger Säure u. H_2O_2 *G. Ertwein, Th. Weyl* 3 3158; qualit. — d. Edelmetalle *F. Mylius, R. Dietz* 3 3191.
- Anhalonidin**, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$.
- Anhalonin**, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$.
- Anhalonium Lewinii**, Alkaloide aus — *A. Heffter* 1 1194.
- Anhydridbildung** aliph. Dicarbonsäuren (bei d. Einw. von Essigsäureanhydrid auf d. verd. Sodalag.) *K. Auwers* 2 2112.
- Anhydrobiadiketohydrinden**, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$.
- Anilide**, Einw. von Essigsäureanhydrid auf d. — zweibas. Säuren *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 336.
- Anilidoxime**, Bild., Fig., Anal. *H. Ley* 1 240.
- Anilinbasen**, Geschw. d. Umsatz. mit Bromallyl u. Brommethyl *N. Menschutkin* 2 1424; Schmelz- u. Koch-Punkt d. Chlorhydrate, Trenn. *F. Ullmann* 2 1698.
- Anisaldehyd**, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$.
- Anisidin**, $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}$.
- Anisole**, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$.
- Anisole**, Ueber alkylirt. — u. Pho-

- netole I. *o*-Aethylphenetol *P. Jannasch, W. Hinrichsen* 2 1824.
 Anissäure, $C_8H_8O_3$.
 Anthracen, $C_{14}H_{10}$.
 Anthracenderivate, Bild. aus *p*-Oxyphenylphthaliden *A. Bistrzycki, Yessel de Schepper* 3 2790.
 Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$.
 Anthranilsäure, $C_7H_7O_2N$.
 Anthranol, $C_{11}H_{10}O$.
 Antimon, Trenn. von Hg mittels NH_3 . OH *P. Jannasch, G. Devin* 2 2380; Verstäub. von — Elektroden bei d. Elektrolyse mit Gleichstrom *G. Bredig, F. Haber* 3 2745; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
 Antimontrichlorid, Einw. auf Quecksilberdiphenyl u. Triäthylstibine *J. Hasenbäumer* 3 2911.
 Antimon-Verbindungen, Darst. organ. — *J. Hasenbäumer* 3 2910.
 Antipepton, Einw. d. Halogene *F. G. Hopkins, St. Pinkus* 2 1325.
 Antipyrin, $C_{11}H_{12}ON_2$.
 Aposafrafin, $C_{18}H_{15}ON_3$.
 Aposafrafin¹⁾, — u. Azoniumverbb. aus Tolusafrafin *F. Kehrman, A. Welter* 1 966; Synthese von — *G. F. Jaubert* 1 1186.
 Aposafrafin, $C_{18}H_{15}ON_3$.
 Aposafrafinone, Synthese von — *G. F. Jaubert* 1 1188.
 Apparat von Beckmann, Siedepunktsbestimm. wss. Lsgg. im — *W. Marckwald, A. Chwolles* 1 791.
 Apparate. — z. Bestimm. d. Mol.-Gew. nach d. Siedemethode *W. Landsberger* 1 460; — z. Nachweis d. Fluorescenz *R. Meyer* 1 513.
 Apparate, Gasometrische, Gasmessröhre mit Reservräumen u. zweischenklig. Messgefäß, App. z.
- Gasmessung bei period. wechsell. Vol. *O. Bleier* 1 236.
 Araban (von Wróblewski), Ident. mit einem Kohlehydrat aus Gerstenmehl *Th. B. Osborne* 1 256.
 Arabinose, $C_5H_{10}O_5$.
 Arginin, $C_6H_{14}O_2N_4$.
 Argon, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762; Entdeck., spec. Wärme, spec. Gew., Stell. im period. System, Atomgew., Vork., Löslichk. in W., Darst. aus Luft, Verflüssig. *W. Ramsay* 3 3111.
 Arsen, Trenn. v. Hg mittels NH_3 . OH *P. Jannasch, G. Devin* 2 2379; Verstäub. von — Elektroden bei der Elektrolyse mit Gleichstrom. *G. Bredig, F. Haber* 3 2745; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
 Arsenquecksilber, As_2Hg_3 , Bild., Eig., Anal., Constitut., Einw. von Alkyljodiden *A. Partheil, E. Amort* 1 595, 596.
 Arsenverbindungen, Darst. organ. — *A. Partheil, E. Amort* 1 596.
 Arsenwasserstoff, Einw. auf $HgCl_2$ *A. Partheil, E. Amort* 1 594.
 Asparaginsäure, $C_4H_7O_4N$.
 Association, Ueber — (Erwider. an I. Traube) *A. Fock* 1 506; Einfluss d. — d. Flüssigk. auf d. opt. Drehungsvermögen ders. *L. Tschugaeff* 2 2451; Einfl. d. — auf d. Krystallisationsvorgang *I. Traube* 1 1081.
 Associationsfactor, Formel für Berechn. d. — *I. Traube* 1 133.
 Atome, Theoret. über d. Natur d. — *L. Dulk* 2 1866.
 Atomgewicht — od. Atomgravitation? mathem. Berechn. d. Atomgew. mehrwerthiger Elemente *L. Dulk* 1 1865; Bericht d. Commiss. f. d. Festsetz. d. — *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2761.
 Atomgravitation, Atomgew. od. —? Berechn. d. —, Bezieh. zur

¹⁾ Im Formelregister sind die Aposafrafinone als Ammoniumhydroxyde registriert.

- Dichte d. Elemente. *L. Dulk* 2 1865, 1868.
- Atomvolumen, Grösse d. — *I. Traube* 1 131.
- Atropin, $C_{17}H_{23}O_3N$.
- Atrosin, $C_{17}H_{21}O_4N$.
- Aurantiol s. Linalool, $C_{10}H_{18}O$.
- Aurine, Bedingg. d. Bild. *L. Kahl* 1 143.
- Autoracemisirung von Estern d. halogensubstituir. Bornsteinsäure, Propionsäure u. Phenylacessäure *P. Walden* 2 1416.
- Azammoniäcverbindungen, Definit. *E. Nietski, A. Raillard* 2 1460.
- Azaroelsäure, $C_8H_9O_3N$.
- Azelaensäure, $C_9H_{15}O_4$.
- Azelaol, $C_9H_{16}O$.
- Azelaon, $C_9H_{14}O$.
- Azimido, Ueberf. in Carbazole *F. Ullmann* 2 1697.
- Azimidoverbindungen d. Benzimidazole, Bild., Eig., Anal., Einw. von Br, Ueberf. in Azofarbstoffe *St. v. Nientowski* 1 314.
- Azobenzol, $C_{12}H_{10}N_2$.
- Azofarbstoffe, Theorie d. Bild. von — *A. Hantzsch* 1 346; Elektrosynthese gemischt. — *W. Löb* 2 2201; Vergl. mit Azomethinverb. *R. Mühlau* 2 2250; Substitutionsregelmässiggk. bei d. Bild. d. — *J. Pinnow, A. Matcovich* 2 2514; vgl. auch Azoverbindungen.
- Azogruppe, Einfluss auf d. Ringchluss zu Tetrazolumverb. *E. Wedekind, L. Staurer* 2 1748.
- Azohydroxyamide, Vergleich mit Oxyamidinen *H. Ley* 1 244.
- Azomethinverbindungen, Darst. arom. —, Vergleich mit Azokörpern *R. Mühlau* 2 2250.
- Azoniumverbindungen, Platzwechsel d. orthochinoiden Doppelbind. in d. — u. dessen Ursachen *F. Kehrman* 1 977; Condensat. mit Methylenverb. *F. Sachs* 3 3073; Tractoriell. Effect. d. Einf. von Aminogruppen in — *F. Kehrman, Rademacher, Feder* 3 3076.
- Azophenin, $C_{20}H_{24}N_4$.
- Azophenole, Salz- u. Hydrat-Bild. d. — *J. T. Hewitt, T. Moore, A. Pitt* 2 2114.
- Azoverbindungen, VIII. Untersuchung üb. Reductionsprodd. von — *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 890; Bild. gemischt. — aus Thionylaminen u. Alkylhydroxylaminen *A. Michaelis, K. Petow* 1 985, 997; Hydrazine u. — d. Pyridin-Reihe *W. Marekwald* 2 2496; vgl. auch Azofarbstoffe.
- Azoxime, Derivate d. Kerns $C_6H_5ON_2$ (z. B. Dibenzylazoxim $C_{14}H_{10}ON_2 = C_2(C_6H_5)_2ON_2$).
- Azoxyalphyle, Spectrochem. Verb., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1361.

B.

- Bäckerhofs, Charakterisir. *M. Delbrück* 2 1920.
- Barbitursäure, $C_4H_4O_3N_2$.
- Baryum, Darst. von neutral. selenigs. —: Trenn. von Se dch. NH_3 . OH *P. Jannasch* 2 2391; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Bockmann'scher Apparat s. Apparat.
- Beckmann'sche Umlagerung s. Umlagerung.
- Benzaldehyd, C_7H_6O .
- Benzaldoxim s. C_7H_6O , Benzaldehyd, Oxim d. —.
- Benzal-Rest, $C_7H_5 (=C_6H_5.CH)$.
- Benzamid s. $C_7H_6O_2$, Benzoesäure, Amid d. —.
- Benzanilid s. $C_7H_6O_2$, Benzoesäure, Anilid d. —.
- Benzazimid, $C_7H_5ON_3$.
- Benzonyl-Rest, $C_7H_5 (=C_6H_5.C)$.
- Benzhydrol, $C_{13}H_{12}O$.
- Benzhydriamin, $C_{13}H_{12}N$.
- Benzeidin, $C_{12}H_{12}N_2$.
- Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$.

- Benzimidazol, $C_7H_5N_2$.
 Benzimidazole, Asimidoverbb. d.
 — St. v. Niementowski 1 314.
 Benzochinon, $C_6H_4O_2$.
 Benzoesäure, $C_7H_6O_2$.
 Benzoin, $C_{14}H_{12}O_2$.
 Benzofingelb, $C_{21}H_{12}O_4$.
 Benzol, C_6H_6 .
 Benzolcarbonsäuren, Esterificir.
 mit Diazomethan H. v. Pechmann
 1 501.
 Benzolderivate, Ueberf. monocycl.
 Terpene in — A. v. Baeyer, V. Villiger
 2 1401, 2067.
 Benzolkern, Vergl. d. Einfl. von
 Substituenten im — auf d. Verkett.
 d. arom. Basen mit α -Bromfett-
 säureestern C. A. Bischoff 3 3028.
 Benzolring, Zur Kenntniss d. —
 (Vertheil. d. Umsatzungsgeschw. bei
 d. Bild. d. — aus d. offenen Kette,
 Einfluss d. — auf d. Seitenketten)
 N. Menschutkin 2 1423.
 Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$.
 Benzothiazol, C_7H_5NS .
 Benzoylchlorid s. $C_7H_5O_2$, Benzoesäure,
 Chlorid d. —.
 Benzoylgruppe, C_7H_5O (= C_6H_5 .
 CO.), Einfluss auf d. Ringschluss
 zu Tetrazoliumverbb. E. Wedekind.
 L. Stauwe 2 1748.
 Benzyl-Gruppe, C_7H_7 (= C_6H_5 .
 CH_2 .).
 Benzyliden-Rest, C_7H_6 (= C_6H_5 .
 CH :).
 Benzylsulton, $C_7H_6O_2S$.
 Bericht d. Commission f. d. Festsetz.
 d. Atomgew. H. Landolt, W. Ostwald,
 K. Seubert 3 2761.
 Berichtigung betr. Labilität von
 Proteinstoffen in Pflanzenzellen O.
 Loew 1 656.
 Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$.
 Bernsteinsäuren, Alkylirte, An-
 hydriar. dch. Essigsäureanhydrid
 bei Ggw. von Soda K. Auwers 2
 2118.
 Beryllium, Atomgew. H. Landolt,
 W. Ostwald, K. Seubert 3 2762.
 Betaine, Darst. von arom. P-halt.
 — u. Carbonsäuren ders. F. Conen
 3 2919.
 Bierhofen, Eig. Charakterisir. M.
 Delbrück 2 1920.
 Bindon, s. $C_{12}H_{10}O_2$, Anhydrobis-
 diketohydrinden.
 Biphtalyl, $C_{10}H_8O_4$.
 Bisaccharide, Nitrir. W. Will. F.
 Lenz 1 81.
 Bisdiketohydrinden, $C_{18}H_{10}O_4$.
 Bismarckbraun, s. $C_{12}H_{12}N_2$, Ben-
 zol-disazo-m-phenylendiamin.
 Biuret, $C_2H_5O_2N_3$.
 Blausäure, CHN .
 Blei, Abscheid. aus Pb-salzen dch.
 alk. $SnCl_2$ -Lsg. L. Vanino, F. Freu-
 bert 1 1118; Einw. von metarsenigs.
 Na auf — Salze C. Reichard 2 2166;
 Trenn. von Hg mittels NH_3 . OH P.
 Jannasch, G. Devin 2 2378; Atom-
 gew. H. Landolt, W. Ostwald, K.
 Seubert 3 2762.
 Bleihyperoxyd, Darst. aliph. Di-
 aldehyde mittels —, Einw. auf α -
 Oxyssäuren A. Baeyer, H. v. Liebig
 2 2106, 2110.
 Bleikathoden, Zerstäub. bei der
 Elektrolyse mit Gleichstrom G. Bre-
 dig, F. Haber 3 2741.
 Bleiorthoarsenit, Bild., Eig., Anal.
 C. Reichard 2 2166.
 Bleiweiss, Elektrolyt. Bild. G. Bre-
 dig, F. Haber 3 2743.
 Bor, Mathem. Berechn. d. Atomgew.
 L. Dulk 1 1869; Atomgew. H.
 Landolt, W. Ostwald, K. Seubert 3
 2762.
 Borneol, $C_{10}H_{18}O$.
 Brenner f. d. Beckmann'schen
 Siedeapp. W. Marckwald, A. Chwoles
 1 793.
 Brennerofen, Charakterisir. M.
 Delbrück 2 1920.
 Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$.
 Brenztraubensäure, $C_5H_4O_2$.

- Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$.
 Brom, Verdampfungswärme u. Mol.-Gew. im flüssig. Zustand *I. Traube* 2 1563; Mathem. Berechn. d. Dichte d. — *L. Dulk* 2 1871; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Bromalhydrat, $C_2H_5O_2Br_2$.
 α -Bromfettsäurebromide, Verkett. mit Benzylanilin *C. A. Bischoff* 3 2676; Diphenylamin *ders.* 3 2681; Piperidin *ders.* 3 2845; Carbazol, *p*-Amino-azobenzol, Acetanilid *ders.* 3 2848; eisessig, arom. Aminen *ders.* 3 3236; weisessig, arom. Aminen *ders.* 3 3241.
- α -Bromfettsäureester, Verkett. mit: Benzylanilin *C. A. Bischoff* 3 2672; Diphenylamin *ders.* 3 2678; Piperidin *ders.* 3 2840; Carbazol, Benzylanilin, Diphenylamin, *p*-Amino-azobenzol, Acetanilid *ders.* 3 2848; Einw. auf Dimethylanilin *ders.* 3 3015; Vergl. d. mit — in React. gebracht. arom. Basen *ders.* 3 3025.
- Bromkaliun, Elektr. Leitfähig. in wss. Lsg. bei 0° u. in bromwasserstoffs. Lsg. *W. B. Davidson, A. Hantsch* 2 1626.
- Bromoform, $CHBr_3$.
- Bromomolybdänverbindungen, Darst., Eig., Anat., Mol.-Gew., Constitut., Verh. bei d. Elektrolyse *W. Muthmann, W. Nagel* 2 2009.
- Brompikrin, CO_2NBr_2 .
- Bromproteinochrom, Opt. Untersuch. *C. Beilker* 2 1607.
- Bromsilber, Reduct. mittels Form- aldehyd *L. Vanino* 2 1765, 3 3136.
- Bromwasserstoffsäure, Elektr. Leitfähig. bei 0° *W. B. Davidson, A. Hantsch* 2 1626.
- Brucein, $C_{23}H_{20}O_4N_2$.
- Buttersäure, $C_4H_8O_2$.
- Butylchloralhydrat, $C_4H_7O_2Cl_2$.
- i*-Butylglycerin, $C_4H_{10}O_3$.
- Butyrolin, $C_3H_6O_2$.
- Butyryl-Gruppe, C_4H_7O (= C_3H_7CO).
- Butyl-Gruppe, C_4H_9 .
- C.
- Caecoonalkaloide. III. Mittheil.üb. — (Pelletin, Mezeasin, Anhalonidin, Anhalonin, Lophophorin) *A. Heffter* 1 1193.
- Cadmium, Verdampfungswärme u. Mol.-Gew. im flüssig. Zustand *I. Traube* 2 1563; Mathem. Berechn. d. Atomgew. u. d. Dichte *L. Dulk* 2 1873; Einw. von metarsenigs. Na; auf — Salze *C. Reichardt* 2 2168; Trenn. von Hg mittels $NH_3.OH$ *P. Jannasch, G. Devia* 2 2379; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Cadmiumpyroarsenit, Bild., Eig., Anal. *C. Reichardt* 2 2168.
- Cäsium, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Cäsiumozomolybdate, Darst., Eig., Anal. *W. Muthmann, W. Nagel* 2 1841.
- Cäsiumtetramolybdat, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Ozomolybdate *W. Muthmann, W. Nagel* 2 1841.
- Caffeidin, $C_7H_{12}ON_4$.
- Caffein, $C_8H_{10}O_2N_4$.
- Calcium, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Calciumcarbid, Herstell. *H. Bunte* 1 18; Einw. auf Na_2O_2 *H. Hamberger* 1 451.
- Campher, $C_{10}H_{16}O$.
- Campherobion, $C_{10}H_{14}O_2$.
- Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$.
- Caprolacton, $C_6H_{10}O_2$.
- Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$.
- Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$.
- Carbaminogruppe, CH_2ON (= $NH_2.CO$).
- Carbaminsäure, CH_3O_2N .
- Carbanilid, $C_{12}H_{12}ON_2$.
- Carbazol, $C_{12}H_9N$.

- Carbazole, Bild. aus Azimidolphylen
F. Ullmann 2 1697.
- Carbinol, CH_3O .
- Carbonyl-Gruppe, CO .
- Carbostyryl, $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$.
- Carboxäthylgruppe, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$, —
Einfluss auf d. Ringschluss zu Tetrazoliumverb. *E. Wedekind, L. Staune* 2 1748.
- Carboxylglutarsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.
- Carboxylgruppe, CHO_2 , — Einfluss auf den Ringschluss zu Tetrazoliumverb. *E. Wedekind, L. Staune* 2 1748.
- Carburatation, Verwend. von Benzol z. — d. Leuchtgases *H. Bunte* 1 7.
- Carminsäure (Cochinillefarbstoff). Zur Kenntniss d. — III. Mittheil. [Formel ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$?)]; Bezieh. zur Indongruppe, Umwandl. in wasserunlös. Farbstoffe] *C. Liebermann* 2 2079.
- Carnaubasäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$.
- Carnaubylalkohol, $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}$.
- Caron, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$.
- Carvenon, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$.
- Carvestren, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.
- Carvon (Carvol), $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$.
- Carvotanacetone, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$.
- Carylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$.
- Casein, Einw. d. Halogene *F. G. Hopkins, St. Pinks* 2 1313, 1326; Bei d. Trypsinverdauung aus d. — entstehende Prodd. II. (Leucin) *F. Röhmann* 2 1988.
- Cedriret (Cörolignon), $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$.
- Cedrirete, Zur Kenntn. d. — *R. Nietzki, R. Bernard* 2 1334.
- Cellulose, Nitrir. *W. Will, F. Lense* 1 88 Anm.
- Cer, Werthigk., Darst. u. Mol.-Gew. d. Chlorids *W. Muthmann* 2 1835; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Ceritmetalle, Trenn., Löslichk. d. Sulfate in Wasser *W. Muthmann, H. Röhlig* 2 1718; Werthigk. *W. Muthmann* 2 1829.
- Cerotinsäure, $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$.
- Cersalze, Darst. aus Cerit, Trenn. von La. dch. ZnO bei Ggw. von KMnO_4 , Nachweis mittels H_2O_2 , Hydrate d. Sulfate *W. Muthmann, H. Röhlig* 2 1719, 1729.
- Cerssesquioxid, Zur Existenz d. — *W. Muthmann* 2 1931.
- Cerytalkohol, $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{O}$.
- Corylsäure, $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_2$.
- Chagnal-Gummi, Glucosen aus —, Eig., Bild. von Schleimsäure u. Furfurol *E. Winterstein* 2 1571.
- China-Alkaloide, Derivate d. — — (Desoxycinchonidin, Methyl-desoxycinchonidin, Desoxycinchonin, physiolog. Wirk. d. Desoxybasen, Verh. gg. Reductionsmittel, Sulfoderivate d. Cinchens, Dihydrocinchen, Verh. gg. SO_2) *W. Königs, M. Höppner* 2 2355.
- Chinaldin, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$.
- Chinin, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$.
- Chinit, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$.
- Chinolin, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$.
- Chinolon, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}$.
- Chinon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$.
- Chinone, Abhängigk. d. Oxydationskraft d. — von d. Constitut., Verh. gg. Hydrochinone, Analogie d. Azoniumverb. mit — *F. Kehrman* 1 978; Condensat. mit Aldehyden im Sonnenlicht *H. Klinger, W. Kolvenbach* 1 1214; Condensat. mit Hydrolen *R. Möhlau* 2 2351; Farbreact. mit Malonsäurederivaten *C. Liebermann* 3 2908.
- Chinoxim-methyläther, Polymerer (von Bridge) ist *p*-Dioxyglyoxim-*N*-phenyläther $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2$ *H. v. Pechmann, E. Seel* 1 297.
- Chinoxalin, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$.
- Chitosamin, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$.
- Chlor, Mathem. Berechn. d. Dichte *L. Dulk* 2 1871; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Chloral, $\text{C}_2\text{HOC}_2\text{Cl}_3$.
- Chloralhydrat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3$.

- Chloralide, Bild. aus α -Ketonsäureestern *R. Schiff* 2 1305.
- Chlorhydrin, $C_2H_7O_2Cl$.
- Chlor-Ionen, Wanderungsgeschw. bei 0° und bei 25° *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1630.
- Chlorjod, Verwend. zur Bestimmung d. Jod-Zahl *J. J. A. Wijs* 1 750; Anlager. an d. Salze tert. arom. Amine u. cykl. Acetonbusen *A. Samtleben* 1 1142.
- Chlorkalium, Elektr. Leitfähigkeit. wss. u. salzs. Lsgg. bei 0° *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1626.
- Chloroform, $CHCl_3$.
- Chloromolybdänverbindungen, Darst., Eig., Anal., Mol.-Gew., Constitution, Verh. bei d. Elektrolyse *W. Muthmann, W. Nagel* 2 2009.
- Chloroproteinochrom, Darst., Eig., Anal., opt. Untersuch. *C. Beilker* 2 1606.
- Chlorsilber, Reduct. mittels Form. aldehyd *L. Vanino* 2 1764; 3 3136.
- Chloratibine, Prim. — d. arom. Reihe *J. Hasenbäumer* 3 2910.
- Chlorstickstoff, Einw. auf Dimethylanilin *W. Hentschel* 1 246.
- Chlorsulfonsäure, Einw. auf Di-*i*-propyl u. *i*-Pentan *O. Aschan* 2 1803; Einw. auf dialkylierte arom. Sulfonsäureamide *W. Marckwald, A. Frhr. v. Drosle-Hülshoff* 3 3265.
- Cholesterin, $C_{26}H_{44}O$.
- Cholin, $C_5H_{15}O_2N$.
- Chrom, Trenn. von Hg mittels NH_3 . *OH. P. Jannasch, F. Alfvers* 2 2383; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Chromophore, Einfl. d. — $C:C$, $C:C.CO$, $C:C.CO.C:C$. *W. Klobski, St. v. Kostanecki* 1 725; *St. v. Kostanecki, D. Maron* 1 727.
- Chromotropsäure, $C_{10}H_8O_5S_2$.
- Chromoxyd, Darst. blauer Gläser mit — als bas. Bestandth. *A. Duboin* 2 1977.
- Chrysatropasäure, $C_{10}H_8O_4$.
- Cinchen, $C_{19}H_{33}N_7$.
- Cincholotronsäure, $C_8H_{13}O_4N$.
- Cinchomeronsäure, $C_7H_9O_4N$.
- Cinchonin, $C_{15}H_{25}ON_5$.
- Cinchoninsäure, $C_{11}H_{19}O_3N$.
- Cinnamonyl-Gruppe, C_9H_7 ($=C_6H_5.CH:CH$).
- Cinnamoyl-Gruppe, C_9H_7O ($=C_6H_5.CH:CH.CO$).
- Cinnamyl-Gruppe¹⁾, C_9H_9 ($=C_6H_5.CH:CH.CH_2$).
- Cinnamyliden-Radical, C_9H_9 ($C_6H_5.CH:CH.CH_2$).
- Citraconsäure, $C_6H_8O_4$.
- Citral, $C_{10}H_{16}O$.
- Citral-Reihe, Veilchenketone u. Verbb. d. — (Geranial)-Reihe *F. Tiemann* 1 808.
- Citramalsäure, $C_8H_8O_6$.
- Citrioderaldehyd, $C_{10}H_{16}O$.
- Citronellal, $C_{10}H_{18}O$.
- Citronellol, $C_{10}H_{20}O$.
- Citronellsäure, $C_{10}H_{18}O_7$.
- Citronensäure, $C_6H_8O_7$.
- Cocain, $C_{17}H_{21}O_4N$.
- Cochinillefarbstoff s. Carminsäure.
- Coernlignon (Cedriret), $C_{10}H_{16}O_6$.
- Collidin, $C_8H_{11}N$.
- Colloid-Lösungen, Definit., osmot. Druck d. — *I. Traube* 1 158.
- Commission, Ber. d. — f. d. Festsetz. d. Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2761.
- Coniin, $C_8H_{17}N$.
- Contraction, Gesetz d. — *I. Traube* 1 154.
- Coordinationszahlen, Definit. (Werner), Bedeut. für $HgCl_2$ -Doppelsalze organ. Basen *D. Strömholm* 2 2307.
- ¹⁾ In der Literatur wird vielfach die Bezeichnung »Cinnamyl« auch für das Säureradical $C_6H_5.CH:CH.CO$ gebraucht; letzteres ist im Register als »Cinnamoyl« bezeichnet (analog: »Benzyl« und »Benzoyl«).

- Coriandrol s. *d*-Linalool, $C_{10}H_{18}O$.
 Cotarnin, $C_{12}H_{10}O_2N$.
 Cottonöl, Bestimm. d. Jod-Zahl
 mittels C1J *J. J. A. Wijs* 1 751.
 Covolumen, Mittl. Werth d. mol.
 — für d. flüssig. u. festen Zustand
J. Traube 1 133.
 Crotonaldehyd, C_8H_8O .
 Crotonsäure, $C_8H_8O_2$.
 Cumaranon, $C_8H_8O_2$.
 Cumarazin, C_8H_7ON .
 Cumarazine, Definit., Darst. von
 Oxyumarazinen *F. Cebrian* 2 1595.
 Cumarazon, $C_8H_7O_2N$.
 Cumarin, $C_9H_8O_2$.
 Cumarol, Bezeichn. für Cumarin *H.*
Kunz-Krause 1 1189 Anm.
 Cumarole, Definit., Verh. zu metall.
 Na u. üb. dabei auftretende Fluor-
 rescenzenerschein. *H. Kunz-Krause* 1
 1189 Anm.
 Cumaron, C_8H_8O .
 Cumidin, $C_9H_{13}N$.
 Cuminol, $C_{10}H_{12}O$.
 Cumol, C_8H_{10} .
 Cumyl-Rest, C_8H_{11} .
 Cyan, C_2N_2 .
 Cyan-Gruppe, Einfluss auf d. Ring-
 schluss zu Tetrazoliumverb. *E. We-*
dekind, L. Stauve 2 1748.
 Cyankalium, Einw. auf Aldehyden-
 amide *W. v. Miller, J. Plücht* 3
 2699, 2718.
 Cyanphenole, Constit. u. kryoskop.
 Verb. *K. Auwers, A. J. Walker* 3 3037.
 Cyan-Radical, CN.
 Cyanursäure, $C_2H_2O_3N_3$.
 Cycloheptan-Ring, Geschichte d.
 Nachweises d. — in d. Alkaloiden d.
 Tropingruppe u. ihren N-freien
 Spaltungsprodd. *R. Willstätter* 2 2500;
 vgl. auch: *C. Buchner, A. Jacobi*
 2 2004, *E. Buchner* 2 2241, *E.*
Buchner, F. Lingg 2 2247.
 Cyclohexenone, Bild. aus acetylirt.
 Dihydropyridinen *E. Knoevenagel,*
W. Ruschhaupt 1 1031.
 Cymol, $C_{10}H_{14}$.
- D.**
- Daphnetin, $C_8H_6O_4$.
 Dauerhefe, Verb. gg. Protoplasma-
 gifte *H. Abeles* 2 2266.
 Dehydrojonen, $C_{12}H_{10}$.
 Desmotroposantonige Säure,
 $C_{15}H_{20}O_3$.
 Desmotroposantonin, $C_{15}H_{18}O_3$.
 Desoxybenzols, $C_{14}H_{12}O$.
 Desoxycinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2$.
 Desoxycinchonin, $C_{19}H_{22}N_2$.
 Destillationszuckerei, Geschichte
 d. — *H. Bunte* 1 6.
 Desyl-Radical, $C_{14}H_{11}O$.
 Deuteroalbumose, Einw. der
 Halogene *F. G. Hopkins, St. Pinks*
 2 1313, 1325; S-Gehalt d. — *E.*
Harnack 2 1942.
 Diacetonalkamin, $C_8H_{10}ON$.
 Diacetonamin, $C_8H_{13}ON$.
 Diacetonhydroxylamin, $C_8H_{13}O_2N$.
 Dialkylacetessigester, Einw. von
 Na *M. Conrad, R. Gast* 2 1339;
 Derivate d. — *dis.* 3 2726, 2954.
 Dialysirapparat *M. Siegfried* 1 1825.
 Diamid, s. Hydrazin.
 Diamine, Ueberf. in bas. Azomethin-
 verb. *R. Möhlau* 2 2250; Einw.
 von Formaldehyd *C. A. Bischoff* 3
 3248.
 Dianhydrobisdiketohydrinden,
 $C_{10}H_8O_2$, s. a. $C_{10}H_{12}O_2$.
 Diastase, Chem. Natur d. —, Ent-
 gegn. an *Wróblewski Th. B.*
Osborne 1 254; Was ist Osborne-
 sche —? *A. Wróblewski* 1 1127;
 Abscheid. aus ihrer Jodkaliumjod-
 quecksilberverb., Eig., chem. Natur
 d. —, *Anal. ders.* 1 1130.
 Diazoamidverbindungen, Einw.
 von Benzolsulfinsäure *A. Hantsch*
 1 640.
 Diazoanhydride, Constitut. *E. Bam-*
berger, A. v. Goldberger 3 2636
 Anm.
 Diazobenzolimid, $C_8H_8N_2$.

- Diazobenzolensäure, $C_6H_5O_2N_2$.
 Diazobenzolensäuren, Spectrochem. Verh., Constat. *J. W. Brühl* 2 1470.
- Diazocyanide, Bild. von *Syn-* u. *Anti-*—, Constat. *A. Hantzsch* 1 636; Verh. d. *syn-*— gg. Phenole u. Essigsäure *ders.* 2 2054.
- Diazimidocyanide, Bild. *A. Hantzsch* 1 636.
- Diazomethan, CH_2N_2 .
 Diazoniumhaloide, Additionsprodd. mit Phenolen u. Essigsäure *A. Hantzsch* 2 2053.
- Diazoniumhydrate, Darst. in wss. Lsg., Eig., Umwandl. in *syn-Diazotate*, Verh. *A. Hantzsch* 1 340.
- Diazonium-Ionen, Elektrochem. Verh., Wanderungsgeschw. *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1612, 1627, 1630.
- Diazoniumrhodanide, Darst., Eig., Umlager. halogenirt. — in rhodanirte Diazoniumsalze *B. Hirsch* 1 1253.
- Diazoniumsalze, Einw. auf Benzonylanilindoxim *H. Ley* 1 244; Physicochem. Unterach. üb. —, Diazoniumhydrat u. *n-Diazotate* *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1612; Kryoskop. Verh. in Kiessig *A. Hantzsch* 2 2057; Einw. von Alkalien auf — *E. Bamberger, A. v. Goldberger* 3 2636; Einw. von — auf Acetessigester *C. Bülow* 3 3122; vgl. auch Diazotate u. Diazoverbb.
- Diazooxyde, Einw. von HCN, Constat., Ueberf. in Diazosulfone *A. Hantzsch* 1 637.
- Diazosantonsäure, $C_{21}H_{26}O_4N_4$.
 Diazosulfone, Bild. aus Diazooxyden u. *Syn-Diazocyaniden* deh. Benzolsulfinsäure, Constat., Kuppel. mit alkal. Phenollsgg. *A. Hantzsch* 1 638.
- Diazotate, Verh. in wss. Lsg. u. bei d. Reduct. (Rntgegn. an *E. Bamberger*) *A. Hantzsch* 1 348; Spectrochem. Verh., Constat. d. *n-* u. *—* *J. W. Brühl* 2 1862, 1468; Constat., abnorme Hydrolyse d. *n-*— *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1619; vgl. auch Diazoniumsalze u. Diazoverbb.
- Diazoverbindungen, Einw. von Benzolsulfinsäuren, KCN *A. Hantzsch* 1 636; Spectrochem. Verh. *J. W. Brühl* 2 1360, 1468; Combinat. von *—* mit Acetessigester *C. Bülow* 3 3122; vgl. auch Diazoniumsalze und Diazotate.
- Dicarbonensäuren, Anhydridbild. aliphat. — (bei d. Einw. von Essigsäureanhydrid auf d. verd. Soda-lsg.) *K. Auwers* 2 2112.
- Dicarboxylglutaconsäure, $C_7H_6O_8$.
 Dicarboxylglutarsäure, $C_7H_6O_8$.
 Diarvelon, $C_{20}H_{30}O_8$.
- Dichte (Spec. Gewicht), Mathem. Berechn. d. — von Elementen, Bezieh. zur Atomgravitation *L. Dull* 2 1870.
- Dicyan, C_2N_2 .
 Didymsulfat (= Gemisch von ca. 30 pCt. Praseodym- + 70 pCt. Neodym-Sulfat), Eig., Löslichk., Trenn. *W. Muthmann, H. Röllig* 2 1723, 1731.
- Difluortrikaliumdisulfat, Bild., Eig., Anal. *R. F. Weinland, J. Alfa* 1 123.
- Difluortrirubidiumdisulfat, Bild., Eig., Anal. *R. F. Weinland, J. Alfa* 1 124.
- Digallussäure, $C_{14}H_{10}O_8$.
 Digitaligenin, Formeln, Mol.-Gew., Anal., Oxydat. zu Toxigenon *H. Killian* 2 2455, 2460.
- Digitalin, Formeln, Derivate, Mol.-Gew. *H. Killian* 2 2455, 2460.
- Digitaline cristallisée (von *Adrian & Co.*), Eig., Zus., Verh. zu $CHCl_3$, alkoh. Salzsäure, krystallograph. Untersuch. (*Zirngiebl*), Vergleich mit Digitoxin *H. Killian* 2 2462.

- Digitalonsäure, $C_7H_{11}O_6$.
 Digitalose, $C_7H_{11}O_5$.
 Digitoxigenin, $C_{29}H_{39}O_4$.
 Digitoxin, $C_{34}H_{45}O_{11}$.
 Digitoxose, $C_8H_{13}O_4$.
 Dihydroanthron, $C_{14}H_{10}O$.
 Dihydrochinoline, Zur Bild. d. — bei d. Alkylir. von Indolen *G. Plancher* 2 1488.
 Dihydro-*i*-indole, Bild. aus *o*-Xylylenbromid, *Fig. Anal. M. Scholtz* 1 414, 421, 627.
 Dihydropyridino, Bild. aus Acetessigester u. Aldehyden + NH_3 od. Aldehydammoniak, aus β -Amidocrotonsäureestern u. Aldehyden, dch. Einw. von NH_3 auf Alkylidenacetessigester u. Acetessigester od. von Alkylidenacetessigester auf β -Amino- bzw. β -Alkylamino-Crotonsäureester *E. Knoevenagel* 1 739; Darst. acetyliert. —, Einw. von Alkalien auf letzt. *E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1025, 1030; *O. Cohnheim* 1 1033.
 Dihydropyridin-Synthese, Chemismus d. — von Hantzsch u. Bayer *E. Knoevenagel* 1 738; Erweiter. — — *ders.* 1 761.
 Dihydrotetrazino, Darst. aus Thioamiden *A. Junghahn* 1 312.
 Diindyl, $C_{10}H_{11}N_2$.
 Diketohydrinden, $C_9H_9O_2$.
 1,2-Diketone, Bild. aus Aldehyden *H. v. Pechmann* 2 2123.
 Dinaphtososafranin, $C_{20}H_{19}ON_3$.
 Dinaphtososafranine, Bezeichnung für Naphtinduline, Bild. aus Nitroso-phenyl- α -naphtylamin u. Alkyl- β -naphtylaminen *O. Fischer, E. Hepp* 2 2486.
 Dinaphtososafranon, $C_{25}H_{18}ON_2$.
 Dinaphtosafranin, $C_{16}H_{20}ON_4$.
 Dioxindol, $C_8H_7O_2N$.
 α, γ -Dioxyssäuren, Ueberf. in γ -Ketonssäuren *E. Erlenmeyer jun., M. Lux* 2 2224; *E. Erlenmeyer jun.* 2 2232.
 Dioxyweinsäure, $C_4H_6O_8$.
 Diphenyldinitrosacyl, $C_{10}H_{10}O_2N_2$.
 Diphenylmethan, Darst. dch. Reduct. arom. Ketone mit Na u. Alkohol *A. Klages, P. Allendorf* 1 998.
 Diphtalyl, $C_{10}H_8O_4$.
 Diphtalylsäure, $C_{18}H_{10}O_6$.
 Dipiperidyl, $C_{10}H_{20}N_2$.
 Dipyridyl, $C_{10}H_8N_2$.
 Disalicylaldehyd (von Bourquin), $C_{14}H_{10}O_2$.
 Disazofarbstoffe, Primäre — aus *m*-Dimethylaminophenol *C. Bülow, H. Wolff* 1 488, 3 2775.
 Dissertationen s. 3 8667.
 Dissociation, Elektrolytische, Z. Hypothese d. — — *I. Traube* 1 158; Entgegn. an *H. Jahn ders.* 1 160.
 Dissociationstension von $HgCl_2$ -Doppelsalzen gg. Aether *O. Strömholm* 2 2295.
 Döbner'sche Citralprobe, Ausföhr., Nebenprodd. *F. Tiemann* 3 3288, 3324.
 Doppelbindungen, Platzwechsel d. orthochinoiden — in d. Azoniumkörpern u. dessen Ursachen *F. Kehrman* 1 977.
 Drehungsvermögen, Optisches s. Activität, Optische.
 Druck, Osmotischer, Definit., Ableit. d. van't Hoff'schen Gesetzes aus d. Gesetz von Boyle-Gay-Lussac *I. Traube* 1 154; Entgegn. an *H. Jahn ders.* 1 160.
 E.
 Egonin, $C_6H_{11}O_3N$.
 Edelmetalle, Qualität. Anal. d. — *F. Mylius, R. Diets* 3 3191.
 Eiderdaunen, Verwend. als Isolir-mittel gg. Wärmeabstrahl. *W. Hempel* 3 2994.
 Eieralbumin s. Ovalbumin.
 Rigon-Präparate (von Helfenberg), Verh. d. J in d. — *E. Harnack* 2 1941 Anm.

- Eisen, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Eisenchloridreaction, Ausführ., Eintritt, Intensität *R. Schiff* 1 604; — — von Enol- u. Keto-Verbb. *J. Traube* 2 1568.
- Eisenoxydulsalze, Einw. von metarsenigs. Na *C. Reichard* 2 2169.
- Eisenpyroarsenit, Bild, Eig., Anal. *C. Reichard* 2 2169.
- Eiweissfäulnis, Entsch. von Putrescin bei d. — *A. Ellinger* 3 3134.
- Eiweisskörper, Abscheid. aus Hefepresssaft *L. Geret, M. Hahn* 1 202; Verdauung dch. d. proteolyt. Enzym d. Hefepresssaftes *dis.* 2 2335; Bild. von Pyridinverb. aus — *A. Ellinger* 3 3186; Coagulirbare — d. Hefepresssaftes *A. Wróblewski* 3 3219.
- Elaidsäure, $C_{18}H_{34}O_2$.
- Elektrolyse, Zerstäub. von Metallkathoden bei d. — mit Gleichstrom *G. Bredig, F. Haber* 3 2741.
- Elektrosynthese d. Anhydro-*p*-aminobenzylalkohols *W. Löb* 2 2037; — gemischt. Azokörper *ders.* 2 2201; — in d. Piperidin-Reihe *F. B. Ahrens* 2 2272; *R. Widera* 2 2276.
- Elemente, Verdampfungswärmen eig. — u. ihr Mol.-Gew. im flüssig. Zustand *J. Traube* 2 1562; Mathem. Berechn. d. Atomgew. mehrwerthig. —, Berechn. d. Dichte d. — *L. Dulk* 2 1867.
- Enol-Formen, Ueber Keto-, Enol- u. Misch-Formen d. Acetessigesters *R. Schiff* 1 205, 601, 2 1304, 1338; *R. Schiff, L. Gigli* 2 1306; d. Isaconitsäure- u. Dicarboxyglutaconsäure-Esters *M. Guthzeit* 3 2753.
- Entgegnung (an Losanitsch bez. d. Paraffine $C_{12}H_{26}$) *F. Herrmann* 1 91.
- Enzym, Proteolytisches, d. Hefepresssaftes *M. Hahn* 1 200; *L. Geret, M. Hahn* 1 202; Nachweis im Hefepresssaft, Verh. gg. BCN *J. Buchner* 1 570; Ferment. Wirk., Verh. gg. O, Luft, H, HCN *L. Geret, M. Hahn* 2 2335; vgl. auch: *A. Wróblewski* 3 3219.
- Enzyme, Vork. versch. — in d. Heferasen *M. Delbrück* 2 1919.
- Ephyrinaldehyd, $C_2H_4O_2$.
- Erbium, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Erdmetalle, Werthigk. d. seltenen — *W. Mathmann* 2 1829.
- Erdnussöl, Bestimm. d. Jod-Zahl mittels ClJ *J. J. A. Wije* 1 751.
- Erythronitrosäure Salze, Bild., Constitut. *O. Graul, A. Hantsch* 3 2855, 2864.
- Erythrozym, Wirk. d. — *E. Schunck* 1 309.
- Essigester s. $C_2H_4O_2$, Essigsäure, Aethylester d. —.
- Essigsäure, $C_2H_4O_2$.
- Ester s. Säureester.
- Esterificirung, Theoret. üb. — von Säuren nach versch. Methoden *H. v. Pechmann* 1 502.
- Eucarveol, $C_{10}H_{16}O$.
- Eucarvon, $C_{10}H_{14}O$.
- Euphtalmin, $C_{17}H_{25}O_2N$.
- Eurhodin, $C_{12}H_9N_3$.
- Euterpen, $C_{10}H_{16}$.
- Everninsäure, $C_9H_{10}O_4$.
- Evernsäure, $C_{17}H_{18}O_7$.
- Explosivität von Mischungen brennbarer Gase mit Luft *H. Bunte* 1 19.
- F.
- Fermente, Chem. Beschaffenh. d. amylyt. — *A. Wróblewski* 1 1130; Verh. d. — aus Hefepresssaft, Tuberkelbacillen, Typhusbacillen, *Sarcina rosea*, Lupinenkeimlingen, Leberzellen *L. Geret, M. Hahn* 2 2335, 2343.
- Fernwirkung d. Substituenten auf d. Ringschluss zu Tetrazoliambasen *E. Wedekind, L. Stauwe* 2 1746.
- Fottgas, Herstell., Verwend. *H. Bunte* 1 21.

- Fibrin**, Verdauung dch. d. proteolyt. Enzym d. Hefepresssaftes *L. Geret, M. Hahn* 2 2335.
- Flammenbeleuchtung**, Neuere Entwickel. d. — *H. Bunte* 1 5.
- Flaven**, $C_{15}H_{13}O_2$.
- Flavindulin** s. $C_{25}H_{15}O_2N$, *N*-Phenyl-phenophenanthrazoniumhydr-oxid, Chlorid d. —.
- Flavon**, $C_{15}H_{10}O_2$.
- Flavone**, Synthese von — *T. Emil-wicz, St. v. Kostanecki* 1 696; *St. v. Kostanecki* 1 706; *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 710, 2 1757.
- Flavopurpurin**, $C_{14}H_9O_5$.
- Flechtenstoffe** (Rhizocarpsäure, Parolsäure, Rhizonsäure, Evernin-säure, Physcianin, Physciol) *O. Hesse* 1 663.
- Fluor**, Mathem. Berechn. d. Atom-gew. *L. Dulk* 2 1867; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Fluoran**, $C_{20}H_{12}O_5$.
- Fluoren**, $C_{13}H_{10}$.
- Fluorenon**, $C_{13}H_8O$.
- Fluorescein**, $C_{20}H_{12}O_5$.
- Fluorescenz**, Ueb. fluorescirende Verbb., die der *R. Meyer*'schen Theorie nicht entspr. *Br. Pawlewski* 1 310; Bezieh. zwischen d. — u. d. chem. Constitut. (Entgegn. an *Br. Pawlewski*), App. z. Nachweis d. — *R. Meyer* 1 510, 513; — von Cumarinderivaten *H. Kunz-Krause* 1 1189; — d. Anthranilsäure *Br. Pawlewski* 2 1693.
- Fluorindin**, $C_{18}H_{17}N_4$.
- Fluorkaliumphosphat**, Bild., Eig., Anal. *R. F. Weinland, J. Alfa* 1 124.
- Fluoron**, $C_{13}H_8O_2$.
- Fluorphosphate** von K u. Rb, Bild., Eig., Anal., Constitut. *R. F. Weinland, J. Alfa* 1 124.
- Fluorrubidiumphosphat**, Bild., Eig., Anal. *R. F. Weinland, J. Alfa* 1 125.
- Fluorsulfate** von K u. Rb, Bild., Eig., Anal., Constitut. *R. F. Weinland, J. Alfa* 1 123.
- Formaldehyd**, CH_2O .
- Formamidin**, CH_3N_2 .
- Formaurin**, $C_{13}H_{10}O_4$.
- Formazyl-Radical**, $C_{12}H_{11}N_4$.
- Formazylverbindungen**, Fern-wirk. d. Substituenten auf d. Ring-schlüsse zu Tetrazoliumbasen *E. Wedekind, L. Staur* 2 1746.
- Formhydroxamoxim**, $CH_2O_2N_2$.
- Formhydroxamsäure**, CH_3O_2N .
- Formhydroximsäure**, CH_3O_2N .
- Formimidoäther**, Verwend. zur Darst. von Acetalen *L. Claisen* 1 1011.
- Formyl-Radical**, CHO.
- Fruchtzucker**, $C_6H_{12}O_6$.
- Fructosamin**, Bild., Eig., Anal. *C. A. Lobry de Bruyn* 2 2476.
- Fünfringe**, Schmelzpunktsregel-mässiggk. N-haltiger — *E. Wedekind* 1 949.
- Fumarsäure**, $C_4H_4O_4$.
- Furanol**, $C_4H_4O_2$.
- Furfural-Rest**, C_5H_4O (= C_4H_3O . CH:).
- Furfuran**, C_4H_4O .
- Furfurol**, $C_5H_4O_2$.
- Furfuryl-Gruppe**, C_4H_3O .

G.

Gärung, Alkoholische — ohne Hefezellen, Entgegn. an *A. Stavenhagen* u. *Frau v. Manassein*, üb. d. Natur d. Zymase, Gährkraft von dialysirt. Hefepresssaft, Eintl. von Pottasche- u. Arsenit-Zusatz; frischer u. filtrirter Hefepresssaft *E. Buchner, R. Rapp* 1 209; üb. Wirk. d. Erythrozyms *E. Schunck* 1 309; Vortrag üb. — — *E. Buchner* 1 568; Entgegn. an *J. Reynolds-Green* u. *C. Wehmer*, quantitat. Alkohol- u. CO_2 -Bestimm., Presssaft aus kürzer od. länger gewässert. Hefe, Wirk. versch. Zusätze (Essig-säure, Salze, Toluol), unregelm. Wirk.

- d. Arsenitzusatzes *K. Buchner, R. Rapp* 1 1084; Wirk. d. Presssaftes auf versch. Kohlenhydrate *dis.* 1 1990; Herstell. von getrocknet. Hefepresssaft *dis.* 2 1581; Protoplasma d. Hefe als Ursache d. — *H. Ables* 2 2261; vgl. a. u. Hefepresssaft u. Zymase.
- Gährungschemie, Fortschritte d. — in d. letzten Decennien *M. Delbrück* 2 1913.
- Galactosan-trinitrat, Bild., Fig., Anal. *W. Will, F. Lense* 1 86. Ann.
- Galactose, $C_6H_{12}O_6$.
- Gallium, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Gallussäure, $C_7H_6O_5$.
- Gas, Ueb. die neuerdings entdeckt. — u. ihre Bezieh. zum period. Gesetz *W. Ramsay* 3 3111.
- Gasglühlicht, Zur Geschichte u. Theorie d. — *H. Bunte* 1 8.
- Gasmessgefäße, Zwischenklügel — *O. Bleier* 1 238.
- Gasmessung, App. z. — bei period. wechselnd. Vol. *O. Bleier* 1 239; Erklär. bez. d. Methode d. abs. — *ders.* 2 2513.
- Gelatine, Einw. von Br *F. G. Hopkins, St. Pinks* 2 1326.
- gem., Definit. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2068.
- Geranial, s. $C_{10}H_{16}O$, Citral.
- Geranial-Reihe, Veilchenketone u. Verbb. d. — (Citral-)Reihe *F. Teemann* 1 808.
- Geraniol, $C_{10}H_{18}O$.
- Geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$.
- Germanium, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Geronsäure, $C_9H_{16}O_2$.
- Gesetz von Boyle, Gültigk. für d. festen Zustand *I. Traube* 1 134.
- Gewicht, Specificisches s. Dichte.
- Gläser, Darst. blauer — mit Chromoxyd als bas. Bestandth. *A. Duboin* 2 1977.
- Glassorten, Waro. vor alkal. — *C. Liebermann* 2 1818.
- Glauconinsäure, $C_{21}H_{39}O_5N_3$.
- Glauconinsäuren, Definit., Bild., Fig. *O. Döbner* 1 686.
- Globuline d. Hefepresssaftes *A. Wróblewski* 3 3222.
- Gluc-, s. auch Glyko-.
- α -Glucosäure, $C_7H_{14}O_7$.
- Glucosäure, $C_6H_{12}O_7$.
- Glucosamin, $C_6H_{13}O_5N$.
- Glucosan (von Gölis), Nitrir. *W. Will, F. Lense* 1 86.
- β -Glucosan (Lävoglucosan) von Turret, Nitrir. *W. Will, F. Lense* 1 87.
- β -Glucosan-trinitrat, Bild., Fig., Anal. *W. Will, F. Lense* 1 87.
- Glucose, $C_6H_{12}O_6$.
- Glucoside, Nitrir. *W. Will, F. Lense* 1 79.
- Glucuronsäure, $C_6H_{10}O_7$.
- Glühlicht s. Gasglühlicht.
- Glutaconsäure, $C_8H_8O_4$.
- Glutamin, $C_5H_{10}O_2N_2$.
- Glutaminsäure, $C_5H_9O_4N$.
- Glutarsäure, $C_5H_8O_4$.
- Glutarsäuren, Ueberf. alkylirt. — in d. Anhydrid mittels Essigsäureanhydrid bei Ggw. von Soda *K. Auwers* 2 2113; Bild. β -alkylirt. — aus Alkylidenbismalonestern *E. Knoevenagel* 3 2588.
- Glutin, Einw. von verd. Salzsäure *C. Paal* 1 956.
- Glutinpeptonsalze, Darst., Fig., Anal., Mol.-Gew., Verh. gg. Phosphorwolframsäure, Einw. von HCl *C. Paal* 1 956.
- Glycerin, $C_3H_8O_3$.
- Glycerinaldehyd, $C_3H_6O_3$.
- Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$.
- Glycerinsäureester, Opt. Verh. *L. Teichgraff* 2 1779.
- Glycerose, $C_3H_6O_3$.
- Glycin } $C_2H_5O_2N$.
- Glykokoll } $C_2H_5O_2N$.
- Glyko-, s. auch Gluco-.

Glykogen, Vergähr. deh. Hefepresssaft *E. Buchner, R. Rapp* 1 1090.
 Glykolsäure, $C_2H_4O_3$.
 Glyoxal, $C_2H_2O_3$.
 Glyoxalin s. $C_3H_4N_2$, Imidazol.
 Glyoxim, $C_2H_4O_3N_2$.
 Glyoximhydroperoxyd, $C_2H_2O_5N_2$.
 Glyoxylsäure, $C_2H_3O_3$.
 Gold, Quantit. Bestimm. mittels Form-aldehyd *L. Vanini* 2 1763; mathem. Berechn. d. Atomgew. u. d. Dichte *L. Dulk* 2 1372; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762; qualitat. Bestimm. neben Hg u. d. Pt-Metallen *F. Mylius, R. Dietz* 3 3191.
 Graphitsäure, Darst. *L. Staudenmaier* 2 1481.
 Guanazyl-Radical, $C_6H_5N_6$.
 Guanidin, CH_5N_3 .
 Guanin, $C_5H_5O_2N_6$.

H.

Hämoglobin, Einw. von Br *F. G. Hopkins, St. Pankus* 2 1326.
 Halogenbestimmung in Eiweißstoffen *F. G. Hopkins, St. Pankus* 2 1316 Anm.
 Halogene, Einw. d. — auf Proteine *F. G. Hopkins, St. Pankus* 2 1311.
 Halogenschwefelkörper, Verh. d. S in aschefreiem Albumin vgl. mit dem in — *E. Harnack* 2 1938, 1941.
 γ -Halogenpiperidine, Bild. aus Triacetonalkamin u. Vinylacetonalkamin, Einw. von benzoës. u. mandels. Ag, Umwandl. in Acetonine *H. Pauly, C. Harries* 1 666.
 Harnsäure, $C_5H_4O_3N_4$.
 Harnsäurean, Methylirte, Ueberf. in Xanthinderivate *E. Fischer, F. Ach* 2 1980; Verseifbark. deh. Alkalien *E. Fischer* 3 3267.
 Harnstoff, CH_4ON_2 .
 Harzsäure aus Rübensaft, Bild. d. Ca-salzes, Eig., Ueberf. in *i*-Phtalsäure, Protocatechonsäure, Reduct., Bezieh. zum Aldehydharz *E. O. v. Löppmann* 1 674.
 Hefe, Gehalt d. — an Zymase u. and. Enzymen, Eig., Ernähr., versch. Rassen, Zucht. *M. Delbrück* 2 1917; Gähewirk. bei hohem Zucker- od. Glycerin-Gehalt d. Fl. u. nach Erhitzen auf 100° *H. Abeles* 2 2265.
 Hefepresssaft, Proteolyt. Enzym d. — *M. Hahn* 1 200; *L. Geret, M. Hahn* 1 202; quantitat. Versuche üb. d. Gähkraft d. —, Filtrat. *E. Buchner, R. Rapp* 1 209; Vortrag üb. — *E. Buchner* 1 569; — aus kürzer od. länger gewässert. Hefe, Gähkraft, Wirk. versch. Zusätze (Essigsäure, Salze, Toluol, Arsanit) *E. Buchner, R. Rapp* 1 1086; Wirk. auf versch. Kohlenhydrate *dis.* 1 1090; Herstell. von getrocknet. — *dis.* 2 1531; Ggw. von Hefeprotoplasma als Ursache d. Gähewirk., Einw. von Protoplasmagiften, Vergänglichk. d. Gähewirk. *H. Abeles* 2 2261; Ferment-wirk. d. proteolyt. Enzyms aus —, Eig. von — aus Hefereincultur, Verh. d. Xanthinkörper in frischem u. verdautem —, Bestimm. von Hypoxanthin, Phosphorsäure, Schwefelsäure *L. Geret, M. Hahn* 2 2335; Zus. d. Buchner'schen — *A. Wróblewski* 3 3218; vergl. a. u. Enzyme, Gährung u. Zymase.
 Hefeprotoplasma als Ursache d. Gähewirk. d. Presssaftes, Wirk. versch. — Gifte *H. Abeles* 2 2261.
 Heferakken, Charakterisir., Unterscheid. *M. Delbrück* 2 1919.
 Helium, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762; Entdeck., spec. Wärme, spec. Gew., Stell. im period. System, Atomgew., Vork., Darst. aus Luft *W. Ramsay* 3 3111.
 Hemimellithsäure, $C_9H_6O_6$.
 Homipin-*i*-imidin, $C_{10}H_{11}O_3N$.
 Homipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$.
 Heptosen, Nitrit. *W. Will, F. Lenz* 1 79.

- Heteroxanthin, $C_8H_6O_2N_4$.
- Hexaalkyl-diarsonium verbin-
dungen, Bild., Fig., Anal. *A. Par-*
theil, L. Amort 1 596.
- Hexamethylen-Reihe, Untersuch.
in d. —. VII. Dimethyl-1,4-hexa-
methylen, Synth. eines zweiten
Oetonaphtens *N. Zelinsky, S. Naumov*
3 3206.
- Hexosen, Nitrir. *W. Will, F. Lenz*
1 73.
- Hippursäure, s. $C_9H_8O_2N$, Amino-
essigsäure, Benzoylverb. d. —.
- Holzgeist s. CH_3O , Methylalkohol.
- Holzgummi, Nitrir. *W. Will, F. Lenz*
1 89.
- Holzgummi-dinitrat, Bild., Fig.,
Anal. *W. Will, F. Lenz* 1 89.
- Holzöl, Vork. von Ketopentamethylen
im — *H. Metzner, D. Vorländer* 2
1885.
- Hopfenbittersäuren, Histor., For-
mel d. — von Lintner u. Bun-
gener; Auffass. als Terpendervate,
s. a. Lupulinsäure, $C_{22}H_{36}O_4$ *G.*
Barth, C. J. Lintner 2 2022.
- Hopfenharz, Vork., Bestandth. *G.*
Barth, C. J. Lintner 2 2022.
- Hopfenmehl (Lupulin), Vork.,
Bestandth. *G. Barth, C. J. Lintner*
2 2022.
- Hydantoin, $C_3H_4O_2N_2$.
- Hydantoinsäure, $C_3H_4O_3N_2$.
- Hydrastinin $C_{11}H_{13}O_3N$.
- Hydrat-Bildung, Salz- u. —
bei Azophenolen *J. T. Hewitt, T.*
Moore, A. Pitt 2 2114.
- Hydrate, Ueb. die Existenz labiler
— d. Ionen u. Molekeln *I. Traube*
1 161.
- Hydramide (Trialkylidenbis-
aminö), Ueberf. in Dihydropyridine
E. Knoevenagel 1 740.
- Hydrazin, N_2H_4 . — Muassanalyt. u.
gasometr. Bestimm. von — u. Hydr-
oxylamin mittels Vanadinsäure *K. A.*
Hofmann, F. Kuspert 1 64; Einw.
auf Thioamide *A. Junghahn* 1 812;
Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XXXI.
- Einw. auf Benz- β -thiazol u. o-Amino-
benzaldehyd *S. Gabriel, E. Loupold*
2 2186; quantit. Metalltrenn. dch.
Hydroxylamin u. — *P. Jannasch* 2
2377.
- Hydrazine, Nachweis aliphat. —
mittels d. Oxalate *C. Harries, T. Haga*
1 58; spectrochem. Untersuch., Con-
stitut. *J. W. Brühl* 2 1360; Ueb. —
u. Azoverbb. d. Pyridin-Reihe *W.*
Marchwald 3 2496.
- Hydrazin-Hydrat, Methylir. *C.*
Harries, T. Haga 1 56; Einw. auf
Phenole *L. Hoffmann* 3 2909.
- Hydrazophenin, $C_{20}H_{26}N_4$.
- Hydrinden, C_9H_{10} .
- Hydrobenzamid, $C_{21}H_{18}N_2$.
- Hydrocellulose, Nitrir. *W. Will,*
F. Lenz 1 88, Anm.
- Hydrochinon, $C_6H_6O_2$.
- Hydrochinone, Abhängigk. d. Re-
ductionskraft von d. Constitut.,
Verh. gg. Chinone *F. Kehrman* 1
978.
- Hydrochinonphtalein, $C_{20}H_{12}O_5$.
- Hydrocöerulignon, $C_{16}H_{16}O_6$.
- Hydrocotarnin, $C_{12}H_{15}O_3N$.
- Hydrodiphthallactonsäure,
 $C_{16}H_{12}O_4$.
- Hydroögonidin, $C_9H_{15}O_2N$.
- Hydroglauconinsäure, $C_{24}H_{31}O_9N_3$.
- Hydrohydrastinin, $C_{11}H_{13}O_3N$.
- Hydrokaffeesäure, $C_9H_{10}O_4$.
- Hydrole, Condensat. mit *p*-Chinonon
u. *p*-chinoiden Verbh. *R. Möhlau*
2 2951.
- Hydrosulfonsäureabkömmlinge
d. Zimtaldehyds; Citronellals u.
Citral, Definit. *F. Tiemann* 3 3297,
3301 Anm.
- Hydrotropidin (Tropan), $C_8H_{15}N$.
- Hydrotropiliden, C_7H_{10} .
- Hydroxamoxime, Definit., Bild.
G. Schroeter, 2 2192; s. auch Oxy-
amidoxime (Ley).
- Hydroxamsäuren, Einw. von Hydr-
oxylamin auf d. Chloride d. — *H.*
Ley 2 2127.

- Hydroxylamin**, Mauseanalyt. u. gasometr. Bestimm. von Hydrazin u. — mittels Vanadinsäure *K. A. Hofman, F. Küspert* 1 64; Bild. aus Dibrom-glyoximhydroperoxyd *R. Scholl, M. Brenneisen* 1 643 Anm.; Alkylir. *A. Hantzsch, W. Hilland* 2 2058; Einw. auf Ameisensäureester *G. Schroeter* 2 2191; Einw. auf Hydroxamsäurechloride *H. Ley* 2 2127; quantit. Metalltrenn. mittels — u. Hydrazin *P. Jannasch* 2 2377; Einw. von Ameisensäure auf α -alkylir. — *J. N. Nef* 3 2721; Bild. aus nitrols. Salzen *O. Graul, A. Hantzsch* 3 2856, 2873.
- Hydroxylamine**, Einw. α - u. β -substituirt — auf Imidchloride *H. Ley* 1 247; Oxydat. tert. aliph. — zu Nitroverbb. *O. Piloty* 1 218, 452, 2 1878; *O. Piloty, O. Ruff* 1 221, 457; *C. Harries, L. Jablonski* 1 549.
- Hydroxylamino-Gruppe**, NH_2O .
- Hydroxylgruppe**, Wanderungsgeschw. bei 0° *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1614, 1630; Platzwechsel d. — in α -Stell. mit γ -ständigen H-Atomen *E. Erlenmeyer jun.* 2 2232; *E. Erlenmeyer jun., Kuntin* 2 2240.
- Hydrozimmtaldehyd**, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$.
- Hydrozimmtsäure**, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$.
- Hydräre**, Bild. von Metall— auf elektrol. Wege *G. Bredig, F. Haber* 3 2748.
- Hydrinphosphorsäure**, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_4\text{P}$.
- Hylotrop-isomer**, Definit. *K. Schaum* 1 126.
- Hyosein**, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{N}$.
- Hyoseyamin**, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{N}$.
- Hyperborsäure**, Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes *P. Melikoff, L. Pissarjewsky* 1 678; Darst., Eig., Anal. von Salzen; Verh. gg. CoCl_2 , Mn-Salze, Metallhydroperoxyde *dies.* 1 953.
- Hyperchromsäure**, Darst. von Alkalisalzen, Eig., Anal. ders., Con-
- stitut., Verb. mit H_2O_2 *O. F. Wiede* 1 516; Bild., Eig., Anal. d. Tetramethylammonium-, Trimethylamin-, Chinolin- u. Piperidin-Salze *ders.* 3 3139.
- Hypermolybdänsäure**, Salze u. Verbb. ders. mit Alkalihydroperoxyden *P. Melikoff, L. Pissarjewsky* 1 632; Darst., Eig., Anal., Constitut. d. sauren hypermolybdäns. Kaliumhydroperoxyds *dies.* 2 2448, vgl. auch *W. Muthmann, W. Nagel* 2 1843.
- Hydroperoxyde**, Bild. bei d. Activir. von O. dch. Torpentinöl u. Triäthylphosphin *C. Engler, J. Weissbach* 3 3052, 3055.
- Hypertitansäure**, Verbb. von Hypertitanaten mit Alkalihydroperoxyden, Eig., Anal. *P. Melikoff, L. Pissarjewsky* 1 679; Darst., Eig., Anal. von Verbb. d. — mit Metallhydroperoxyden *dies.* 1 954; Constitut. d. Verbb. mit Alkalihydroperoxyden *dies.* 2 2450.
- Hyperwolframsäure**, Salze, Verbb. ders. mit Alkalihydroperoxyden *P. Melikoff, L. Pissarjewsky* 1 632.
- Hypoxanthin**, $\text{C}_5\text{H}_4\text{ON}_4$.
- I.
- Imidazol**, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$.
- Imidazole (Glyoxaline)**, Regelmässigkeit d. Schmelzpunktes d. — *E. Wedekind* 1 951.
- Imidazolone**, $\text{C}_3\text{H}_4\text{ON}_2$.
- Imidechloride**, Einw. von NH_2OH , α - u. β -substituirt. Hydroxylaminen *H. Ley* 1 240.
- Iminodisulfonsäure**, Isomorphie von Salzen d. — u. d. Methandisulfonsäure *W. Muthmann, H. Zirn-giehl* 2 1883.
- Indanon**, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$.
- Indazol**, $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$.
- Indazole**, Verh. d. Ix-Amino— gg. Oxydationsmittel *E. Bamberger, A. v. Goldberger* 3 2636, 2639.
- Inden**, C_9H_8 .

- Indenigo, $C_{18}H_{10}O_4$.
 Indigo, $C_{16}H_{10}O_2N_2$.
 Indigofarbstoffe, Synthese aus
 Alphylamino-malonsäure- bzw. In-
 doxylsäure-Estern *R. Blank* 2 1812.
 Indium, Atomgew. *H. Landolt, W.*
Ostwald, K. Seubert 2 2762.
 Indol, C_8H_7N .
 Indole, Methylier. d. — *G. Plancher*
 2 1488; vgl. auch *K. Brunner* 1 612,
 2 1948.
 Indolenin, C_8H_7N . — Definit., De-
 rivat *G. Plancher* 2 1492.
 Indolin, C_8H_7N . — Definit., Derivate
G. Plancher 2 1492.
 Indon, C_9H_6O .
 Indon-Gruppe, Bezieh. d. Carmin-
 säure zur — *C. Liebermann* 2 2080;
 Vorr. zur Darst. von Derivaten d.
 — aus Zimmtsäure *derz.* 2 2095;
 Farbreact. mit Malonsäurederiva-
 ten *C. Liebermann* 3 2903.
 Indophenazin, $C_{14}H_9N_3$.
 Indophenole, Theoret. üb. d. Bild.
 d. — *E. Bamberger, F. Tschirner*
 2 1525 Anm.
 Indoxylsäure, $C_8H_7O_3N$.
 Indoxylsäureester, Darst. aus Al-
 phylamino-malonsäureestern, Uebf.
 in Indigofarbstoffe *R. Blank* 2 1814.
 Induline, Theoret. üb. d. Bild. aus
 Anilin *E. Bamberger, F. Tschirner*
 2 1527.
 Invertin, Nachweis im Hefepress-
 saft *E. Buchner* 1 570; Darst., chem.
 Natur d. — *A. Wróblewski* 1 134;
 Vork., Eig. *M. Delbrück* 2 1919.
 Iren, $C_{13}H_{18}$.
 Iridium, Atomgew. *H. Landolt, W.*
Ostwald, K. Seubert 3 2762; spez.
 Gew., Reinig., qualit. Bestimm.
F. Mylius, R. Dietz 3 3188.
 Iridgendicarbonsäure, $C_{13}H_{14}O_5$.
 Iridgentricarbonsäure, $C_{13}H_{12}O_7$.
 Iron, $C_{13}H_{20}O$.
 Isatin, $C_8H_5O_2N$.
 Isodimorphie von Bi- u. Nd-Nitrat
G. Bodmann 1 1240.
 Isolirmittel, Prüf. versch. — gg.
 Wärmestrahlung *W. Hempel* 3
 2994.
 Isomorphie, — d. Salze d. Bi u.
 d. seltenen Erden *G. Bodmann* 1
 1237; Verwerthbarh. d. — für d.
 Bestimm. d. Werthigk. von Me-
 tallen *W. Muthmann* 2 1830; — von
 Salzen d. Iminodisulfonsäure u.
 Methandisulfonsäure *W. Muthmann,*
H. Zirngiebl 2 1883.
 Itamalsäure, $C_3H_3O_5$.

J.

- Jod, Verdampfungswärme u. Mol-
 Gew. im flüssig. Zustand *I. Traube*
 2 1563; mathem. Berechn. d. Dichte
L. Dulk 2 1871; Atomgew. *H.*
Landolt, W. Ostwald, K. Seubert 3
 2762.
 Jodalkyle, Verb. d. — gg. d. sog.
 Phosphorigsäureester od. O-Phos-
 phine *A. Michaelis, R. Kachne* 1 1048.
 Jodchloride, Umwandl. in Chlor-
 jod-alphyle *P. Jannasch, W. Hinters-*
kirch 2 1710; *P. Jannasch, M.*
Naphtali 2 1714.
 Jodinium s. Jodonium.
 Jodoform, CHJ_3 .
 Jodoniumverbindungen, Darst.
 aus Jodchloriden u. metallorgan.
 Hg-Verbb. *C. Willgerodt* 1 915.
 Jodsilber, Reduc. mittels Form-
 aldehyd *L. Vanino* 2 1765, 3 3136.
 Jodwasserstoffsäure, Elektr.
 Leitfähigk. bei 0° *W. B. Davidson,*
A. Hantzsch 2 1626.
 Jod-Zahl, Bestimm. d. — mit einer
 Lsg. von ClJ in 95-proc. Essigsäure
J. J. A. Wjā 1 750.
 Jonenalid, $C_{12}H_{14}O_3$.
 Jonendicarbonsäure, $C_{12}H_{14}O_4$.
 Jonogendicarbonsäure,
 $C_{13}H_{14}O_5$.
 Jonogentricarbonsäure,
 $C_{13}H_{12}O_7$.
 Jonen, $C_{13}H_{18}$.
 Jongenogonsäure, $C_{13}H_{14}O_3$.

Joniregentricarbonsäure,
 $C_{13}H_{12}O_6$.
 Jonolacton, $C_{13}H_{12}O_6$.
 Jonon, $C_{13}H_{20}O$.

K.

Kältemischungen, Herstell. f. La-
 boratoriumszwecke *W. Hempel* 3
 2994.

Kaffoesäure, $C_8H_8O_4$.

Kakodylsäuren, $RR'.AsO.OH$.

Kalium, Atomgew. *H. Landolt, W.*
Ostwald, K. Seubert 3 2762.

Kalium-Ionen, Wanderungsgeschw.
 bei 0° u. bei 25° *W. B. Davidson,*
A. Hantzsch 2 1630.

Kalium-cupri-thiosulfat, Bild.,
 Eig., Anal., Ident. mit d. Kalium-cu-
 pro-thiosulfat von Cohen *W. Muth-*
mann, L. Stützel 2 1733.

Kalium-cupro-thiosulfat, Bild.,
 Eig., Anal., Hydrate mit 2 bezw.
 4 H_2O *W. Mullmann, L. Stützel* 2
 1734.

Kaltrichter, Herstell. *W. Hempel*
 3 2997.

Kampfer s. Campher.

Katalog der Bibliothek s. 33655.

Keto-Formen vgl. Enol-Formen.

Keto-Gruppe, CO.

Ketolactone s. Oxolactone.

α -Ketole, Bild. aus sog. Diacylan
 (Dialkyl-acetylenglykolestern) *A.*
Basse, H. Klinger 1 1224.

Keton-Moschus, Ueber — (nitrierte
 Aceto-, Butyryl-, Valeryl-Butylto-
 luole u. -Butylxylole) *A. Baur-Thur-*
gau 2 1344.

Ketonacetale, Darst. mittels Form-
 imidoäther bezw. Orthoamsen-
 säureester, Verb. *L. Claisen* 1 1011,
 1017 Anm.

Ketone, Darst. halogenirt. — *F.*
Kunckell, F. Johannsen 1 169; *F.*
Kunckell, W. Scheren 1 172; Sulfo-
 male cycl. — *O. Wallach, W. Borsche*
 1 338; Reduct. arom. u. fettaro-
 mat. — dch. Na u. Alkohol *A.*

Klüges, P. Alledorf 1 998; Dop-
 pelverbh. von arom. — mit Ortho-
 phosphorsäure *diac.* 2 1298; Bild.
 isom. Oxime aus aliph. — *C.*
Harries, L. Jablonski 2 1372; Bild.
 ungesätt. — aus Tetrahydro- γ -py-
 ronon *P. Petrenko-Kritschenko* 2
 1509.

α -Ketonsäureester, Tautomere For-
 men d. —, Auffass. d. mittels Nu-
 äthylat dargestellt. — als ungesätt.
 α -Oxysäureester *R. Schiff* 2 1304;
 Einw. von Benzalanilin *R. Schiff,*
L. Giggli 2 1306; vgl. a. u. Enol-
 Formen.

Ketonsäuren, Ueberf. in Aldehyd-
 säuren nach Hinsberg u. Bou-
 venault *C. Gräbe, F. Trümpy* 1
 374; Ueberf. von α - in α -Amin-
 osäuren *F. Erlenmeyer jun.* 2 2238;
 Bild. von γ - aus α, γ -Dioxysä-
 ren *E. Erlenmeyer jun., M. Lux*
 2 2224; *E. Erlenmeyer jun.* 2 2282.

Ketoxime, Diacetonhydroxylamin u.
 stereoisom. aliph. — *C. Harries,*
L. Jablonski 2 1371; Structurisom.
 Acylderivate von — *J. Schmidt* 3
 3225.

Knallzucker, Bild., Eig. *W. Will,*
F. Lenze 1 81.

Kobalt, Einw. von metarsenigs. Na
 auf —-Salze *C. Reichard* 2 2165;
 Trenn. von Hg mittels $NH_2.OH$
P. Jannasch, F. Alfvers 2 2384;
 Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald,*
K. Seubert 3 2762.

Kobaltperoxyd, Bild. aus Hyper-
 boraten bezw. Hypertitanaten u.
 $CoCl_2$ *P. Melikoff, L. Pissarjewski*
 1 954, 956.

Kobaltpyroselenit, Bild., Eig.,
 Anal. *C. Reichard* 2 2165.

Kohlendioxyd, s. Kohlensäure.

Kohlenhydrate, Nitrit. *W. Will, F.*
Lenze 1 68; Wirk. d. Hefepress-
 saftes auf versch. — *F. Buchner,*
R. Rapp 1 1090; Vergähr. d. —
 dch. versch. Hefenassen *M. Del-*

- brück* 2 1919; — d. Hofepresssaftes *A. Wróblewski* 3 3222.
- Kohlenoxydspaltung d. Oxalessigesters u. seiner Homologen *W. Wislicenus, M. Münzesheimer* 1 551.
- Kohlensäure; Darst. von fester —. Bild. von Hydraten. Verbb. mit Aethyläther + Wasser, Darst. prim. Ester *W. Hempel, J. Seidel* 3 2996.
- Kohlenstoff, Spectrochem. Vorh. *J. W. Brühl* 2 1306; mathem. Berechn. d. Atomgew. *L. Dulk* 2 1869; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Kohlenstoffsiebenring, Gesch. d. Nachweises d. — in d. Alkaloiden d. Tropingruppe u. deren N-freien Spaltungsprodd. *R. Willstätter* 2 2498, vgl. auch *F. Buchner, A. Jacobi* 2 2004; *E. Buchner* 2 2241; *F. Buchner, F. Lingg* 2 2247.
- Koprosterin, $C_{25}H_{44}O$.
- Kresol, C_7H_8O .
- Kresotinsäure, $C_8H_8O_3$.
- Kresyl-Gruppe, C_7H_7O .
- Kryoskopisches Verhalten u. Constitut. von *o*-Cyanphenolen *K. Auevers, A. J. Walker* 3 3037.
- Krypton, Gewinn., Eig. *W. Ramsay* 3 3116.
- Krystallform, Einfluss d. Constitut. acylirt. aromat. Amine auf d. — *C. A. Bischoff* 3 3238.
- Krystallisirt-phaseotrop. Definit. *K. Schaum* 1 128.
- Krystallwassergehalt d. Ca-Salze aromat. Säuren, d. Parakonsäure u. ihrer Homologen *Th. Salzer* 1 505.
- Kupfer, Mathem. Berechn. d. Atomgew. u. d. Dichte *L. Dulk* 2 1872; Eig., Zos. von Alkalithiosulfaten d. — *A. Rosenheim, S. Steinhäuser* 2 1877; Einw. von metarsenigs. Na auf —-Salze *C. Reichard* 2 2166; Trenn. von Hg mittels $NH_3 \cdot OH$ *P. Jannasch, G. Devin* 3 2377; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Kupfer-Alkali-Salze d. Glycerins, Bild., Eig., Anal. *F. Balthheimer* 2 1453.
- Kupferpyroarsenit, Bild., Eig., Anal. *C. Reichard* 2 2166.
- Kupferverbindungen, Bas. — d. Acetessigesters u. Benzoylacetessigesters *W. Wislicenus* 3 3151.
- Kurzschluss-Ofen, Elektr. — zur Bestimm. d. Lichtemissionsvermögens *H. Runte* 1 12.
- γ -Lactone von Phenolsäuren, Darst. aus Mandelsäurenitril u. Phenolen *A. Bistrzycki, H. Simonis* 3 2812; vgl. auch *G. Cramer* 3 2813; *H. Simonis* 3 2821.
- Lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
- Lävulinaledehyd, $C_5H_8O_2$.
- Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$.
- Lävulosan (von Gélis), Nitrir. *W. Will, F. Lenze* 1 78.
- Lävulosan-trinitrate (α - u. β -Verb.), Bild. aus Lävulose u. d. Lävulosan von Gélis, Eig., Anal. *W. Will, F. Lenze* 1 77.
- Lävulose, $C_6H_{12}O_6$.
- Lanthan, Isomorphie von La- u. Bi-Nitrat *G. Bodmann* 1 1240; Werthigk., Leitfähigk. von Salzen *W. Muthmann* 2 1833; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Lanthanoxyd, Eig. *W. Muthmann* 2 1832.
- Lanthansulfat, Darst., Trenn. von Ca dch. ZnO bei Ggw. von $KMnO_4$, von den Ytterorden dch. K-Sulfat, von Neodym u. Praseodym dch. MgO, Löslichk., Eig. u. Anal. Hydrate *W. Muthmann, H. Rödig* 2 1719, 1730.
- Lavendol s. Linalool, $C_{10}H_{18}O$.
- Leberthran, Bestimm. d. Jod-Zahl mittels ClJ *J. J. A. Wijs* 1 751.
- Lecithin, Vork. im Hofepresssaft *A. Wróblewski* 3 3223.

- Leinöl. Bestimm. d. Jod-Zahl mittels
CfJ *J. J. A. Wjz* 1 751.
- Lemongrasöl, Gehalt d. — an Ci-
tral *O. Dübner* 2 1890; Bestandth.
Vergleich d. Jons aus — mit d.
»Veilchenöl künstliche von Fritz-
sche, Ursache d. opt. Activität *F.
Tiemann* 2 2313; Bestandth. *O.
Dübner* 3 3195; Bestandth., Einw.
von NaHSO_3 (*Dodge*) *F. Tiemann*
3 3279, 3286; quantit. Bestimm.
von Citral im — *ders.* 3 3324, 3335.
- Lepidin s. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}$, γ -Methyl-chi-
nolin.
- Lepidinsäure s. $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$, γ -Me-
thyl-pyridin- α, β -dicarbonsäure.
- Leuchtgas, Fortschritte in der Her-
stell. —, Production d. deutschen
Gas-Centralen *H. Runtz* 1 6, 24.
- Leucin, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$.
- Leukolignonblau, $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3$.
- Leukonitrosäure Salze, Bild.,
Constitut. *O. Graul, A. Hantzsch* 3
2855, 2871.
- Leukosin, Definit., Bezieh. zur Dia-
stase *Th. B. Osborne* 1 254.
- Licareol s. *l*-Linalool, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.
- Licarhodol (von Barbier), Nicht-
existenz d. — *F. Tiemann* 1 835,
3 2992.
- Lignonblau, $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3$.
- Lignonfarbstoffe, Z. Kenntniss d.
— u. d. Coërulignons, Bild., Eig.,
Ueberf. in Leukofarbstoffe u. Verh.
ders., Einw. von Eg. u. alkoh. SO_2
C. Liebermann, G. Cybulski 1 615.
- Ligroïn, D.²⁰, Löslichk. in W., Vol.
u. D. des Gemisches, Löslichk. von
W. in — *W. Herz* 3 2671.
- Limonen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.
- Linalool, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.
- Linaloolen, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$.
- Lithium, Atomgew. *H. Landolt, W.
Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Löslichkeit einiger mit Wasser
schwer mischb. Flüssigk. *W. Herz*
3 2669.
- Lophophorin, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$.
- Luft, Vorlesungsversuche mit flüss.
— *A. Ladenburg* 2 1963.
- Lupulin s. Hopfenmehl.
- Lupulinsäure, $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_4$.
- Lutidin, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$.
- M.
- Magnesium, Atomgew. *H. Landolt,
W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Maisöl, Bestimm. d. Jod-Zahl mittels
CfJ *J. J. Wjz* 1 751.
- Malid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_8$.
- Malonester s. $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4$, Malonsäure,
Diäthylester d. —.
- Malonsäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$.
- Malonsäure-Derivate, Farbreakt.
von Indonen u. Chinonen mit —
C. Liebermann 3 2903.
- Malonsäureester, Acidylirte,
Condensat. mit Benzalacetessigester
E. Knoevenagel, W. Faber 3 2768.
- Malonyl-Rest, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$.
- Maltose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.
- Mandelsäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.
- Mandragoras-Wurzel, Histor.,
Alkaloïde d. — — *H. Thoms, M.
Wentzel* 2 2031.
- Mandragorin, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$.
- Mangan, Trenn. von Hg mittels
 NH_3 . OH *P. Jannasch, F. Alfvers*
2 2383; Atomgew. *H. Landolt, W.
Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Manganhyperoxyd, Bild. aus Hy-
perboraten bezw. Hypertitanaten u.
Mn-Salzen *P. Melikoff, L. Pissarjewski*
1 954, 956.
- Manganoxydulsalze, Einw. von
metarsenigs. Na *C. Reichardt* 2 2165.
- Manganpyroarsenit, Bild., Eig.,
Anal. *C. Reichardt* 2 2165.
- Mannose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
- Mekonin, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$.
- Meldolblau s. Chlorid d. Verb.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$.
- Melibiase, Vork., Eig. *M. Delbrück*
2 1919.
- Melitriose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$.
- Mellithsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$.

- Menthol, $C_{10}H_{18}O$.
 Mentholster, Darst., opt. Eig. *L. Tschugaeff* 1 363, 2 1778; Prüf. auf Associat. *ders.* 2 2452.
 Mentholreihe, Untersuch. d. N-Verbb. d. — u. ihrer Derivate *M. Konowalow, W. Ischewski* 2 1478.
 Menthon, $C_{10}H_{18}O$.
 Merkaptane, Condensat. mit cycl. Acetonbasen *H. Pauly* 3 3145.
 Merkapto-Gruppe, HS.
 Merkaptole, Bild. von — cycl. Acetonbasen *H. Pauly* 3 3145.
 μ -Merkapto-thiazolino, Vork. gg. Salzsäure *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2836.
 Merkuromercurid, Zus. u. Constitut. d. »Doppelverb. d. — mit Mercuronitrat« von Erdmann u. Köthner *K. A. Hofmann* 3 2785.
 Mesidin, $C_9H_{13}N$.
 Mesitylen, C_9H_{12} .
 Mesitylensäure, $C_9H_{10}O_2$.
 Mesityl-Gruppe, C_9H_{11} .
 Mesityloxyd, $C_9H_{10}O$.
 Mesoxalsäure, $C_7H_4O_6$.
 Metaformaldehyd, $C_2H_2O_3$.
 Metallkathoden, Zerstäub. von — bei d. Elektrolyse mit Gleichstrom *G. Bredig, F. Haber* 3 2741.
 Metargon, Gewinn., Eig. *W. Ramsay* 3 3119.
 Metarsenige Säure, Einw. d. Nalzes auf Metallsalze *C. Reichard* 2 2163.
 Methonyl-Radical, CH.
 Methin-Radical, CH.
 Methionsäure, $CH_4O_6S_2$, Methandisulfosäure.
 Methosafrafin, $C_{13}H_{14}ON_4$.
 Methotolusafrafin, $C_{14}H_{16}ON_4$.
 Methoxy-Gruppe, CH_3O .
 Methylenblau, $C_{16}H_{18}ON_3S$.
 Methylen-digallussäuren, Darst., Eig., Anal. *R. Möhlau, L. Kahl* 1 259.
 Methylen-Gruppe, CH_2 . — Einfluss auf d. opt. Dreh. *L. Tschugaeff* 2 1780.
 α -Methylglucosid, $C_7H_{12}O_6$.
 Methylgruppe, CH_3 . — Mittl. Vol. d. — *I. Traube* 1 131; Einfluss auf d. Ringschluss zu Tetrazoliumverb. *E. Wedekind, L. Stauwe* 2 1748.
 Methylketol, C_9H_9N .
 Methyl-d-mannosid, $C_7H_{14}O_6$.
 Methylmorphimethin, $C_{16}H_{23}O_3N$.
 Mezcalin, $C_{11}H_{17}O_3N$.
 Michler's Keton a. $C_{17}H_{20}ON_2$, *p, p*-Tetramethyldiamino-benzophenon.
 Milchsäure, $C_3H_6O_3$.
 Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
 Mohnöl, Bestimm. d. Jod-Zahl mittels *ClJ J. J. A. Wijs* 1 751.
 Molekül-Atom-Verbindungen (von M. Traube), Zur Existenz d. — *W. Muthmann, W. Nagel* 2 1837.
 Molekulargewicht, Bestimm. d. — fester Körper *I. Traube* 1 130; Bestimm. d. — gel. Stoffe *ders.* 1 157; neues Verf. z. Bestimm. d. — nach d. Siedemethode *W. Landsberger* 1 458; Bestimm. d. — fester Körper (Erwider. an I. Traube) *A. Fock* 1 506, 2 1610; Entgegn. *I. Traube* 1 1081; — einig. Elemente im flüssig. Zustand, Berechn. nach d. Formeln von Clausius u. Trouton *ders.* 2 1562.
 Molekularrotation, Verwend. d. — Const. bei opt. Untersuch. *L. Tschugaeff* 1 362; Grösse bezw. Constanz d. — in homolog. Reihen *ders.* 2 1775, 1781; Einfl. d. Associat. (Entgegn. an Crompton) *ders.* 2 2451.
 Molybdän, Niedrigste Oxydationsstufe d. —, Chloro- u. Bromo-Molybdänverb., Nichtexistenz d. Monoxydes, Analyse von Halogenomolybdänverb. *W. Muthmann, W. Nagel* 2 2009; Trenn. von Hg mittels $NH_2.OH$ *P. Jannasch, F. Alfvers*

- 2 2381; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Molybdänmonoxyd, Verss. zur Darst., Nichtexistenz *W. Muthmann, W. Nagel* 2 2012.
- Monosaccharide, Nütrir. *W. Will, F. Lenz* 1 71.
- Morphenol, $C_{11}H_9O_2$.
- Morphin, $C_{17}H_{19}O_3N$.
- Morphol, $C_{14}H_{10}O_2$.
- Morpholchinon, $C_{14}H_8O_4$.
- Morpholin, C_4H_9ON .
- Morphollderivate, Darst., Eig., Beziffer. *R. Stürmer, M. Franke* 1 752, 758.
- Mycose s. $C_{12}H_{22}O_{11}$, Trehalose.
- Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$.
- N.**
- Naphtacen, $C_{18}H_{12}$.
- Naphtalin, $C_{10}H_8$.
- Naphtimidazol, $C_{11}H_8N_2$.
- Naphtindol, $C_{12}H_9N$.
- Naphtindophenazin, $C_{18}H_{11}N_3$.
- Naphtindulin, $C_{20}H_{19}ON_3$.
- Naphtinduline, Synthese einig. —, Bezeichn. als Dinaphtoposafranine *O. Fischer, E. Hepp* 2 2485.
- Naphtisatin, $C_{12}H_7O_2N$.
- Naphtocarbazol, $C_{16}H_{11}N$.
- Naphtochinaldin, $C_{14}H_{11}N$.
- Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$.
- Naphtocinchoninsäure, $C_{14}H_9O_3N$.
- Naphtodioxindol, $C_{12}H_9O_2N$.
- Naphtoësäure, $C_{11}H_8O_2$.
- Naphtoflavon, $C_{19}H_{19}O_2$.
- Naphtofuran, $C_{12}H_8O$.
- Naphtoglaucouinsäure, $C_{16}H_{25}O_6N_3$.
- Naphtol, $C_{10}H_8O$.
- Naphtomorpholin, $C_{12}H_{11}ON$.
- Naphtophenazin, $C_{16}H_{10}N_2$.
- Naphtophenosafranin, $C_{22}H_{18}ON_4$.
- Naphtopikrinsäure, $C_{10}H_5O_7N_3$.
- Naphtoresorcin, $C_{10}H_8O_2$.
- Naphtosafranol, $C_{22}H_{14}O_2N_2$.
- Naphtoxindol, $C_{12}H_9ON$.
- Naphtyl-Gruppe, $C_{10}H_7$.
- Naphtyloth, $C_{20}H_{20}ON_4$.
- i*-Narcotin, $C_{22}H_{23}O_7N$.
- Natrium, Bild. aus Na_2O_2 *H. Bamberger* 1 451; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Natriumhydroxyd, Elektr. Leitfähigkeit., Verseifungsgeschw. *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1630, 1637.
- Natrium-Ionen, Wanderungsgeschw. bei 0° u. bei 25° *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1630.
- Natriumsuperoxyd, Bild. von Na aus — *H. Bamberger* 1 451.
- Nekrologe auf *W. v. Schroeder R. Göttlieb* 1 227; *Rud. Schmitt C. Liebermann* 1 325; *H. Kämmerer ders.* 1 805; *G. N. Dragendorff ders.* 1 806; *R. Schmitt W. Hempel* 3 3359.
- Neodym, Isodimorphie zwischen — u. Bi-Nitrat *G. Bodmann* 1 1238; Trenn. von La deh. MgO , Eig. d. Sulfates, Octohydrat dess., Eig. d. Oxyds *W. Muthmann, H. Roelig* 2 1721, 1727, 1731; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Neodymesquioxyd, Verh. gg. *W. Muthmann* 2 1832.
- Neon, Gewinn., Eig., Spectrum *W. Ramsay* 3 3118.
- Nerolol s. Linalool, $C_{10}H_{18}O$.
- Nickel, Einw. von metarsenigs. Na auf —Salze *C. Reichard* 2 2165; Trenn. von Hg mittels $NH_3 \cdot OH$ *P. Jannasch, F. Alfvers* 2 2385; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Nickelorthoarsenit, Bild., Eig., Anal. *C. Reichard* 2 2165.
- Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$.
- Nicotinsäure, $C_6H_5O_2N$.
- Nicotyrin, $C_{10}H_{10}N_2$.
- Niobium, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Nitramid, $NH_2 \cdot NO_2$. — Einw. von Diazomethan *J. L. Heinke* 2 1395, 1397.

- Nitramide, Spectrochem. Verh., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1362.
- Nitramine, Z. Constitut. d. — u. ihrer Aether *A. Hantzsch* 1 177; spectrochem. Verh., Constitut., Bezieh. zu d. Diazoverbb. *J. W. Brühl* 2 1362, 1471; Verh. d. Diazomethans gg. einige — u. aromat. Nitrokörper *J. L. Heinke* 2 1395; Einw. d. Schwefelammoniums auf nitrierte aromat. — u. Nitrosamine *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2926.
- Nitramine, Z. Constitut. d. — u. ihrer Aether *A. Hantzsch* 1 177; spectrochem. Verh., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1471.
- Nitrate, Spectrochem. Untersuch., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1355.
- Nitrierungen mit salpetrig. Säure *R. Stoermer* 2 2523; *J. Pinnow* 3 2982; *C. Häussermann, E. Bauer* 3 2985.
- Nitrite, Spectrochem. Untersuch., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1352.
- Nitro-Aldehydrazone, Constitut., Spalt. in Nitrite u. β -acylierte Alphyldrazine, Farbe d. Lsg. in conc. Schwefelsäure *E. Bamberger* 3 2626, 2631 Anm.
- Nitroalkyle, Zur Bild. d. — aus Alkyljodiden u. AgNO_3 , spectrochem. Untersuch., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1352.
- Nitroazoparaffine, Constitut., Spalt. in Nitrite u. β -acylierte Alphyldrazine, Farbe d. Lsg. in conc. Schwefelsäure *E. Bamberger* 3 2626, 2631 Anm.
- Nitrocellulose, Ursachen d. Selbstzersetz. *W. Will, F. Lenze* 1 68.
- Nitroglucose (von Carey Lea), Z. Bild. d. — *W. Will, F. Lenze* 1 73.
- Nitrogruppe, NO_2 . — Ringförmige Structur d. — in Nitrokohlenwasserstoffen *J. W. Brühl* 2 1355; Einfluss auf d. Ringschluss zu Tetrazoliumverbb. *E. Wedekind, L. Stauwe* 2 1752.
- Nitrokörper, Chem. Vorgänge bei d. explosiven Zersetz. von mit O-Spendern vermischten — *Chr. Göttig* 1 25; quantitat. Reduct. mit Zerstäub. *A. R. Wahl* 1 1080; Verh. d. Diazomethans gg. einige Nitramine u. aromat. — *J. L. Heinke* 2 1395; Reduct. zu Hydroxylaminen *E. Bamberger, J. Lagut* 2 1500 Anm.; Färb. d. alkal. Lsgg. *R. Meyer, L. Friedland* 2 1739; elektrol. Reduct. aromat. — *W. Löb* 2 2037, 2201; Darst. mittels salpetrig. Säure *R. Stoermer* 2 2523; *J. Pinnow* 3 2982; *C. Häussermann, E. Bauer* 3 2985.
- Nitrokohlenwasserstoffe, Spectrochem. Untersuch., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1351.
- ps-Nitrole, Constitut. *O. Piloty* 1 218, 452.
- Nitrolsäuren, Constitut. *O. Graul, A. Hantzsch* 3 2351.
- Nitro-nitrile, Bild. aus Nitrosotrilen *O. Piloty* 2 1878.
- Nitrosacylamine, Spectrochem. Verh., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1361; Verh. gg. Alkalien u. Amine *H. v. Pechmann* 3 2640.
- Nitrosalkylamine, Spectrochem. Verh., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1361.
- Nitrosamine, Einw. d. Schwefelammoniums auf nitrierte aromat. Nitramine u. — *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2926.
- Nitroso-aphyle, Einw. von conc. Schwefelsäure *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1513.
- Nitroso-aphylhydroxylamine, Constitut., Big., Zersetz.-Prodd. *E. Bamberger* 1 574.
- Nitrosogruppe, NO . — Abspalt. aus d. Nitrosoverbb. sec. aromat. Amine, Oxydat. zur Nitrogruppe *R. Stoermer* 2 2527.

- β -Nitrosoketone, Bild., Eig. C. *Harries, L. Jablonski* 1 549.
- Nitrosokohlenwasserstoffe, Spectrochem. Verh. *J. W. Brühl* 2 1465.
- Nitroso-nitrile, Bild. aus Amidoxynitrilen *O. Piloty* 2 1878.
- Nitrosoverbindungen, Bild., Eig., Constitut. wahrer aliph. — *O. Piloty* 1 218; *O. Piloty, O. Ruff* 1 221; Einw. von Diazomethan auf arom. — *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 293; Darst. von Nitroso-2-brom-2-propan, Constitut. d. *ps*-Nitrole, Mof.-Gew. d. festen — *O. Piloty* 1 452; Nitro- u. Nitroso-*i*-Buttersäurenitril *ders.* 2 1878; Verh. gg. salpetrige Säure, Ueberf. in Nitronitrosoverb. *R. Stoermer* 2 2524.
- Norhydrotropidin, $C_7H_{13}N$.
- O.
- Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$.
- Oenanthol, $C_7H_{14}O$.
- Oenanthsäure, $C_7H_{14}O_2$.
- Oleum Sabinæ s. Sadebaumöl.
- Olivensäure, Bestimm. d. Jod-Zahl mittels ClJ *J. J. A. Wijs* 1 751.
- Opiansäure, $C_{10}H_{16}O_6$.
- Opiazon, $C_{10}H_{16}O_3N_2$.
- m*-Opindolon, $C_{10}H_{16}O_3N$.
- Orcin, $C_7H_8O_2$.
- β -Orcin, $C_8H_{10}O_2$.
- Ornithin s. $C_5H_{13}O_2N_2$. α , δ -Diamino-valeriansäure.
- Orthoameisensäure, CH_4O_3 .
- Orthophosphorsäure, Doppelverb. arom. Ketone mit — *A. Klages, P. Allendorf* 2 1298.
- Osazone, Bild. aus Hydrazonen *H. v. Pechmann* 2 2123.
- Osmium, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762; Schmelzbark., Reinig., qualit. Bestimm. *F. Mylius, R. Diets* 3 3190.
- Ovalbumin, Einw. d. Halogene auf gewöhnl. u. krystallisirt. — *F. G. Hopkins, St. Pinkus* 2 1311, 1315, 1322; Verdauung dch. d. proteolyt. Enzym d. Hefepresssaftes *L. Gerst, M. Hahn* 2 2335.
- Oxalessigsäure, $C_4H_4O_5$.
- Oxalester s. $C_2H_2O_4$, Oxalsäure, Diäthylester d. —
- Oxallävulinsäure, $C_7H_8O_6$.
- Oxalsäure, $C_2H_2O_4$.
- Oxalsäure-Reihe, Relat. Verseifungsgeschw. d. Ester d. norm. Säuren d. — *Edv. Hjelt* 2 1844.
- Oxamid s. $C_2H_2O_4$, Oxalsäure, Diamid d. —
- Oxanilid s. $C_7H_7O_2$, Oxalsäure, Dianilid d. —
- Oxazol, C_2H_3ON .
- Oxaminooxime, Bild., Verh. gg. HgO , Verwend. zur Ortsbestimm. d. dopp. Bind. *C. Harries, L. Jablonski* 2 1384.
- Oxime, Ueb. stereoisom. — u. Semicarbazone d. hydroaromat. Reihe (Vers. mit Methyl-1-phenyl-3-cyclohexanon-5) *E. Knoevenagel, J. Goldsmith* 2 2465; Verh. d. — arom. *o*-Oxyketone gg. wasserentzieh. Mittel *K. Auwers, H. Caerny* 2 2692; vgl. a. u. Ketoxime.
- Oximino-Gruppe, NOH .
- Oxindol, C_8H_7ON .
- Oxo-butyrolacton, $C_4H_4O_3$.
- Oxo-(keto-)lactone, Definit., Classificat., Salzbild., Alkylir. u. Acylir., Kohlenoxydspalt. *E. Erlenmeyer jun., M. Lux* 2 2218.
- Oxyaldehyde, Synthese arom. — aus Phenolen u. HCN bei Ggw. von $AlCl_3$ *L. Gattermann, W. Berchemann* 2 1765; vgl. a. u. Aldehyde.
- Oxy-amidine, Bild., Eig., Vergleich mit Azohydroxyamiden *H. Ley* 1 242.
- Oxyamidoxime, Definit., Bild., Constitut. *H. Ley* 2 2126; vgl. auch d. Hydroxamidoxime von *G. Schräter* 2 2190.

- Oxyazokörper, Vergl. mit Oxyazomethinverbb. *R. Mühlau* 2 2257.
- Oxy-cumarino, Fluorescenz d. —, Einw. von Na + Alkohol *H. Kunz-Krause* 1 1189.
- Oxydaseen, Vork. im Hefepresssaft *E. Buchner* 1 570.
- Oxydationsvorgänge bei Abwesenheit von Wasser *C. Engler, J. Weissbach* 3 3049.
- Oxy-fluorone, Bedingg. d. Bild. von — *L. Kahl* 1 143.
- α -Oxy-Ketone, Verh. aromat. — gg. wasserentzieh. Mittel *K. Auwers, H. Czerny* 3 2692.
- Oxymercabide, Definit., Darst., Eig., Anal., Constitut. *K. A. Hofmann* 2 1904, 2212; 3 2783.
- Oxy- β -phen-triazine, Bild. aus Iz-Amino-Indazolen, Verh. beim Schmelzen mit α -Naphthylamin u. Resorcin *E. Bamberger, A. v. Gottberger* 3 2636.
- p -Oxyphenylphthalide, Ueberf. in Anthracenderivate *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2790.
- Oxyphosphazobenzol, $C_{12}H_{10}ONP$.
- Oxypropolone, Bild. substituirt. — *R. Schiff, L. Gigli* 2 1307.
- Oxyrosindone, Ueb. *symm.* Oxyrosindon: Bezeichn. d. — als Naph-tosafranöl *O. Fischer, E. Hepp* 2 2482.
- α -Oxysäureester, Einw. von Benzalanilin auf ungesätt. — (α -Keton-säureester) *R. Schiff, L. Gigli* 2 1306.
- Oxysulfonsäuren, Ueber — u. Sultone *W. Marckwald, H. Frahn* 2 1854.
- o -Oxy-Verbindungen, Eig. aromat. — *I. Traube* 2 1566.
- Ozomolydate, Definit., Constitut., Bild., Eig., Anal. d. freien Säure u. d. Salze von Rb, Cs; Verh. gg. $KMnO_4$, HCl , HBr , HJ , Hypochlorite, Ag_2O *W. Muthmann, W. Nagel* 2 1836.
- Ozon, Verh. in flüss. Luft *A. Ladenburg* 2 1968; Bestimm. d. Dichte, Sdp. *ders.* 2 2508; Dichte u. Mol.-Gew. *ders.* 3 2930; vgl. auch *W. Stüdel* 3 3143; *M. Gröger* 3 3174; Nicht-Vork. in oxydir. Torpentinöl *C. Engler, J. Weissbach* 3 3047; Unterscheid. von salpetrig. Säure u. H_2O_2 , Einw. auf Phenylendiamino *G. Erlwein, Th. Weyl* 3 3158.

P.

- Palladium, Trenn. von Se deh. $NH_2 \cdot OH$ *P. Jannasch* 2 2390; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2763; spez. Gew., Reinig., qualit. Bestimm. *F. Mylius, R. Dietz* 3 3188; Reducionsvorgänge in Ggw. von —, Darst. von Zink — u. —-Wasserstoff *N. Zelinsky* 3 3203; vgl. *N. Zelinsky, S. Naumow* 3 3206.
- Palladium-Wasserstoff, Constitut., Darst., Verwend. z. Reduct. organ. Halogenverbb. *N. Zelinsky* 3 3203; vgl. *N. Zelinsky, S. Naumow* 3 3206.
- Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$
- Parabansäure, $C_3H_3O_2N_2$
- Parabansäuren, Darst. aus Thio-parabansäuren *R. Andreasch* 1 137.
- Paraconsäure, $C_3H_6O_4$
- Paraffine, Anzahl d. isom. — $C_{12}H_{26}$, Entgegn. an Losanitsch *F. Herrmann* 1 91.
- Paraldehyd, $C_6H_{12}O_2$
- Paraverkettung, Zur Existenz condensirt. Kerne mit — *R. Stürmer, Schneider* 2-2541.
- Paraxanthin, $C_7H_{10}O_2N_4$
- Pellotin, $C_{13}H_{19}O_3N$
- Pentosen, Nitrir. *W. Will, F. Lenze* 1-71.
- Peptone, Bild. aus Glutin, Eig., Anal., Mol.-Gew. d. Chlorhydrats, Diffusionsversuche *C. Paal* 1 956; — d. Hefepresssaftes *A. Wróblewski* 3 3223.
- Perhaloide, — tert. aromat. Amino

- u. cycl. Acetonbasen *A. Samtleben* I 1141.
- Periodisches Gesetz, Ueb. d. neuerdings entdeckt. Gase u. ihre Bezieh. zum — — *W. Ramsay* 3 3111.
- Permolybdate, Zur Existenz d. — *W. Mathmann, W. Nagel* 2 1836; Zur Bild. u. Constitut. d. — *P. Melikoff, L. Pissarjewsky* 2 2448.
- Petroleumäther von Baku, Nachweis von Diisopropyl im — *O. Aschan* 2 1801.
- Phenacetin, s. $C_8H_{11}ON$, *p*-Phenetidin, Acetylverb. d. —.
- Phenacetol, $C_9H_{10}O_2$.
- Phenacetursäure, $C_{10}H_{11}O_3N$.
- Phenacyliden-Radical, C_8H_8O (= $C_6H_5.CO.CH_2$).
- Phenanthron, $C_{14}H_{10}$.
- Phenanthren-derivate, Synthese aus α -Naphtholsäure *P. Rabe* 2 1896.
- Phenazin, $C_{12}H_8N_2$.
- Phenazoniumhydroxyd, $C_{12}H_{10}ON_2$.
- Phenetidin, $C_8H_{11}ON$.
- Phenetol, $C_8H_{10}O$.
- Phenetole, Ueber alkylirte Anisole u. — I. *o*-Aethylphenetol *P. Janasch, W. Harichsen* I 1824.
- Phenmorpholin, C_8H_9ON .
- Phenoaposafranin, $C_{18}H_{15}ON_3$.
- Phenol, C_6H_6O .
- Phenoläther, Darst. aromat. Aldehyde aus — mittels HCN bei Ggw. von HCl u. $AlCl_3$ *L. Gattermann* I 1149.
- Phenolcarbonsäuren, Condensat. mit Aldehyden *L. Kahl* I 143.
- Phenole, Condensat. mit Aldehyden *L. Kahl* I 143; Esterificir. mit Diazomethan *H. v. Pechmann* I 501; Verh. gg. Dichloracetal *J. Hesse* I 598; Ueberf. in O-Phosphine *A. Michaelis, R. Kühne* I 1048; Einw. von PCl_3 auf wss. alkal. Lsgg. d. — *W. Authenrieth, O. Hildebrand* I 1094; Geschw. d. Esterificat. *N. Menschutkin* 2 1428; Ueberführ. in Oxyaldehyde mittels HCN bei Ggw. von $AlCl_3$ *L. Gattermann, W. Berchemann* 2 1763; Additionsprodd. von Diazoniumhaloiden mit — u. Essigsäure *A. Hantzsch* 2 2053; Condensat. mit Mandelsäurenitril *A. Bistrzycki, H. Simonis* 3 2812; Ueberf. in Hydrazino *L. Hoffmann* 3 2903.
- Phenonaphazin, $C_{10}H_{10}N_2$.
- Phenosafranin, $C_{18}H_{15}ON_3$.
- Phenosafranin, $C_{18}H_{15}O_2N_2$.
- Phenoxazin, $C_{12}H_9ON$.
- Phenoxy-Gruppe, C_6H_5O .
- Phentriazin, $C_7H_5N_3$.
- Phenylgruppe, C_6H_5 . — Einfluss auf d. Ringschluss zu Tetrazoliumverb. *F. Wedekind, L. Stauwe* 2 1748; Einfluss d. Stoll. d. — auf d. opt. Drehungsvermögen *L. Tschüggaff* 2 1777.
- N-Phenyl-naphthazoniumhydroxyd, $C_{20}H_{18}ON_2$.
- N-Phenyl-naphthophenazoniumhydroxyd, $C_{22}H_{16}ON_2$.
- N-Phenyl-phenanthronaphthazoniumhydroxyd, $C_{30}H_{20}ON_2$.
- N-Phenyl-phenanthrophenazoniumhydroxyd, $C_{26}H_{18}ON_2$.
- N-Phenyl-phenazoniumhydroxyd, $C_{18}H_{14}ON_2$.
- Phenylendiamine, Thionylverb. substituirt. *p*- — *A. Francke* 2 2179; Verwend. z. Unterscheid. von Ozon, salpetrig. Säure u. H_2O_2 *G. Erlwein, Th. Weyl* 3 3158.
- Phenylen-Rest, C_6H_4 .
- Phoron, $C_8H_{14}O$.
- Phosgen, $COCl_2$.
- Phosphazin, $C_5H_9N_2P$. — Definit., Darst. eines P-Thio-Phenoxy-Derivates *W. Authenrieth, O. Hildebrand* I 1111.
- N-Phosphine u. N-Phosphoniumverbindungen, Darst., Eig., Anal. *A. Michaelis* I 1037.
- O-Phosphine (sog. Phosphorsäureester), Definit., Einw. von

- Jodalkyle A. *Michaelis, R. Kachne* 1 1048.
- Phosphinsäure, Bild. von Estern d. — bei d. Oxydat. von Triäthylphosphin C. *Engler, J. Weissenbach* 3 3057.
- Phosphor, Bestimm. in O-Phosphinen A. *Michaelis, R. Kachne* 1 1050; Atomgew. H. *Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Phosphorsäure, Bestimm. im Hefepresssaft L. *Gerst, M. Hahn* 2 2340; Trenn. von Selensäure u. Tellursäure dch. NH_2OH P. *Jannasch, W. Heumann* 2 2386.
- Phosphorsulfochlorid, Big, Einwirk. auf wss.-alkul. Lsgg. versch. Phenole W. *Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1094.
- Phosphortrichlorid, Verwend. zur Darst. von Säurechloriden O. *Aschan* 2 2346.
- Phosphorverbindungen, Darst. aromat. — A. *Michaelis* 1 1037; A. *Michaelis, R. Kachne* 1 1048; W. *Autenrieth, O. Hildebrandt* 1 1094, 1111; A. *Michaelis, W. Kerkhof* 2 2172; P. *Melchiker* 3 2915; Fr. *Conen* 3 2919.
- Phtalaldehydsäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$.
- Phtalaminsäuren, Bild. substituiert. — aus Phtalsäureanhydrid u. Oxydiphenylaminon, Ueberf. in Rhodamine A. *Putti, R. Piccoli* 2 1329.
- Phtaleingruppe, Studien in d. — R. *Meyer, L. Friedland* 2 1739.
- Phtalanil, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$.
- Phtalid, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$.
- Phtalimide, Bromir. alkylirt. — u. Derivate d. N-Methyl-phtalimids, Darst. F. *Sachs* 1 1223, 1228; vgl. auch *ders.* 3 3230.
- Phtalimidin, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}$.
- Phtalonsäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5$.
- Phtalsäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$.
- Phtalyl-Rest, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$.
- Physicianin, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$.
- Picolin, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$.
- Pikrinsäure, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_5$.
- Pikrotin, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_7$.
- Pikrotoxin (von Paterno u. Ogliastro), Zus. Bezihs. zum Anhydrodiacetylpikrotin R. *J. Meyer, P. Brugger* 3 2958, 2973.
- Pikrotoxin, $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_{12}$.
- Pikrotoxinin, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7$.
- Pikrotoxinsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7$.
- Pikrylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}$.
- Pimolinsäure, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$.
- Pipocolein, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$.
- Pipocolin, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$.
- Piperazin, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$.
- Piperidin, $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$.
- Piperidin, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$.
- Piperidinbasen, Constit. d. Einwprodd. von H_2O_2 E. *Maass, R. Wolfenstein* 3 2687.
- Piperidin-Reihe, Isomerien in d. — — A. *Ladenburg* 1 286; Synthesen in d. — — II. Elektrolyse von Nitroso-piperidin F. *B. Ahrens* 2 2272; III. Einw. von Na auf Piperidin, Benzoyl- u. Nitroso-Piperidin *ders.* 2 2278; IV. Elektrolyse von Nitroso- α -pipecolin u. Nitrosotetrahydrochinolin R. *Wälera* 2 2276.
- Piperonal, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.
- Piperonylsäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$.
- Piperylendicarbonsäure, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$.
- Platin, Verb. von — Kathoden bei d. Elektrolyse mit Gleichstrom G. *Bredig, F. Haber* 3 2750; Atomgew. H. *Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762; spez. Gew., qualit. Nachweis F. *Mylius, R. Dietz* 3 3188.
- Platinmetalle, Reine — im Handel, Reinig., qualit. Nachweis F. *Mylius, R. Dietz* 3 3187.
- Polymorphic, Kriterium d. Vorliegens von — K. *Schaum* 1 123.
- Praseodym, Trenn. von La dch. MgO, Big. d. Sulfates, Hydrate dess. W. *Muthmann, H. Roedig* 2 1721,

- 1725; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Praseodymsdioxyd, Verb. gg. Wasser *W. Muthmann* 2 1832.
- Propargylaldehyd, C_3H_3O .
- Propeptone, Bild. aus Glutin *C. Paul* 1 956.
- Propionsäure, $C_3H_6O_2$.
- Propionyl-Rest, $C_3H_5O (= C_2H_5 \cdot CO)$.
- Propyl-Rest, C_3H_7 .
- Proteochromogen, Darst., Eig., Einw. von Cl *C. Beilker* 2 1604.
- Proteinstoffe, Berichtg. betr. Labilität d. — in Pflanzenzellen *O. Loew* 1 655; Einw. d. Halogene auf — *F. G. Hopkins, St. Pinkus* 2 1311; — d. Hefepresssaftes *A. Wróblewski* 3 3218.
- Proteose, Bezieh. zur Diastase *Th. E. Osborne* 1 255.
- Protoalbumose, Einw. d. Halogene *F. G. Hopkins, St. Pinkus* 2 1313, 1324.
- Protocatechualdehyd, $C_7H_6O_3$.
- Protocatechusäure, $C_7H_6O_4$.
- Protocoll d. Generalversammlung vom 16. December 3 3341.
- Protocolle der Sitzungen vom 10. Januar 1 1, vom 24. Januar 1 93, vom 14. Februar 1 227, vom 28. Februar 1 325, vom 14. März 1 485, vom 28. März 1 567, vom 25. April 1 805, vom 9. Mai 1 1067, vom 23. Mai 2 1269, vom 13. Juni 2 1431, vom 27. Juni 2 1585, vom 11. Juli 2 1821, vom 25. Juli 2 1911, vom 10. October 2 2331, vom 24. October 3 2545, vom 14. November 3 2759, vom 28. November 3 2947, vom 12. December 3 3107, vom 19. December 3 3109.
- Protocolle der Vorstands-Sitzungen, Auszüge aus —, vom 5. Januar 1 4, vom 1. März 1 487, vom 20. Mai 2 1271, vom 29. Juni 2 1822, vom 9. October 2 2334, vom 23. November 3 2949, vom 16. December 3 3349.
- Protoplasma d. Hefe, Eig., Gährwirk., Einw. versch. Protoplasma-gifte *H. Abeles* 2 2261.
- Ptyalin, Eig. *A. Wróblewski* 1 1136.
- Pulegon, $C_{10}H_{16}O$.
- Pulver (von Gärtler in Reichenbach) Zus., Prodd. d. Zersetz. *Chr. Göttig* 1 26.
- Purin, $C_5H_4N_4$.
- Purinderivate, Verb. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3266.
- Puringruppe, Scheinbare intramol. Umlager. in d. — *E. Fischer* 1 542.
- Putrescin s. $C_4H_{12}N_2$, Tetramethylendiamin.
- Pyrazol, $C_3H_4N_2$.
- Pyrazole, Regelmässigg. d. Schmelzpunktes d. — *E. Wedekind* 1 951; Bild. aus Pyrazolonen *A. Michaelis, H. Röhmer* 3 2907, 3003, 3193.
- Pyrazolidon, $C_3H_4O_2N_2$.
- Pyrazolin, $C_3H_4N_2$.
- Pyrazolon, $C_3H_4ON_2$.
- Pyrazolone, Ueberf. in Pyrazole *A. Michaelis, H. Röhmer* 3 2907, 3003, 3193.
- Pyridazin, $C_4H_4N_2$.
- Pyridin, C_5H_5N .
- Pyridine, Darst. acetylirt. — u. Dihydropyridine *E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1025; Bild.: aus Cyanessigester *G. Errera* 1 1241; aus d. Condensationsprodd. d. Acetondicarbonsäureesters mit Orthoameisensäureester *ders.* 2 1682; z. Entsch. d. — aus Eiweisskörpern *A. Ellinger* 3 3186.
- Pyridin-Reihe, Synthesen in d. — — *E. Knoevenagel* 1 730, 738; *E. Knoevenagel, A. Fries* 1 761, 767; *E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1025; Hydrazine u. Azoverbb. d. — — *W. Marchwald* 2 2496.
- Pyridon, C_5H_5ON .
- Pyro- s. Brenz-.

Pyrogallol, $C_6H_6O_3$.
 Pyron, $C_8H_4O_2$.
 Pyrrol, C_4H_5N .
 Pyrrole, Regelmässige d. Schmelzpunktes d. — *E. Wedekind* 1 952.
 Pyrrolidin, C_4H_9N .
 Pyrrolin, C_4H_7N .
 Pyrrolin-Derivate, Darst. von — *R. Hielscher* 1 277; *E. Lipp* 1 589.
 Pyrrolon, C_4H_5ON .

Q.

Quecksilber, Trenn. von Bi mittels unterphosphoriger Säure + H_2O_2 *L. Vanino, F. Treubert* 1 129; Vordampfungswärme u. Mol.-Gew. im flüssig. Zustand *I. Traube* 2 1563; mathem. Berechn. d. Atomgew. u. d. Dichte *L. Dulk* 2 1872; Einw. von metarsenigs. Na auf — Salze *C. Reichard* 2 2170; Trenn. dch. NH_3 .OH von d. Metallen d. Schwefelwasserstoffgruppe *P. Jannasch, G. Devin* 2 2377; von Mo, Wo u. d. Metallen d. Schwefelammoniumgruppe *P. Jannasch, F. Alfvers* 2 2381; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762; qualit. Bestimm. neben Au u. d. Pt-Metallen *F. Mylius, R. Dietz* 3 3191.

Quecksilberbromid, Doppelsalze mit Sulfinen *D. Strömholm* 2 2288.

Quecksilberchlorid, Einw. von AsH_3 *A. Partheil, E. Amort* 1 594; Doppelsalze mit organ. Basen (Sulfinchloriden, Thatchloriden, organ. Ammoniumchloriden, Glyoxalidinen) u. Alkalien, Bild., Eig., Anal., Kristallograph. (Topsoë), Verb. gg. Aether, Beziehh. zw. Tension u. Constitut., Formulir. *D. Strömholm* 2 2283.

Quecksilbercyanid, Doppelsalze mit Sulfinen *D. Strömholm* 2 2288.

Quecksilber-Elektroden, Verstäub. bei d. Elektrolyse mit Gleichstrom *G. Bredig, F. Haber* 3 2744.

Quecksilberjodid, Litt. üb. — Doppelsalze d. Sulfine *D. Strömholm* 2 2288.

Quecksilberpyroarsenit, Bild., Eig., Anal. *C. Reichard* 2 2170.

Quecksilberverbindungen, Organische, Ueberf. in Jodiniumverb. dch. Jodidechloride *C. Wittgerodt* 1 915; Einw. von Stickstoffoxyden *J. Kunz* 2 1528; Darst. aus: Methyl-, Aethyl-, Propyl-Alkohol, Aldehyd, Aceton *K. A. Hofmann* 2 1904; Benzol u. Phenol *O. Dimroth* 2 2154; Acetaldehyd, Acetylen, Acetessigester, Aceton *K. A. Hofmann* 2 2212; Acetylen *P. Köthner* 2 2475; α - u. β -Naphthol *E. Bamberger* 3 2624; Acetylen u. Acetaldehyd *K. A. Hofmann* 3 2733.

R.

Racemie, — bei Flüssigk. u. dampfförm. Körpern *A. Ladenburg* 1 527; Theorie d. Spalt. racem. Verb. dch. opt. act. Körper *M. Marckwald, A. Chwoles* 1 783; Existenz von Racemkörpern in gel., flüss. u. dampfförmigem Zustand, Theoret. *F. W. Küster* 2 1847; racem. Umwandl. d. Rubidiumracemats *J. H. van't Hoff, W. Müller* 2 2206.

Racemie, Partielle, Existenz d. — — *A. Ladenburg* 1 524; *W. Marckwald* 1 790; Definit., Löslichk. d. *d*-, *l*- u. *inact*. brenzweins. Chinins *A. Ladenburg, W. Herz* 1 987; Nachweis d. — — am traubens. Strychnin *A. Ladenburg, G. Doctor* 2 1969.

ps-Racemie, Z. Existenz d. — *J. H. van't Hoff, H. M. Dawson* 1 529.

Radicalc, Negative Natur ungesätt. organ. — *F. Henrich* 2 2103.

Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16}$.

Reduction, — organ. Halogenverb. mittels Zink-Palladium bezw. Palladium-Wasserstoff *N. Zelinsky* 3

- 3204; vgl. *N. Zelinsky, S. Naumov* 3 3206.
- Rosacetophenon, $C_8H_8O_3$.
- Rosorcin, $C_6H_6O_2$.
- Resorcinbenzoin, $C_{28}H_{20}O_6$.
- Resoreyisäure, $C_7H_6O_4$.
- Rhamnose, $C_6H_{12}O_5$.
- Rhizocarpsäure, $C_{22}H_{22}O_7$.
- Rhizoninsäure, $C_{10}H_{12}O_4$.
- Rhizonsäure, $C_{19}H_{20}O_7$.
- Rhodamin, $C_{20}H_{14}O_3N_2$.
- Rhodamine. Bild. aus Phtalsäureanhydrid u. Oxydiphenylaminen bzw. aus substituirt. Phtalamin-säuren *A. Piutti, R. Piccoli* 2 1329.
- Rhodandiazoniumsalze, Bild. aus halogenirten Diazoniumrhodaniden, Darst., *Fig. B. Hirsch* 1 1253.
- Rhodan-Gruppe, CNS.
- Rhodanwasserstoffsäure, $CHNS$.
- Rhodinol, Geschichte d. —, Bezeichn. für d. Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (Geraniol) *Th. Poleck* 1 29; *E. Erdmann* 1 356; Zus. d. — von Eckart, gg. Gebrauch d. Bezeichn. »—« für Geraniol *J. Bertram, E. Gildemeister* 1 749; *F. Tiemann* 1 330 Anm.
- Rhodium, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762; spec. Gew., Reinig., Bild., *Fig. d. Rhodiampentamminchlorids*, qualit. Bestimm. *F. Mylius, R. Diets* 3 3139.
- Rhodizonsäure, $C_8H_2O_4$.
- Ringe, Bild. u. *Fig. von O-haltigen* — *A. Pinner* 2 1937; zur Existenz d. — mit Paraverkettung *R. Störmer, Schneider* 2 2541; Verbb., welche einen bis jetzt unbekannt. — enthalten. *H. M. Z. Jovitschitsch* 3 3036.
- Ringbildung, Einfluss d. Constitut. auf d. — *M. Scholtz* 1 627; Erleichter. d. — dch. Ggw. von Substituenten *P. Petrenko-Kritschenko* 2 1509; Fernwirk. von Substituenten auf d. — d. Tetrazoliumbasen *E. Wedekind, L. Stauwe* 2 1746.
- Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
- Rosenöl, *Riech. Princip d. — F. Tiemann* 1 331 Anm.
- Rose'sches Metall, Verstäub. von Elektroden aus — — bei d. Elektrolyse mit Gleichstrom *G. Bredig, F. Haber* 3 2745.
- Rosindon, $C_{22}H_{14}ON_2$.
- i*-Rosindone, Einw. von PCl_5 , Ueberf. in Chlornaphtophenazino *O. Fischer, E. Hepp* 2 2477.
- Rosindulin, $C_{22}H_{17}ON_3$.
- Rosinduline, Bezieh. zu Safraninen u. *i*-Rosindalinen *O. Fischer, O. Hepp* 1 299.
- Rosonaphtindon, $C_{26}H_{16}ON_2$.
- Rubidium, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Rubidiumozomolybdate, Darst., *Fig.*, Anal. *W. Muthmann, W. Nagel* 2 1839.
- Rubidiumracemat, Racem. Umwandl. d. —, Feststell. d. Umwandlungstemp., Löslichk. *J. H. van't Hoff, W. Müller* 2 2206.
- Rubidiumtartrato, Löslichk. *J. H. van't Hoff, W. Müller* 2 2210.
- Rubidiumtrimolybdat, Bild., *Fig.*, Anal., Ueberf. in Ozomolybdate *W. Muthmann, W. Nagel* 2 1838.
- Rübensaft, Harzartige Substanz aus — *F. O. v. Lippmann* 1 674.
- Rüböl, Bestimm. d. Jod-Zahl mittels ClJ *J. J. A. Wijs* 1 751.
- Ruthenium, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762; Schmelzbark., Reinig., Ueberf. in Ruthensäure u. RuO_4 , qualit. Bestimm. *F. Mylius, R. Diets* 3 3190.

S.

- Sabinol, $C_{10}H_{16}O$.
- Saccharin (Benzoësäuresulfimid), $C_7H_5O_3NS$.
- Saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
- Sadebaumöl (Oleum Sabinæ), Bestandth., Isolir. von Sabinol aus — *E. Fromm* 2 2025.

- Säureamide, Condensat. mit Salicylaldehyd *F. Cebrian* 2 1592; Darst. *O. Aschan* 2 2344; Darst. substituirt. — aus Aminonitrilen u. Aldehyden *W. v. Miller, J. Flücht* 3 2699, 2718; Einfl. d. Salzbild. auf d. Verseif. von — u. Estern dch. Alkalien *E. Fischer* 3 3266.
- Säurechloride, Ueberf. in Säurecyanide mittels HCN bei Ggw. tert. Amine *L. Claisen* 1 1023; Einw. von Na *A. Basse, H. Klinger* 1 1217; Darst. mittels PCl_3 *O. Aschan* 2 2346.
- Säurecyanide, Darst. von Säurechloriden u. HCN bei Ggw. tert. Amine *L. Claisen* 1 1023.
- Säureester, Theorie d. Bild., Anlager. von Na-äthylat *H. v. Pechmann* 1 502; Abnahme bezw. Verschwinden d. opt. Activität bei gew. opt. act. — *P. Walden* 2 1416, 1421; relativ. Verseifungsgeschw. d. — d. norm. Säuren d. Oxalsäurereihe *Edu. Hjelt* 2 1844; Einfl. d. Salzbild. auf d. Verseif. von Amidon u. — dch. Alkalien *E. Fischer* 3 3266.
- Säuren, Theorie d. Esterificir. von — nach versch. Methoden *H. v. Pechmann* 1 502; Krystallwassergehalt d. Ca-salze aromat. — *Th. Salzer* 1 505; Geschw. d. Esterificat. u. Amidbild. bei aromat. — *N. Menshutkin* 2 1428; Ueberf. in Chloride (mittels PCl_3) u. Amide *O. Aschan* 2 2346.
- Säureradikale, Einfl. d. — auf d. Schmp. acylirt. aromat. Amine *C. A. Bischoff* 3 3239.
- Safranin, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ON}_4$.
- Safranine¹⁾, Bezieh. zu Rosindulinen u. *i*-Rosindulinen *O. Fischer, E. Hepp* 1 299; zur Constitut. d. —, Bezeichn. *G. F. Jaubert* 1 1178.
- Safraninone, Synthese von — *G. F. Jaubert* 1 1186.
- Safranol, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$.
- Safranole, Synthese von — *G. F. Jaubert* 1 1183.
- Salicylaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$.
- Salicylidenverbindungen, Einw. von Alkylhydrazinen auf — d. *p*-Aminodialkylamine *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1521.
- Salicylsäure, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$.
- Salol, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$.
- Salpetersäure, Spectrochem. Untersuch., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1354; Nachweis mittels Diphenyl-o-toluidin *C. Häussermann, E. Bauer* 3 2989.
- Salpetrige Säure, Z. Constitut. d. — — *O. Piloty* 1 220; spectrochem. Untersuch., Constitut. d. —, d. Ester u. Salze *J. W. Brühl* 2 1351; Nitrir. mit — — *R. Stürmer* 2 2523; *J. Pinnow* 3 2982; *C. Häussermann, E. Bauer* 3 2987; Einw. auf Aethylen-*ps*-thioharnstoffe in Benzol *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2832; Unterscheid. von Ozon u. H_2O_2 *G. Ertwein, Th. Weyl* 3 3158.
- Salz-Bildung, Hydrat- u. — bei Azophenolen *J. T. Hewitt, T. Moore, A. Pitt* 2 2114; Einfl. d. — auf d. Verseif. von Amidon u. Estern dch. Alkalien *E. Fischer* 3 3266.
- Salzsäure, Elektr. Leitfähigk. bei 0° *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1626.
- Samarium, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Santonigsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$.
- Santonin, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$.
- Santoninsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$.
- Santoninsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$.
- Sarcosin, $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$.
- Satz von Avogadro, Gültigk. auch für d. festen Zustand *I. Traube* 1 134.
- Sauerstoff, Spectrochem. Verh. *J. W. Brühl* 2 1366; mathem. Berechn. d. Atomgew., Bezieh. d. Atomgew.

¹⁾ Im Formelregister sind die Safranine als Ammoniumhydroxyde registriert.

- von H u. — *L. Dulk* 2 1867, 1873; Bild. u. Eig. — haltiger Ringe *A. Pinner* 2 1937; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762; Activir. d. — (deh. Terpentinöl) *C. Engler, J. Weissbach* 3 3046; (deh. Triäthylphosphin) *dis.* 3 3055.
- Scandium, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Schiessbaumwolle, Ursachen d. Selbstzersetz. *W. Will, F. Lenz* 1 68.
- Schleimsäure, $C_6H_{10}O_5$. Schmelzpunkt, Definit. *K. Schäum* 1 126; Regelmässigkeit. d. — N-haltiger Fünfringe *E. Wedekind* 1 949; Einfl. d. Säureradicalen auf d. — acylirt. aromat. Amino *C. A. Biehoff* 3 3239.
- Schwefel, Verdampfungswärme u. Mol.-Gew. im flüss. Zustand *I. Traube* 2 1563; Einfl. auf d. opt. Dreh. *L. Tschügäeff* 2 1780; Verh. d. — im aschefreien Albumin vergl. mit dem in d. Halogenschwefelkörpern *E. Harnack* 2 1938; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762; Einw. auf Dimethylanilin *R. Mühlau, V. Klopfer* 3 3164; Ident. d. vier Affinitäten d. — in den Sulfinen *A. Brjuchonenko* 3 3176.
- Schwefelammonium, Einw. auf nitrierte aromat. Nitramine u. Nitrosamine *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2926.
- Schwefeloxochlorid (von Ogier), Zus. *R. J. Knoll* 2 2183.
- Schwefelsäure, Bestimm. im Hefepresssaft *L. Geret, M. Hahn* 2 2341; Trenn. von Selenensäure u. Tellursäure deh. $NH_2.OH$ *P. Jannasch, W. Heimann* 2 2386.
- Schwefelwasserstoff, Ueb. Arbeiten mit — *C. Gräbe* 3 2981.
- Schweflige Säure, Constituf. d. — u. ihrer Derivate *A. Rosenheim, O. Liebknecht* 1 405; Anlager. an Zimmtsäure, Citronellal u. Citral *F. Tiemann* 3 3297.
- Scopolamin, $C_{17}H_{21}O_4N$.
- Sobacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$.
- Seitenketten-Chlor, Wander. in d. Kern bei d. Zers. aromat. Jodidechloride *P. Jannasch, W. Hinterskirch* 2 1710; *P. Jannasch, M. Naphtali* 2 1714.
- Selen, Trenn. von Ba deh. $NH_2.OH$ *P. Jannasch* 2 2391; quantit. Trenn. von Te deh. $NH_2.OH$ u. $NH_2.NH_2$ *P. Jannasch, M. Müller* 2 2388, 2393; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Selenige Säure, Darst. d. neutralen K- u. Ba-Salzes, Reduct. deh. $NH_2.OH$ u. $NH_2.NH_2$ *P. Jannasch* 2 2391; *P. Jannasch, M. Müller* 2 2393.
- Selensäure, Trenn. v. Schwefelsäure u. Phosphorsäure deh. $NH_2.OH$ *P. Jannasch, W. Heimann* 2 2386.
- Semicarbazid, CH_5ON_3 .
- Semicarbazone, Ueb. stereoisom. Oxime u. — in d. hydroaromat. Reihe (Vers. mit Methyl-1-phenyl-3-cyclohexanon-5) *E. Knoevenagel, J. Goldsmith* 2 2465.
- Semidine, Nachweis von *o*- neben *p*-Semidinen, Betrag d. Bild. von *o*- u. *p*- bei d. Reduct. von Azokörpern mit besetzter *o*-Stellung *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 890.
- Serumalbumin, Einw. d. Halogene *F. G. Hopkins, St. Pinkus* 2 1313, 1323.
- Serumglobulin, Einw. d. Halogene *F. G. Hopkins, St. Pinkus* 2 1313, 1323.
- Sesamöl, Bestimm. d. Jod-Zahl mittels ClJ *J. J. A. Wijs* 1 751.
- Siedemethode (von Beckmann), Neues Verf. z. Bestimm. d. Mol.-Gew. nach d. —, Kritik d. Sakurai'schen Modificat. *W. Landsberger* 1 458.

- Siedepunkte, Regelmässigkeit d. — d. isom. aliph. Verb. *A. Naumann* 1 80; Entgogn. an *A. Naumann N. Menschutkin* 1 313.
- Siedepunktsbestimmung wss. Legg. im Bäckmann'schen App. *W. Marekwald, A. Chwolles* 1 791.
- Silber, Quantit. Bestimm. mittels Formaldehyd *L. Vanino* 2 1764; mathem. Berechn. d. Atomgew. u. d. Dichte *L. Dulk* 2 1872; Einw. von metarsenigs. Na auf — Salze *C. Reichard* 2 2167; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762; quantit. Abscheid. aus — Haloiden u. Rhodan-silber mittels alkal. Formaldehyd-lsg. *L. Vanino* 3 3136.
- Silberpyroarsenit, Bild., Eig., Anal. *C. Reichard* 2 2167.
- Silberrückstände, Aufarbeit. mittels Formaldehyd *L. Vanino* 2 1765, 3 3136.
- Silicium, Mathem. Berechn. d. Atomgew. *L. Dulk* 2 1869; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Sonnenblumenöl, Bestimm. d. Jodzahl mittels ClJ *J. J. A. Wijs* 1 751.
- Sorbinose, $C_6H_{12}O_6$.
 Spezifisches Gewicht s. Dichte.
 Spectrochemie d. Stickstoffs s. u. Stickstoff.
- Stärke, Nitrir. *W. Will, F. Lenze* 1 87; Verh. gg. Hefepresssaft *E. Buchner, R. Rapp* 1 1091; Darst. löslicher —, Eig., opt. Verh., Einw. von Barytwasser, Acetylir., Benzoylir., Inversion dch. HCl, Wasser, Diastase, Einw. von rauch. Salpetersäure, Brom, Osazon d. dch. Br erhalt. Oxydationsprod., Formel $(C_{18}H_{32}O_{16})_x$ *W. Syniewsky* 2 1791.
- Stärke-hexanitrat, Bild., Eig., Anal. *W. Will, F. Lenze* 1 87.
- Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$.
- Stickstoff, Spectrochemie d. —. VI. Die O-Verbb. d. — im homogenen flüss. u. gasförmig. Zustand. Constitut. d. HNO_3 , HNO_2 , Nitrite, Nitrate, Nitrokohlenwasserstoffe, Hydrazine, Diazoverbb., Azoxylphyle, Nitrosalkyl- u. Nitrosacyl-Amine, Nitramine, Nitramide, N_2O , mol. — u. *O. J. W. Brühl* 2 1350; VII. Die O-Verbb. d. — im gel. Zustande. Nitrosokohlenwasserstoffe, Phenylhydroxylamin, Diazobenzol-O-äther, Nitrourethan, Diazobenzolsäuren (Alphylnitramine), Derivate d. Benzyl-nitramins u. d. Benzyl- ϵ -nitramins *ders.* 2 1465; mathem. Berechn. d. Atomgew. *L. Dulk* 2 1867; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 1762.
- Stickstoffoxyde, Einw. auf *p*- u. *o*-Ditolylquecksilber, α -Dinaphtylquecksilber *J. Kuns* 2 1528.
- Stickstoffoxydul, Spectrochem. Verb., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1364.
- Stickstofftetraoxyd, Einw. auf: Methylanilin, Diphenylamin *R. Stürmer, P. Hoffmann* 2 2529, 2535; Tetrahydrochinolin *R. Stürmer, K. Dragendorff* 2 2537.
- Stilben, $C_{14}H_{12}$.
- Stilbophenazoniumverbb., Bild., Eig., Constitut. *F. Kehrman, G. Natcheff* 2 2425.
- Strontium, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Strophantidin, $C_{26}H_{38}O_7$.
- Strophanthin, Darst. aus Strophanthus hispidus (nach Fraser), Befreiung von Cholin u. Trigonellin *H. Thoms* 1 271; Darst. nach *Arnould*, Eig., Anal., Methoxyl-Bestimm., Constitut., Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$ *L. Kohn, V. Kulisch* 1 514; Darst. aus Kombé-Samen; Eig., Anal., Mol.-Gew., Spalt., Formel $C_{32}H_{48}O_{16}$ *F. Feist* 1 534.
- Strophanthus-Samen, Unterscheid. versch. Sorten *F. Feist* 1 534.

- Strychnin, $C_{21}H_{22}O_2N_2$.
 Styryl-Radical¹⁾, C_6H_7 ($=C_6H_5$.
 CH:CH.).
 Styrol, C_8H_8 .
 Suberan, C_7H_{14} .
 Suberen, C_7H_{12} .
 Suberinsäure s. $C_8H_{14}O_4$, Kork-
 säure.
 Suberon, $C_7H_{12}O$.
 Substituenten, Fernwirk. d. — auf
 d. Ringschluss zu Tetrazoliumvorbb.
E. Wedekind, L. Stauwe 2 1746;
 Vergl. d. Einfl. von — im Benzol-
 kern auf d. Verkett. aromat. Amine
 mit α -Bromfettsäureestern *C. A.*
Bischoff 3 3028.
 Substitutionsregelmässigkeiten
 bei d. Bild. von Azofarbstoffen *J.*
Pinnow, A. Matcovich 2 2514.
 Succinylbernsteinsäure, $C_8H_8O_6$.
 Sulfamide, Darst. secund. Amine
 aus — *W. Marckwald, A. Frhr. v.*
Droste-Hülshoff 3 3261.
 Sulfaminsäure, H_2O_3NS .
 Sulfaminsäuren, Bild. aromat. —
 aus Thioylaminen u. β -Alphyl-
 hydroxylaminen *A. Michaelis, K.*
Petow 1 985; Darst. von α -m-Xy-
 lylsulfaminsäure *A. Junghahn* 1 1234;
 zur Darst. freier aromat. — *C. Paal*
 2 1327.
 Sulfinchloride. — $HgCl_2$ -Doppel-
 salze, Bild., Eig., Anal., Krystallo-
 graph., Verb. gg. Aether *D. Ström-*
holm 2 2283.
 Sulfine, Ident. d. vier Affinitäten d.
 S-ir d. —, Mol.-Gew. *A. Brjucho-*
nenko 3 3176, 3182.
 Sulfo- s. a. Thio-.
 Sulfobenzid (von *List u. Stein*)
 s. $C_7H_6O_2S$, Tolylsulton.
 Sulfoharnstoff, CH_4N_2S .
- Sulfonals, Bild. von — cykl. Ketone
O. Wallach, W. Borsche 1 338; cykl.
 Acetonbasen *H. Pauly* 3 8145.
 Sulfophosphorsäure, Alphyläther
 u. Derivate ders. *W. Autenrieth, O.*
Hildebrand 1 1094.
 Sultone, Ueber Oxyulfonsäuren u.
 — *W. Marckwald, H. Frahn* 2 1854.
 Super- s. Hyper-.
 Sylvan, C_8H_6O .
 Sylvestren, $C_{10}H_{16}$.
- T.
- Takadiastase, Darst. (in Lsg.),
 Eig., chem. Natur d. — *A. Wróblewski*
 1 1138.
 Tanacetogendicarbonsäure,
 $C_8H_{12}O_4$.
 Tannin, Anal., Mol.-Gew., elektr.
 Leitfähigkeit, Titrat., Lichtabsorpt.,
 Verb. gg. Arsensäure, Nicht-Ident.
 mit α -Digallussäure *P. Walden* 3
 3169.
 Tantal, Atomgew. *H. Landolt, W. Ost-*
wald, K. Seubert 3 2762.
 Tautomerie, Kriterium für d. Vor-
 liegen von — *K. Schaum* 1 129;
 — d. Acetessigesters u. ähnl. Verb. *R.*
Schiff 1 205, 601, 2 1304; tauto-
 mere Formenpaare ders. 2 1388;
 isom. Chloride d. *o*-Sulfobenzoesä-
 ure, ein interessant. Fall von —
R. List, M. Stein 2 1648; zur —
 d. Acetessigesters *K. Schaum* 2 1964;
 Tautomerieformen d. Isaconitsäure-
 u. Dicarboxylglutarsäure-Esters *M.*
Gulzeit 3 2753.
 Tellur, Quantitat. Trenn. von Se dch.
 $NH_2.OH$ u. Hydrazin *P. Jannasch,*
M. Müller 2 2388, 2393; quantitat.
 Trenn. von Pd dch. $NH_2.OH$ *P.*
Jannasch 2 2390; elektrolyt. Ueberf.
 in Tellurkalium u. Rückbild. aus
 letzt. *G. Bredig, F. Haber* 3 2746;
 Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald,*
K. Seubert 3 2762.
 Tellursäure, Trenn. von Schwefel-

¹⁾ In der Literatur wird auch der
 Rest $C_6H_5.CH:CH.CH_2$ häufig
 »Styryl« genannt; letzterer ist im Re-
 gister als »Cinnamyl« bezeichnet.

- säure u. Phosphorsäure doh. NH_2OH
P. Jannasch, W. Heimann 2 2387.
- Temperaturen, Arbeiten bei niederen — *W. Hempel* 3 2993.
- Terephtaldehyd, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$.
- Terephtalsäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$.
- Terpan, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.
- Terpene, Ueberf. monocycl. — in Benzolderivate *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1401, 2067.
- Terpenreihe, Ortsbestimm. in d. — XXI u. XXII, Ueberf. d. monocycl. Terpene in d. zugehörig. Benzolderivate. (I. *p*-Cymol aus Limonen, *m*-Cymol aus Carvestren, Theoret.) *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1401; (II. *m*-Cymol aus Sylvestren, Dihydrocucurvon, Euterpen) *disa.* 2 2087; XXIII. Oxycaron u. Ketoterpin *A. Baeyer, C. Baumgärtel* 3 3208.
- Terpentinöl, Activir. d. O doh. —, Absorpt. von O bei versch. Tempp., chem. Natur d. oxydirt. —, Einw. auf Wasser *C. Engler, J. Weissbach* 3 3046.
- Terpenylsäure, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$.
- Terpineol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.
- Terpinhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$.
- Tetrahydro- γ -pyrone, Bild. aus Acetondicarbonsäure, Aufspalt. zu ungesätt. Ketonen *P. Petrenko-Kritschenko* 2 1508.
- Tetrazin, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4$.
- Tetrazin-derivate, Bild. aus Thioamiden *A. Junghahn* 1 312.
- Tetrazol, CH_2N_4 .
- Tetrazole, Regelmässigkeit d. Schmelzpunktes d. — *E. Wedekind* 1 949.
- Tetrazoliumbasen, Fernwirk. d. Substituenten auf d. Ringschluss zu — *E. Wedekind, L. Stauve* 2 1746.
- Tetrazolium-Radical: CH_2N_4 —.
- Tetrinsäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$.
- Tetroxan, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$.
- Thallium, Mathem. Berechn. d. Atomgew. u. d. Dichte *L. Dulk* 2 1873; Verstäub. von — Elektroden bei d. Elektrolyse mit Gleichstrom *G. Bre-*
- dig, F. Haber* 3 2745; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Thetinchloride. — HgCl_2 -Doppelsalze. Verh. gg. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ u. $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, Krystallograph., Verh. gg. Aether *D. Strömholm* 2 2289.
- Theobromin, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$.
- Thermometer z. Bestimm. d. Mol.-Gew. nach d. Siedemethode *W. Landsberger* 1 463; Herricht. d. — f. d. Beckmann'schen Siedeapp. *W. Marckwald, A. Chwolles* 1 791.
- Thiazolin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}$.
- Thiazoline, Bild. aus Alkylen-pthioharnstoffen, Verh. d. μ -Merkapto-Derivate gg. Salzsäure *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2832, 2836.
- Thiazolring, Big. als Fluorophor *R. Meyer* 1 512.
- Thio- s. a. Sulfo.
- Thioamide, Ueberf. in Dihydro-tetrazine *A. Junghahn* 1 312.
- Thioharnstoff, $\text{CH}_3\text{N}_2\text{S}$.
- Thioharnstoffe, Condensat. mit Chloressigsäure, α -Brompropionsäureester u. Cyan *R. Andreasch* 1 137.
- ψ -Thioharnstoffe, Constat., Verh. gg. N_2O_2 in Benzol *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2832.
- Thiohydantoin, $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}$.
- Thiohydantoinensäure, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$.
- Thionaminsäure, NH_2SO_2 .
- Thionylchlorid, Einw. auf substituirte *p*-Phenylendiamine *A. Francke* 2 2179.
- Thionylverbindungen substituirte *p*-Phenylendiamine *A. Francke* 2 2179.
- Thioparabansäure, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$.
- Thioparabansäuren, Darst., Uebf. in Parabansäuren *R. Andreasch* 1 137.
- Thionylamine, R.N:SO . — Einw. von Phenyl- u. Toly-Hydroxylamin auf arom. — *A. Michaelis, K. Petou* 1 984.

- Thiopurine, Bild., Eig., Anal.,
Constitut. *E. Fischer* 1 431.
- Thiosulfate, Doppeltiosulfate von
Cu mit Na u. K, Bild., Eig., Anal.,
Constitut. d. Kalium-kupfer-thio-
sulfats von Cohen u. Rammels-
berg *W. Muthmann, L. Stützel* 2
1732; Kupfer-Alkali—, Eig., Zus.
A. Rosenheim, S. Steinhäuser 2 1876.
- Thorium, Atomgew. *H. Landolt, W.
Ostwald, K. Seubert* 3 2762.
- Thymol, $C_{10}H_{14}O$.
- Thymoglykuronsäure, $C_{16}H_{24}O_8$.
- Thymotinaldehyd, $C_{11}H_{14}O_2$.
- Titan, Atomgew. *H. Landolt, W. Ost-
wald, K. Seubert* 3 2762.
- Tolhydrilamin, $C_{12}H_{17}N$.
- Toluaposafrania, $C_{19}H_{17}ON_3$.
- Toluidin, C_7H_9N .
- Toluol, C_7H_8 .
- Tolusafrania, $C_{19}H_{18}ON_4$.
- Tolusafrania (von Geigy), Eig.,
Zus. *F. Kehrman, A. Wetter* 1 966.
- Toluylsäure, $C_8H_8O_2$.
- Tolyl-Gruppe, C_7H_7 .
- Tolylsulton, $C_7H_6O_3S$.
- Toxigenon, Bild., Eig., Anal.,
Formeln *H. Kiliani* 2 2459.
- Traubensäure, $C_4H_6O_6$.
- Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$.
- Trehalose (Mycose), $C_{12}H_{22}O_{11}$.
- Triacetonalkamin, $C_9H_{19}ON$.
- Triacetonamin, $C_9H_{17}ON$.
- Triacetondiamin, $C_9H_{20}ON_2$.
- Triacetondihydroxylamin,
 $C_9H_{20}O_3N_2$.
- Triacetoin-Radical, $C_9H_{16}N$.
- Triacetsäure, $C_9H_8O_4$.
- Trialkylhydroxylamine, Bild.,
Eig., Anal., Bezieh. zu d. Trialkyl-
aminoxiden *A. Hantzsch, W. Hilland*
2 2060.
- Trialkylidenbisamine s. Hydr-
amide.
- Triazol, $C_2H_3N_3$.
- Triazole, Regelmäßigk. im Schmelz-
punkt d. — *E. Wedekind* 1 951.
- Tribenzoylenbenzol, $C_{27}H_{18}O_3$.
- Trigonellin, $C_7H_7O_2N$.
- Trimesinsäure, $C_9H_6O_6$.
- Trioxin, $C_9H_6O_3$.
- Triphenazinnoxazin, $C_{18}H_{11}ON_3$.
- Triphenylmethanderivate, Bild.,
aus *p*-Chinonen u. Benzhydrolen *R.
Möhlau* 2 2351.
- Trisaccharide, Nitrit. *W. Will, F.
Lenze* 1 85.
- Tropau s. $C_8H_{15}N$, Hydrotropidin.
- Tropanol s. $C_8H_{15}ON$, Tropin.
- Tropanon s. $C_8H_{13}ON$, Tropinon.
- Tropen s. $C_8H_{13}N$, Tropidin.
- Tropidin, $C_8H_{13}N$.
- Tropilen, $C_7H_{10}O$.
- Tropiliden, C_7H_8 .
- Tropin, $C_8H_{15}ON$.
- Tropin-Gruppe, Mittheil. üb. Ke-
toned. — IX. Tropyamine *R. Will-
stätter, W. Müller* 1 1202; X. Benz-
altropinsäure *R. Willstätter* 2 1587;
XI. Tropinpinakon *ders.* 2 1672;
XII. Constitut. d. Egonins *R. Will-
stätter, W. Müller* 3 2655; III. Mit-
theil. üb. Tropinsäure (Abbau d.
Tropinsäure zur *n*-Pimelinsäure,
Constitut. d. Tropins u. Egonins,
N-freie Spaltungsprodd. von Trop-
in u. Egonin) *B. Willstätter* 2 1504;
vgl. Berichtig. 2 1819; Gesch. d.
Nachweises d. Kohlenstoffsieben-
ringes in d. Alkaloiden d. — u.
deren N-freien Spalt.-Prodd., Ab-
bau d. Egonins zum Suberon *ders.*
2 2498 (vgl. *E. Buchner* 2 2241).
- Tropinon, $C_8H_{13}ON$.
- Tropinpinakon, $C_{16}H_{25}O_2N_2$.
- Tropinsäure, $C_8H_{13}O_4N$.
- Tropylamin, $C_8H_{16}N_2$.
- Truxillsäuren s. u. $C_9H_8O_2$.
- Traxon, C_9H_6O .
- Trypsinverdauung, Bei d. — aus
d. Casein entsteh. Prodd. II. (Leu-
cin) *F. Rühmann* 2 2188.
- Tyrosin, $C_9H_{11}O_3N$.

U.

- Ueber- s. Hyper.
 Umbelliferon, $C_9H_8O_3$.
 Umlagerung, Scheinbare intramol.
 — in d. Puringruppe *E. Fischer* 1
 542; zur Kenntniss d. Beckmann-
 schen — (Verh. d. Oxime aromat.
 α -Oxyketone geg. wasserentsieh.
 Mittel) *K. Auwers, H. Czerny* 3 2692.
 Umsetzungs geschwindigkeit,
 Einfluss d. Benzolrings auf d. —
N. Menshutkin 2 1423.
 Umwandlung, Racemische, d.
 Ammoniumbimalates *J. H. van't Hoff,*
H. M. Dawson 1 529.
 Umwandlungspunkt, Definit. *K.*
Schaum 1 126.
 Undecylonsäure, $C_{11}H_{20}O_2$.
 Uramil, $C_4H_5O_3N_3$.
 Uran, Trenn. von Hg mittels $NH_2.OH$
P. Jannasch, E. Alfvers 2 2385;
 Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald,*
K. Seubert 3 2762.
 Urethan, $C_3H_7O_2N$.

V.

- Valenzformeln, Verwendbar. zur
 Formulir. von $HgCl_2$ -Doppelsalzen
 organ. Basen *D. Strömholm* 2 2307.
 Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$.
i-Valerolacton, $C_{10}H_{20}O_2$.
 Valerolacton, $C_5H_8O_2$.
 Valeryl-Gruppe, C_5H_{11} .
 Vanadin, Atomgew. *H. Landolt, W.*
Ostwald, K. Seubert 3 2762.
 Vanadinsäure, Verwend. zur Be-
 stimm. von N_2H_4 u. $NH_2.OH$ *K.*
A. Hofmann, F. Kuspert 1 65.
 Vanillin, $C_8H_8O_3$.
 Veilchenketone u. Verbb. d. Ci-
 tral- (Geranial-) Reihe *F. Tiemann*
 1 808.
 Veilchenöl künstliche (von
 Fritzsche) Vergleich mit gewöhnl.
 Jonon *F. Tiemann* 2 2321, 2325.
ps-Veilchenöl (von Fritzsche),
 Vergleich mit *ps*-Jonon *F. Tiemann*
 2 2319.

Verbindungen, Regelmässigh. d. —
 Siedepunkte d. isom. alphet. — *A.*
Naumann 1 30; Entgegn. hierzu
N. Menshutkin 1 313; Einfl. von
 Hg in aromat. — *O. Dimroth* 2
 2154; Condensat. *p*-chinoid. — mit
 Hydrolen *R. Mühlau* 2 2351.

Verdampfungswärmen einig. Ele-
 mente u. ihr Mol.-Gew. im flüssig.
 Zustand *I. Traube* 2 1562.

Verkettungen, Studien üb. —
 XXVII. Benzylanilin *C. A. Bischoff*
 3 2672; XXVIII. Diphenylamin
ders. 3 2678; XXIX. Piperidin *ders.*
 3 2839; XXX. Carbazol, Amino-
 azobenzol, Acetanilid *ders.* 3 2847;
 XXXI. Dimethylanilin u. α -Brom-
 fettsäureester *ders.* 3 3015; XXXII.
 Vergl. d. mit d. α -Bromfettsäure-
 estern in React. gebracht. aromat.
 Basen *ders.* 3 3025; XXXIII. Aro-
 mat. einsäurige Basen u. α -Brom-
 fettsäurebromide *ders.* 3 3236;
 XXXIV. Aromat. zweisäurige Amine
 u. α -Bromfettsäurebromide *ders.* 3
 3241; XXXV. Formaldehyd u. zwei-
 säurige Basen *ders.* 3 3248.

Verseifungsgeschwindigkeit v.
d- u. *l*-Weinsäuremethylester *W.*
Markwald, A. Chvolles 1 787; re-
 lat. — d. Ester d. norm. Säuren d.
 Oxalsäurereihe *Edv. Hjelt* 2 1844;
 Einfl. d. Salzbild. auf d. — von
 Amiden u. Estern dch. Alkalien
E. Fischer 3 3266.

Vestrylamin, $C_{10}H_{19}N$.
 Vinylacetonalkamin, $C_8H_{17}ON$.
 Vinylacetonamin, $C_8H_{15}ON$.
 Vinylacetonin, $C_8H_{15}N$.
 Vinyl-Rest, C_2H_3 .
 Vorlesungsversuche mit flüssig.
 Luft *A. Ladenburg* 2 1968.
 Valpinsäure, $C_{19}H_{34}O_6$.

W.

Wasser, Löslichk. einig. mit —
 schwer mischb. Flüssigk. *W. Herz*

- § 2669; Verbb. d. CO₂ mit — *W. Hempel, J. Seidel* § 2997.
- Wassergas, Carburirtes, Her-
stell. *H. Bunte* I 7.
- Wasserstoff, Bezieh. d. Atomgew.
von — u. O *L. Dulk* § 1873; Platz-
wechsel von OH-Gruppen in α -Stel-
lung mit γ -ständigen H-Atomen
E. Erlenmeyer jun. § 2232; *E. Erlen-
meyer jun., Kunin* § 2240; Atom-
gew. *H. Landolt, W. Ostwald, K.
Seubert* § 2762.
- Wasserstoffhyperoxyd, Consti-
tut. *J. W. Brühl* § 1367; Nicht-
Vork. in oxydirt. Terpentinöl *C.
Engler, J. Weissbach* § 3048; Unter-
scheid. von Ozon u. salpetrig. Säure
G. Erhwein, Th. Weyl § 3158.
- Weichfett aus Wollfett. Untersach.
d. Säuren u. Alkohole *L. Darm-
städter, J. Lifschütz* I 97.
- Weinhefen, Charakterisir. *M. Del-
brück* § 1920.
- Weinsäure, C₄H₆O₆.
- Wismuth, Trenn. von Quecksilber-
oxyd -Salzen mittels unterphos-
phorig. Säure + H₂O₂ *L. Vanino,
F. Treubert* I 129; Verh. beim Er-
hitzen an d. Luft, Einw. von alkal.
SnCl₂-Lsgg. auf — Lsgg. *dies.* I 1114;
Isomorphie von Salzen d. — u. d.
seltenen Erden *G. Bodmann* I 1237;
quantitat. Bestimm. mittels Form-
aldehyd *L. Vanino, F. Treubert* §
1303; Verdampfungswärme u. Mol.-
Gew. im flüssig. Zustand *I. Traube*
§ 1563; Abscheid. aus — Salzen
dch. alkal. SnCl₂-Lsgg. Extrahir-
bark. mittels Hg *L. Vanino, F. Treu-
bert* § 2268; Trenn. von Hg mittels
NH₃. OH *P. Jannasch, G. Devin* §
2378; Verstäub. von — Elektroden
bei d. Elektrolyse mit Gleichstrom
G. Bredig, F. Haber § 2745; Atom-
gew. *H. Landolt, W. Ostwald, K.
Seubert* § 2762.
- Wismuthoxydul, Verss. zur Darst.,
Nicht-Existenz *L. Vanino, F. Treu-
bert* I 1113, § 2267.
- Wolfram, Trenn. von Hg dch.
NH₃. OH *P. Jannasch, F. Alfvers*
§ 2382; Atomgew. *H. Landolt, W.
Ostwald, K. Seubert* § 2762.
- Wolle, Verwend. als Isolirmittel gg.
Wärmeausstrahl. *W. Hempel* § 2994.
- Wollfett, Mittheil. üb. Zus. d. —.
V. Säuren d. Weichfettes, Iso-
cholesterin, Säuren d. Wollfett-
wachses, angebl. N-Gehalt d. Woll-
fettes (Lidoff) *L. Darmstädter, J.
Lifschütz* I 97; VI. Untersuch. d.
Alkohole, Bezieh. eines Alkohols
(2cc) aus — zum Cholesterin u.
i-Cholesterin *dies.* I 1122; Bestand-
theile d. —. (Cholesterin u. *i*-Cho-
lesterin) *E. Schuler* I 1200.
- Wollfettwachs, Untersach. d. Säur-
en aus — *L. Darmstädter, J. Lij-
schütz* I 102.

X.

- Xanthen, C₁₃H₁₀O.
- Xanthin, C₈H₄O₉N₄.
- Xanthin-Körper, Weitere Syn-
thesen aus methylirt. Harnsäuren
E. Fischer, F. Ach § 1980; Verh.
in frischem u. verdautem Hefe-
presssaft *L. Geret, M. Hahn* § 2338;
Verh. gg. Alkali *E. Fischer* § 3269.
- Xanthogensäure, CH₃OS₂.
- Xanthon, C₁₃H₈O₂.
- Xanthongruppe, Beziffer. *R. Meyer,
L. Friedland* § 1740 Anm.
- Xenon, Gewinn., Eig. *W. Ramsay* §
3120.
- Xenylamin, C₁₂H₁₁N.
- Xylidin, C₈H₁₁N.
- Xylol, C₈H₁₀.
- Xylose, C₅H₁₀O₅.
- Xylyl-Gruppe, C₈H₉.

Y.

- Ytterbium, Atomgew. *H. Landolt,
W. Ostwald, K. Seubert* § 2762.

Yttrium, Isomorphie von Y- u. Bi-Nitrat *G. Bodmann* 1 1240; Trenn. von La u. Di *W. Muthmann, H. Rölig* 2 1721; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.

Z.

Zerstäubung von Metallkathoden bei d. Elektrolyse mit Gleichstrom *G. Bredig, F. Haber* 3 2741.

Zimmtaldehyd, C_9H_8O .

Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$.

Zimmtsäure-Reihe, Untersuch. in d. —. I. Verh. d. Cumarins bezw. d. Cumarole u. einig. weiterer Derivate zu metall. Na u. th. d. dabei auftretend. Fluoreszenzerschein. *H. Kunz-Krause* 1 1189.

Zink, Verdampfungswärme u. Mol.-Gew. im flüssig. Zustand *I. Traube* 2 1563; Mathem. Berechn. d. Atomgew. u. d. Dichte *L. Dulk* 2 1873; Einw. von metarsenigs. Na auf — Salze *C. Reichard* 2 2167; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.

Zinkorthoarsenit, Bild., Fig., Anal. *C. Reichard* 2 2167.

Zink-Palladium, Darst., Ueberf. in Palladium-Wasserstoff, Verwend. zur Reduction organ. Halogenverbh. *N. Zelinsky* 3 3204; vgl. *N. Zelinsky, S. Naumow* 3 3206.

Zinkstaub, Quantitat. Reduct. von Nitroverbh. mit — *A. R. Wahl* 1 1080.

Zinn, Einw. von metarsenigs. Na auf — Salze *C. Reichard* 2 2168; Trenn. von Hg mittels $NH_2.OH$ *P. Jannasch, G. Devin* 2 2380; Verstäub. von — Elektroden bei d. Elektrolyse mit Gleichstrom *G. Bredig, F. Haber* 3 2745; Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.

Zinnchlorür, Einw. von alkal. — auf Wismuthsalze *L. Vanino, F. Treubert* 1 1115; auf Bleisalze *dis.* 1 1118.

Zinnoxid-pyroarsenit, Bild., Fig., Anal. *C. Reichard* 2 2169.

Zinnoxidulorthoarsenit, Bild., Fig., Anal. *C. Reichard* 2 2168.

Zirconium, Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 3 2762.

Zucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Zuckerarten s. Kohlenhydrate.

Zustand, Definit. d. labilen, instabilen, metastabilen u. amorphen — *K. Schaum* 1 126.

Zymase, Natur u. Fig. d. — *E. Buchner, R. Rapp* 1 213; Definit., Vork., Fig. *E. Buchner* 1 572; Nicht-Extrahirbar. d. — aus d. Hefe-Zellen dch. Wasser *E. Buchner, R. Rapp* 1 1086; Einw. auf versch. Kohlenhydrate *dis.* 1 1090; Fig. *dis.* 2 1532; Fig., Wirk., Einfluss d. Ernähr. d. Hefe auf d. Gehalt an — *M. Delbrück* 2 1916; gegen Existenz d. — vgl. auch *H. Abeles* 2 2267; chem. Natur d. — *A. Wróblewski* 3 3219.



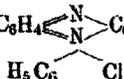


Formelregister.

➡ Erläuterung des Systems der Formel-Anordnung s. S. 3381—3392.
Verzeichnis der Abkürzungen s. S. 3405.

Bei der Einreihung der einzelnen Verbindungen in das Formelregister wurde nach folgenden Grundsätzen verfahren (vgl. S. 3384—3387):

1. Methyl-, Aethyl-Ester, Chloride, Bromide, Amide, Anilide von Carbonsäuren, Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen, Oxime, Phenylhydrazone und Semicarbazone von Aldehyden und Ketonen sind unter den Formeln der zugehörigen Stammsubstanzen aufgeführt;
2. Salze von primären, secundären und tertiären Basen sind bei der betreffenden Base bezw. der organischen Säure aufgeführt; ebenso sind die Metallsalze der organischen Säuren bei der zugehörigen Säure registriert.
3. Die Salze quaternärer Ammoniumbasen sind unter der Formel des entsprechenden Hydroxyds registriert, z. B. Phenylphenazoniumchlorid, $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow N \\ \searrow N \end{matrix} C_6H_4$ unter Phenylphenazoniumhydroxyd



$C_{13}H_{14}ON_2$. Ebenso sind die Diazoniumsalze unter der empirischen Formel der Diazoniumhydroxyde und Salze metallorganischer Radicale unter den entsprechenden Hydroxyden (z. B. $C_6H_5.Hg.NO_2$ unter $C_6H_5.OHg$) zu suchen.

C₁-Gruppe.

CO₂	Kohlendioxyd, s. im Sachregister unter Kohlensäure.
CCl₄	Tetrachlorkohlenstoff, Bism. auf Phenylhydrazin <i>Il. Exner, K. Eiermann 2 1406.</i>
CS₂	Schwefelkohlenstoff, D ²² , Löslichk. in W., Vol. u. D. d. Gemisches, Löslichk. von W. in — <i>W. Herz 3 2670.</i>
— I II —	
CHN	Blausäure, Darst. von Säurecyaniden aus Säurechloriden mittels — bei Ggw. tert. Amine <i>L. Claisen 1 1023</i> ; Darst. aromat. Aldehyde aus Phenoläthern u. — in Ggw. von HCl u. AlCl ₃ <i>L. Gattermann 1 1349</i> ; Darst. aromat. Oxyaldehyde aus Phenolen u. — <i>L. Gattermann, W. Berchel-</i>

- mann* 2 1765; Constitut. d. sog. Sesquichlorhydrates d. — *L. Gattermann, K. Schnitzspahn* 2 1770; Anlager. an Benzyliden-anilin u. ähnl. Verbb. *W. v. Miller, J. Ploecht* 3 2700; Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3276.
- CHCl₃** Chloroform, Einw. auf Phenylhydrazin *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1406; D⁹⁹, Löslichk. in W., Vol. u. D. d. Gemisches, Löslichk. von W. in — *W. Herz* 3 2670.
- CHBr₃** Bromoform, Einw. auf Phenylhydrazin *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1408.
- CHI₃** Jodoform, Einw. auf Phenylhydrazin *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1409.
- CH₂O** Formaldehyd, Condensat. mit Pyrogallol, Naphtoresorcin, Salicylsäure, *o*-Kresotinsäure *L. Kahl* 1 143; Einw. auf Gallussäure *R. Mühlau, L. Kahl* 1 259; Einw. auf *N*-Methyl-pipercolin *A. Ladenburg* 1 286; Condensat. mit Anilin + Brenztraubensäure *O. Doehner, O. Kalkwasser* 1 689; Abspalt. von — aus *N*-Oxymethylphthalimid *F. Sachs* 1 1227; quantit. Bestimm. d. Bi mittels — *L. Vanino, F. Treubert* 2 1303; Anwend. zur quantit. Bestimm. von Au u. Ag. Aufarbeit. d. Silberrückstände mittels — *L. Vanino* 2 1763; Verbb. mit Chloral, Einw. auf Chloralhydrat, Auffass. als Methylenglykol *A. Pinner* 2 1926, 1929; elektrolyt. Reduct. von Nitrobenzol bei Ggw. von — *W. Loeb* 2 2037; Condensat. mit Dialkylanilinen bei Ggw. von Nitroverbb. ders. *R. Mühlau* 2 2252; Abspalt. aus d. Hydrojodaten d. Cinchoninchlorids, Cinchonidinchlorids u. Cinchonins *W. Königs, M. Höppner* 2 2359; Einw. auf Lepidin *W. Königs* 2 2366; Condensat. mit Piperidin *E. Knoevenagel* 3 2536 Anm.; quantit. Bestimm. dch. Oxydat. mit alkal. H₂O₂-Lsg. *O. Blank, H. Finkenbeiner* 3 2979; Bild. aus Trimethylen *A. Wolkoff, B. N. Menschutkin* 3 3068; Einw. alkal. —Lsg. auf d. Halogenverbb. d. Ag u. Silberrhodaid *L. Vanino* 3 3136; Einw. auf Phthalimid *F. Sachs* 3 3230; Einw. auf *p*-Phenetidin *C. A. Bischoff* 3 3245; Einw. auf zweisäurige Basen (Hydrazobenzol, *symm.* Diphenyl- u. Di-*p*-tolyl-Methylendiamin, Aethylendiamin, *symm.* Diphenyl- u. Di-*p*-äthoxyphenyl-Aethylendiamin, *symm.* Di-*p*-tolyl-trimethylendiamin, Malonylphenetidid, Diaminoaceton) ders. 3 3248; Metaformaldehyd s. C₃H₆O₃.
- CH₂O₂** Ameisensäure, Bild. aus Acetaldehyddisulfosäure bezw. Acetylen *F. Röhmann* 2 2190; Einw. von α -alkylirt. Hydroxylaminen *J. U. Nef, H. Biddle* 3 2721; Bild. aus Formaldehyd dch. alkal. H₂O₂-Lsg. *O. Blank, H. Finkenbeiner* 3 2979. — Aethylester, Einw. von Hydroxylamin, α -Benzylhydroxylamin *G. Schroeter* 2 2191. — Amid (Formamid) Condensat. mit Salicylaldehyd *F. Cebrian* 2 1602.
- CH₂O₃** Kohlensäure s. Sachregister.

- CH₂N₂** Diazomethan, Einw. auf aromat. Nitrosobasen *H. v. Pechmann, W. Schmitt* 1 293; Einw. auf Nitrosophenol *H. v. Pechmann, E. Seel* 1 296; Einw. auf Substitutionsprodd. d. Nitrosobenzols *H. v. Pechmann, A. Nold* 1 557; Esterificir. von Benzolcarbonsäuren u. Phenolen mit — *H. v. Pechmann* 1 501; Einw. auf Nitro-urethan, Nitramid, aromat. Trinitroverb. *J. L. Heinke* 2 1395; Nebenprodd. bei d. Darst. d. —, Verh. beim Erhitzen *H. v. Pechmann* 3 2641, 2643; Einw. auf Acetylen *ders.* 3 2950.
- CH₂N₂** Tetrazol, Mol.-Gew. *E. Wedekind* 1 950.
- CH₂J₂** Methylenjodid, Einw. auf d. Dinatriumverb. d. Butan-tetracarbonsäureteträthylesters *K. T. Pospischill* 2 1951.
- CH₂N₂** Amino-tetrazol, Mol.-Gew. *E. Wedekind* 1 950.
- CH₂Br** Brommethyl, Geschw. d. Umsetz. mit Anilinbasen *N. Menshutkin* 2 1425.
- CH₂O** Methylalkohol, Einw. von flüss. CO₂ *W. Hempel, J. Seidel* 3 3001.
- CH₂O₂** Methylenglykol, Auffass. d. Formaldehyds als —, Einw. von Chloral *A. Pinner* 2 1929.
- CH₂O₂** Orthoameisensäure. — Triäthylester, Condensat. mit Acetondicarbonsäureester *G. Errera* 2 1682; Verwend. zur Darst. von Acotalen *L. Claisen* 1 1011.
- CH₂N** Methylamin, Bild. aus d. Verb. C₂₄H₁₃N₂Cl₁₉, Anal. d. Pt-salzes *W. Hentschel* 1 248; Einw. auf Aethylenoxyd *L. Knorr, H. Matthes* 1 1069; Affinitätsconstante *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1633.
- CH₂N₂** Guanidin, Bild. aus Methyl-7-guanin, Anal. d. Pikrats *E. Fischer* 1 544.
- CH₂N₂** Methylhydrazin, Bild. bei d. Methylir. d. Hydrazinhydrats, Trenn. von *asymm.* Dimethylhydrazin mittels Oxalsäure, Fig. u. Anal. d. Oxalats, Einw. von Benzaldehyd *C. Harries, T. Haga* 1 60.
- CH₂N₂** Amino-guanidin, Condensat. mit Salicylaldehyd *E. Wedekind* 1 945, 2 2353.
- COCl₂** Phosgen, Einw. auf Anilino-essigsäureäthylester *W. Hentschel* 1 509.
- CNBr** Bromcyan, Bild. aus Brompikrin u. Trinitro-tribromäthan *R. Scholl, M. Brenneisen* 1 647, 650.
- I III
- CHO, Cl** Chlorameisensäure (Chlorkohlensäure). — Aethyl-ester, Einw. auf Salicylaldehydnatrium, Salicylaldoxim *H. Cajar* 3 2304, 2308.
- CHNS** Rhodanwasserstoffsäure. — Ag-Salz, Reduct. mittels Formaldehyd *L. Vanino* 3 3138. — K-Salz, Darst. von reinem —, Einw. auf halogenirte Diazoniumsalze *B. Hirsch* 1 1257.
- CH₂O₂N₂** Dinitro-methan, Fig. d. K-salzes, Unterscheid. vom *symm.* Totranitroäthankalium, Einw. von Phenylhydrazin, Benzol-

- diazoniumchlorid, Bild. aus Dinitro-brom-methankalium, Anal. d. K-salzes *R. Scholl, M. Brenneisen* 1 648, 651, 653.
- CH₃O₂N** Amino-kohlensäure. — Aethylester *a. C₃H₇O₂N*, Urethan. Formhydroxamsäure, Darst., Eig., Anal., Ca-salz *G. Schroeter* 2 2190; Eig., Bild. von Aethern *J. U. Nef* 3 2720. Formhydroximsäure, Eig. *J. U. Nef* 3 2721.
- Nitromethan, Condensat. mitsubstituiert. aromat. Aldehyden u. *o*-Nitrobenzylchlorid *Th. Posner* 1 656; zur Bild. d. — aus CH₃J u. AgNO₂ *J. W. Brühl* 2 1363; Einw. von Zn(CH₃)₂ *A. Hantzsch, W. Hilland* 2 2065; Constitut. d. — u. seiner Salze *E. Bamberger* 3 2627 Anm.
- CH₃O₂N₂** Methyl-nitramid, Bild. aus Nitro-methylurethan *J. L. Heinke* 2 1997.
- CH₃O₂S** Methylschweflige Säure, Bild., Eig. d. Salze, Anal. u. elektr. Leitfähigkeit. d. Na-salzes, Unterscheid. von Methylsulfonsäure *A. Rosenheim, O. Liebknecht* 1 409.
- CH₃O₂S₂** Methandisulfosäure (Methionsäure), Bild. aus Acetylen u. rauch. Schwefelsäure, Eig., Anal. von Salzen, kristallograph. Untersuch. u. Isomorphie ders. mit iminodisulfons. Salzen (Zirngiebl) *W. Muthmann* 2 1880; Bild. aus Acetylen, vgl. auch *G. Schroeter* 2 2189.
- CH₃ON₂** Semicarbazid, Bild. von Acylderivaten *O. Widman, A. Cleve* 1 378. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *dis.* 1 381. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal. *dis.* 381.
- CH₃O₂P** Methylphosphinsäure, Bild. von — u. Estern ders. aus d. Jodmethylaten von *o*-Phosphinen, Eig., Anal. d. Ag-salzes u. d. Ester *A. Michaelis, R. Kaehne* 1 1050, 1054.
- CO₂NBr₂** Nitro-tribrom-methan (Brompikrin), Darst., Einw. von KCN, Bild. von Dinitrodibrommethan neben — *R. Scholl, M. Brenneisen* 1 642, 647, 654.
- CO₂N₂Br₂** Dinitro-dibrom-methan, Bild. aus Trinitro-tribromäthan, Eig., Anal., Ueberf. in Dinitromethankalium u. Dinitro-brom-methankalium *R. Scholl, M. Brenneisen* 1 645, 650; Bild. bei d. Darst. von Brompikrin, Umwandl. in Dinitro-brom-methankalium *dis.* 1 654.

I IV

- CHO₂N₂Br** Dinitro-brom-methan, Bild. aus Trinitro-tribromäthan u. Dinitro-dibrom-methankalium Eig., Anal. d. K-salzes, Ueberf. in Dinitromethankalium *R. Scholl, M. Brenneisen* 1 651, 653, 654.

C₂-Gruppe.

- C₂H₂** Acetylen, Herstell., Eig., Verwend. in d. Beleuchtungstechnik *H. Bunte* 1 18; Bild. aus Propargylaldehyd *L. Claisen* 1 1023; Ueberf. in Methandisulfosäure *W. Muthmann* 2 1880; Verb. in flüss. Luft *A. Ladenburg* 2 1968; Einw. rauch. Schwefelsäure, Ueberf. in Ameisensäure *G. Schroeter* 2 2189; Einw. von Hg(NO₂)₂ auf — in salpeters.

- Lsg. *K. A. Hofmann* 2 2213; vgl. auch *P. Köthner* 2 2475; Einw. auf Mercuri- u. Mercurio-Nitrat-Lsgg. *K. A. Hofmann* 3 2783; Einw. von Diazomethan *H. v. Pechmann* 3 2950.
- C₂H₄** Aethan, Bild. aus Aethoxyhexamercabid *K. A. Hofmann* 2 1905; Bild. aus Trimethylen *A. Wolkoff, B. N. Menschutkin* 3 3069.
- C₂N₂** Cyan, Einw. auf Thioharnstoffe *R. Andreasch* 1 137; Anlager. an Na-Malonester *W. Traube* 1 191; Einw. auf Acetessigester, Acetylaceton u. Malonester *ders.* 3 2938, 2946.
- C₂Cl₆** Hexachlorkohlenstoff, Einw. auf Phenylhydrazin *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1407.
- 2 II
- C₂H₃N₃** Diazoacetonitril, Bild., Eig., Anal. *Th. Curtius* 2 2491.
- C₂H₃O₂** Glyoxal, Einw. von Benzhydrazid *G. Pinkus* 1 34; Einw. von *p*-Naphtylamin auf Glyoxal-Na-bisulfit *O. Hinsberg, A. Sincoff* 1 250.
- C₂H₂O₄** Oxalsäure, Bild. aus Dibromglyoximhydroxyd *R. Scholl, M. Brenneisen* 1 643 Anm. — Diäthylester, Einw. auf substituiert. Nitrotoluole *A. Reissert, J. Scherk* 1 387; *A. Reissert* 1 397; Einw. auf *o*-Aminophenol u. dessen Aether *A. Piutti, R. Piccoli* 1 330. — Diamid (Oxamid), Bild. aus Dimethyl-oxalessigester, Eig., Anal. *W. Wislicenus, Kiesewetter* 1 199. — Dianilid (Oxanilid), Bild. aus Dimethyl-oxalessigester *ders.* 1 199.
- C₂H₃N** Acetonitril, Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3276.
- C₂H₄O** Acetaldehyd; Condensat. mit: Pyrogallol, *β*-Resoroylsäure, Gallussäure *L. Kahl* 1 145; Furfurol *H. Röhmer* 1 283; Acetessigester *E. Knoevenagel* 1 735; Benzochinon *H. Klinger, W. Kolbenbach* 1 1214; Einw. von HgO auf alkal. — Lsg. *K. A. Hofmann* 2 1905; Ueberf. in Diacetyl *H. v. Pechmann* 2 2124; Einw. auf Hg(NO₂)₂ in salpeters. Lsg. *K. A. Hofmann* 2 2214; Condensat. mit Malonester *E. Knoevenagel* 3 2587; Bild. aus leukoäthylnitrols. Salzen *O. Graut, A. Hantzsch* 3 2857, 2874; Verh. gg. alkal. H₂O₂-Lsg. *O. Blank, H. Finkenbeiner* 3 2980. — Phenylhydrazon, Ueberf. in Diacetylosazon, Oxydat. mit HgO u. KMnO₄ *H. v. Pechmann* 2 2124.
- Aethylenoxyd, Einw. von: Methylamin *L. Knorr, H. Matthes* 1 1069; Aethylamin *L. Knorr, W. Schmidt* 1 1072; Constitut. *A. Pinner* 2 1937.
- C₂H₄O₂** Essigsäure, Geschw. d. Esterificat. u. Amidbild. *N. Menschutkin* 2 1429; Additionsprodd. von Diazoniumhaloiden mit Phenolen u. — *A. Hantzsch* 2 2053; Hg-Substitut.-Prodd. *K. A. Hofmann* 2 2217; Ueberf. in d. Chlorid (dch. PCl₃) u. Darst. d. Amids *O. Aschan* 2 2347. — Aethylester (Essigester), Verseifungsgeschw. dch. Benzoldiazoniumhydroxyd od. NaOH *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1635;

- Condensat. mit Benzoylanilid *W. Beck* 3 3160. — Amid (Acetamid), Condensat. mit Salicylaldehyd *F. Cebrian* 2 1596; Darst. *O. Aischä* 2 2347. — Anilid (Acetanilid) s. C_6H_7N , Anilin, Acetylverb. d. —
- $C_2H_4O_3$ Glykolsäure, Einw. von Benzoldiazoniumchlorid *E. Wedekind* 2 1682.
- $C_2H_4N_2$ Amino-acetonitril. — Chlorhydrat, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Glycinimidoäther-dichlorhydrat u. Diazocetonitril *Th. Curtius* 2 2490.
- Diazoäthan, Bild., Eig. *H. v. Pechmann* 3 2643.
- $C_2H_4N_4$ Amino-3-triazol-1,2,4, Verb. bei d. Diazotir. *O. Widman*, *A. Cleve* 1 381; Verb. bei d. Diazotir., Ueberf. in Chlor-triazol *W. Manchot* 2 2444.
- $C_2H_4Cl_2$ Äthylenchlorid, Einw. auf Phenylhydrazin *H. Brunner*, *K. Eiermann* 2 1407.
- $C_2H_4Br_2$ Äthylenbromid, Einw. auf Phenylhydrazin *H. Brunner*, *K. Eiermann* 2 1408; Benzolsulfamid *W. Marckwald*, *A. Frhr. v. Droste-Hülshoff* 3 3261.
- $C_2H_5N_3$ Triazolhydrazin, Bild., Eig. d. Benzalverb. *W. Manchot* 2 2447.
- C_2H_6O Äthylalkohol, Abspalt. von — aus Acetalen *L. Claisen* 1 1019; Geschw. d. Esterificat. *N. Menschutkin* 2 1428; Einw. von HgO auf — bei Ggw. von $NaOH$ *K. A. Hofmann* 2 1904; Verh. in flüss. Luft *A. Ladenburg* 2 1968; Bild. einer Verb. von — mit CO_2 u. H_2O ; Einw. auf flüss. CO_2 *W. Hempel*, *J. Seidel* 3 3000.
- C_2H_6S Äthylmerkaptan, Einw. auf Vinyldiacetonamin u. Triacetonamin *H. Pauly* 3 3145.
- C_2H_6Zn Zinkmethyl, Verh. gg. Nitromethan *A. Hantzsch*, *W. Hilland* 2 2065.
- C_2H_7N Äthylamin, Bild. bei der Oxydat. von *o*-Äthylaminophenol; Chlorhydrat, Pt-salz u. Anal. dess. *E. Diepolder* 1 497; Einw. auf Äthylenoxyd *L. Knorr*, *W. Schmidt* 1 1072.
- Dimethylamin, Bild. aus Trimethylazoniumhydroxyd, Nachweis als Dimethyl-phenyl-thiocarbamid *C. Harries*, *T. Haga* 1 58; Einw. auf Amino-2-Phenyl-*i*-naphthophenazoniumsalze *F. Kehrman*, *A. Leey* 3 3102.
- $C_2H_8N_2$ Äthylendiamin, Einw. von Formaldehyd *C. A. Bischoff* 3 3254.
- asymm.* Dimethyl-hydrazin, Bild. aus Trimethylazoniumhydroxyd, Oxalat *C. Harries*, *T. Haga* 1 58.
- symm.* Dimethyl-hydrazin, Bild. aus Diformylhydrazin, Eig. u. Anal. d. Oxalates *C. Harries*, *T. Haga* 1 63.
- $C_2Cl_6Hg_6$ Hexachlorquecksilberäthan (Äthanchlorhexamer-carbid), Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann* 2 1907.
- $C_2J_2Hg_2$ Verb. $C_2J_2Hg_2$, Bild. bei d. Einw. von CH_3J auf d. Verb. $C_2HO_4NHg_2$, Eig., Anal. *K. A. Hofmann* 2 2216.

2 III

- $C_7H_5OCl_3$ Chloral, Einw. auf: α -Ketonsäureester *R. Schiff* 2 1305; Phenylhydrazin *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1409; Verb. mit Formaldehyd, Darst. von Acetalen d. — *A. Pinner* 2 1926, 1930 Ann.; s. auch $C_7H_5O_2Cl_3$, Chloralhydrat.
- $C_7H_5O_2Cl_3$ Trichloressigsäure. Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3276. — Aethylester, Einw. auf Phenylhydrazin *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1407.
- $C_7H_5O_2N_2$ Diazoessigsäure. — Aethylester, Bild. aus salz. Glycinimidoäther *Th. Curtius* 2 2492.
- $C_7H_5O_2Cl_2$ Dichloressigsäure. — Chlorid, Einw. auf Phenole u. deren Aether *F. Kunkell, F. Johannsen* 1 171.
- $C_7H_5O_2Br_2$ Dibrom-essigsäure. — Amid, Bild. aus Methyl-asparagin *A. Plütt* 2 2052.
- $C_7H_5O_4Hg_2$ Aethoxyhexamercabid, Darst., Eig., Anal., Constitut., Einw. von Hydrazin, Nitrat, Sulfat, Chlorid, Cyanid *K. A. Hofmann* 2 1904; Bild. aus d. Verb. $C_7H_5O_4NH_2$, Constitut. ders. 2 2216.
- $C_7H_5O_6N_4$ *symm.* Tetranitro-äthan, Bild. d. K-salzes aus Brompikrin u. Trinitro-tribrom-äthan; Eig., Anal., Einw. von Phenylhydrazin, Benzoldiazoniumchlorid, verd. Schwefels., Ag-Salz u. Anal. dess., Verh. gg. Br *R. Scholl, M. Brenneisen* 1 644, 647, 653.
- $C_7H_5N_3Cl$ Chlor-triazol, Bild. aus Amiso-triazol *W. Manchot* 2 2444.
- $C_7H_5ON_3$ Oxy-3-triazol-1,2,4, Darst., Eig., Anal., Salze, Diacetylverb. *O. Widman, A. Cleve* 1 379; Bild. aus Oxytriazol-carbonsäure, Eig., Anal. *W. Manchot* 2 2447.
- $C_7H_5O_2Cl$ Chloressigsäure. — Aethylester, Einw. auf Piperidin *C. A. Bischoff* 3 2840. — Chlorid, Einw. auf Phenole *F. Kunkell, F. Johannsen* 1 169.
- $C_7H_5O_2Cl_3$ Chloralhydrat, Einw. auf: Phenylhydrazin *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1410; Formaldehyd *A. Pinner* 2 1926; Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3276.
- $C_7H_5O_2Br$ Bromessigsäure. — Bromid, Einw. auf Phenole und deren Aether *F. Kunkell, W. Scheven* 1 172.
- $C_7H_5O_2Br_3$ Bromalhydrat, Einw. auf Phenylhydrazin *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1412.
- $C_7H_5O_2J$ Jodessigsäure. — Aethylester, Darst., Eig., Condensat. mit Methyl-heptenon *F. Tiemann* 1 825.
- C_7H_5OS Thioessigsäure, Verwend. zur Acetylier. von Aminoverbb. *B. Pawlewski* 1 661.
- $C_7H_5O_2N_2$ Diformyl-hydrazin, Verh. d. K-salzes gg. CH_3J , Ueberf. in *symm.* Dimethyl-hydrazin *C. Harries, T. Haga* 1 62.
- $C_7H_5O_2N_2$ Oxamid s. $C_7H_5O_4$, Oxalsäure, Diamid d. —
- $C_7H_5O_2N_2$ Aethyl-nitroisäure, isom. Salze, Constitut., Esterificir., Spalt., Einw. von Br., Reduct., Mol.-Gew., elektr. Leit-

- fähigk., Einw. von Pyridin, erythronitrols. u. leukonitrols. Salze, Umwandl. in einand. *O. Graul, A. Hantzsch 3 2854.*
- i*-Aethylnitrolsäure (von Kissel), Constitut. *O. Graul, A. Hantzsch 3 2868, 2879.*
- $C_2H_5O_2S_2$ Acetaldehyddisulfosäure, Bild., Sulfate, Spalt. deb. Alkali, physiolog. Wirk. *G. Schroeter 2 2189.*
- $C_2H_5N_2Cl_2$ Dichlormethyl-formamidin. — Chlorhydrat (sog. Sesquichlorhydrat d. Blausäure) Darst., Eig., Constitut., Einw. auf Benzol, Toluol, Dimethylanilin *L. Gattermann, K. Schnitzspahn 2 1770.*
- C_2H_5ON Acetamid s. $C_2H_5O_2$, Essigsäure, Amid d. —
- $C_2H_5O_2N$ Aethylnitrit, Bild. bei d. Einw. von Alkohol auf Nitrosobenzoylbenzylamin *H. v. Pechmann 3 2645.*
- Amino-essigsäure (Glycin, Glykokoll), Imidoäther, Nitril *Th. Curtius 2 2489.* — Benzoylverb. (Hippursäure), Vorh. gg. Alkali *E. Fischer 3 3275.*
- Nitro-äthan, Einw. von Zinkäthyl *A. Hantzsch, W. Hilland 2 2060;* Constitut., Ueberf. in Nitro-acetaldehydrazon *E. Hamberger 3 2629.*
- $C_2H_5N_2Cl_3$ Sesquichlorhydrat d. Blausäure s. Chlorhydrat d. Dichlormethyl-formamidins, $C_2H_4N_2Cl_2$.
- $C_2H_5ON_2$ Methyl-harnstoff, Bild. aus Oxy- u. *i*-Oxy-Dimethyl-3,7-harnsäure *H. Clemm 2 1451.*
- C_2H_5OHg Aethylquecksilberhydroxyd, Leitfähigk. in alkal. Lsg. *W. B. Davidson, A. Hantzsch 2 1646.* — Chlorid, Bild. aus $Hg(C_2H_5)_2 + C_6H_5.J.Cl_2$, Eig. *C. Wittgerodt 1 921.*
- $C_2H_5O_2N_2$ Dimethyl-nitramid, Bild. aus Nitramid u. Diazomethan *J. L. Heinke 2 1395, 1397.*
- Dimethyl-*i*-nitramid, Bild. aus Nitramid u. Diazomethan *J. L. Heinke 2 1395, 1397.*
- Hydrazinöessigsäure (Amino-glykokoll), Darst. in fester Form, Eig., Anal., Salze, Einw. von Senfölen. — Aethyl ester, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrates u. d. Dibenzoylverb., Einw. von Cyansäure u. salpetrig. Säure *W. Traube, E. Hoffa 1 162.*
- $C_2H_5O_3S$ Aethylschweflige Säure, Bild., Eig. d. Salze, Anal. u. elektr. Leitfähigkeit d. Na-Salzes, Unterscheid. von Aethylsulfonsäure *A. Rosenheim, O. Liebknecht 1 408.*
- C_2H_5NBr Bromäthylamin, Einw. von Salicylaldehyd *S. Gabriel, E. Leupold 3 2832.*
- C_2H_5ON β -Aethyl-hydroxylamin, Bild. aus $NH_2.OH + C_2H_5J$ u. aus Nitromethan u. $Zn(C_2H_5)_2$, Eig., Ueberf. in *p*-Nitrobenzaldoxim-N-äthyläther, Anal. d. Jodhydrats *A. Hantzsch, W. Hilland 2 2065.*
- Oxäthyl-amin (Aethanol-amin), Eig., Vergleich mit Aethanol-Methyl- u. -Aethyl-Amin *L. Knorr, W. Schmidt 1 1076.*

- $C_2H_7O_3P$ Aethylphosphinsäure. — Diäthylester, Bild. bei d. Oxydat. von Triäthylphosphin *C. Engler, J. Weissbach* 3 3057.
- C_2H_7NS Amino-äthylmerkaptan, Bild. aus μ -Merkaptothiazolin, Oxydat. zu Diamino-äthyldisulfid *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2837.
- $C_2O_2NBr_3$ Nitro-tribrom-äthylene, Bild. aus Trinitro-tribromäthan, Eig., Anal., Einw. von Brom *R. Scholl, M. Brenneisen* 1 645, 651.
- $C_2O_2NBr_3$ Nitro-pentabrom-äthan, Bild., Eig. *R. Scholl, M. Brenneisen* 1 652.
- $C_2O_2N_2Br_2$ Dibrom-glyoximhyperoxyd, Verb. gg. Na, Na-Amalgam, $(NH_4)_2S$, KCN, HNO_3 , $HNO_3 + H_2SO_4$, HCl *R. Scholl, M. Brenneisen* 1 643 Anm.
- $C_2O_2N_2Br_2$ symm. Dinitro-dibrom-äthylene (?), Bild. aus Trinitro-tribrom-äthan, Eig., Anal. *R. Scholl, M. Brenneisen* 1 645, 652.
- $C_2O_2N_3Br_3$ Trinitro-tribrom-äthan, Bild. aus Tetranitroäthankalium, Eig., Anal., Verb. gg. Wasser, HNO_3 , Alkalien, bei d. Destillat. *R. Scholl, M. Brenneisen* 1 644, 649, 653.

2 IV

- $C_2HO_2Cl_3Hg_2$ Verb. $C_2HO_2Cl_3Hg_2$, Bild. aus d. Verb. $C_2HO_2NHg_2$, Eig., Anal., Constitut. *K. A. Hofmann* 2 2217.
- $C_2HO_4NHg_2$ Verb. $C_2HO_4NHg_2$, Bild. bei Einw. von Acetylen od. Acetaldehyd auf $Hg(NO_2)_2$ in was. Lsg., Eig., Anal., Constitut., Verb. gg. CH_3J , verd. NaOH *K. A. Hofmann* 2 2213; Darst. aus HgN_2O_6 -Lsgg. u. Acetylen, Eig., Anal. *ders.* 3 2784.
- $C_2HO_5NHg_3$ Verb. $C_2HO_5NHg_3$, Darst. aus h. HgN_2O_6 -Lsg. u. Acetylen, Eig., Anal., Constitut. *K. A. Hofmann* 3 2787.
- $C_2HO_6NHg_3$ Verb. $C_2HO_6NHg_3$, Bild. aus d. Verb. $C_2HO_4NHg_2$, Eig., Anal., Constitut. *K. A. Hofmann* 2 2217.
- $C_2H_2O_3N_2Br$ Nitroso-nitro-brom-äthan, Bild. aus erythroäthyl-nitrols. Salzen, Eig., Bild. eines polymer. — aus leuko-nitrols. Salzen, Eig., Anal., Constitut. d. letzt. *O. Graul, A. Hantsch* 3 2857, 2876.

 C_3 -Gruppe.

- C_3H_6 Propylen, Nicht-Bild. aus Trimethylen, Entsteh. aus Aethyl- γ -Brompropyl-Aether u. Allylbromid *A. Wolkoff, B. N. Menshutkin* 3 3068.
- Trimethylen, Darst., Einw. von Schwefelsäure, Verb. beim Durchleit. dch. glüh. Röhren, Nicht-Uebergang in Propylen, Ueberf. in Formaldehyd u. Äthylen, Bild. aus Trimethylenbromid *A. Wolkoff, B. N. Menshutkin* 3 3067.

3 II

- C_3H_2O Propargylaldehyd, Darst., Eig., Ag-Salz, Verb. gg. Alkalien *L. Claisen* 1 1022.

- $C_3H_5O_3$ Mesoxalsäure s. $C_3H_4O_3$.
- C_3H_4O Acrolein, Einw. von Formimidoäther u. Alkohol *L. Claisen* 1 1014; Einw. von Alkohol u. Salzsäure, Ueberf. in Acroleinacetal *A. Wohl* 2 1797.
- $C_3H_4O_2$ Epihydrinaldehyd. — Diäthylacetal, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl* 2 1799.
- Methylglyoxal, Einw. von Benzhydrazid, Bild. aus Glucose u. Dioxy-aceton *G. Pinkus* 1 35.
- $C_3H_4O_3$ Brenztraubensäure, Condensat. mit: Furfur u. Furfuracrolein *H. Röhrer* 1 281, 285; Aceton *O. Doebner* 1 681; Anilinen u. Formaldehyd *O. Doebner, O. Kaltwasser* 1 689; Ueberf. in α -Diäthoxy-propionsäureäthylester *L. Claisen* 1 1012; Constitut. *R. Schiff* 2 1305 Anm.; Condensat. mit Benzalanilin *R. Schiff, L. Gigli* 2 1310. — Aethylester, Eig. des Diäthylacetals *L. Claisen* 1 1020.
- $C_3H_4O_4$ Malonsäure, Anlager. von Cyan an Na-Malonester *W. Traube* 1 191; Darst. d. Di-methylanilids d. — u. Derivate dess. *D. Vorländer, P. Hermann* 2 1826; Condensat. mit Aldehyden dch. NH_3 u. organ. Amine *E. Knoevenagel* 3 2596, 2602. — Diäthylester (Malonester), Anlager. von Cyan an die Na-Vorb. *W. Traube* 1 191; Condensat.: mit Furfuralacrolein *H. Röhrer* 1 284; mit β -Amino-crotonsäure *E. Knoevenagel, A. Fries* 1 767; Einw. von Na *M. Conrad, R. Gast* 2 1339; relat. Verseifungsgeschw. *Edv. Hjelt* 2 1845; Einw. auf α, β -Dibromindon, α - u. β -Bromcarmin, Oxy-brom-indon. *C. Liebermann* 2 2082; Condensat. mit Aldehyden unt. d. Einfl. von NH_3 u. organ. Aminen, Einw. auf Methylene-Bis-piperidin, -Bisanilin u. Methylenanilin *E. Knoevenagel* 3 2585; Einw. auf Indone u. Chinone *C. Liebermann* 3 2903; Einw. von Cyan *W. Traube* 3 2946. — Dianilid. Einw. von Essigsäureanhydrid *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 337.
- $C_3H_4O_6$ Mesoxalsäure, Bild. aus Oxy- und *i*-Oxy-Dimethyl-3,7-harnsäure, Schmp. d. Phenylhydrazons *H. Clemm* 2 1451; Bild. aus Alloxansäure; Phenylhydrazon, Methylamid *H. A. Torrey* 2 2161.
- $C_3H_4N_2$ Methylenamino-acetonitril, Ueberf. in salzs. Amido-acetonitril u. Glycinimidoäther *Th. Curtius* 2 2489.
- Pyrazol, Bild. aus Acetylen u. Diazomethan, Eig., Anal. *H. v. Pechmann* 3 2950.
- C_3H_5Br Bromallyl, Umsetzungsgeschw. mit Pentylaminen, Hexamethylenamin, β -Methyl-hexamethylenamin, Propylamin, Allylamin, Anilinasen *N. Menschutkin* 2 1423; Bild. aus Aethyl-Allyl-Aether, Ueberf. in Propylen *A. Wolkoff, B. N. Menschutkin* 3 3072.
- C_3H_6O Aceton, Condensat.: mit Furfuralacrolein *H. Röhrer* 1 283; mit Brenztraubensäure *O. Doebner* 1 681; Ueberf.: in Ketone d. Form. $R.CH:CH.CO.CH:CH.R$ *St. v. Ko-*
222*

- stanecki, D. Maron* 1 727; in d. Dimethyl- u. Diäthyl-Acetonacetal *L. Claisen* 1 1012; Einw. von HgO bei Ggw. von NaOH; Bild. d. Verbb. $C_3H_5Hg_2O(NO_2)_2$ u. $C_3H_7O_2Hg_2$, *K. A. Hofmann* 2 1909; Einw. von $Hg(NO_3)_2$ *ders.* 2 2215. — Oxim (Acetoxim), Einw. von Br₂ Bild. aus Nitroso-2-brom-2-propan *O. Piloty* 1 452; Structurisom. Benzoylderivate d. Oxims, Bild., Eig., Anal., Umwandl. in einand., Spalt. *J. Schmidt* 3 3225. — Semicarbazon, Ueberf. in Diformylsemicarbazon u. Oxy-3-triazol-1,2,4 *O. Widman, A. Cleve* 1 378.
- Allylalkohol, Bestimm. d. Jod-Zahl mittels ClJ *J. J. A. Wijs* 1 752; Anlag. von $KHSO_3$ *W. Marckwald, H. Frauke* 2 1863.
- Propylenoxyd, Constitut. *A. Pinner* 2 1937.
- $C_3H_4O_2$ Oxyaceton (Acetol), Bild. bei Einw. von Alkali auf Glucose, Einw. von Phenylhydrazin u. Benzhydrazid *G. Pinkus* 1 33, 36. — Phenylhydrazon, Bild., Eig., anal., *ders.* 1 36.
- Propionsäure, Ueberf. in d. Chlorid (deh. PCl_3). — Darst. d. Amids *O. Aschan* 2 2347.
- $C_3H_4O_3$ symm. Dioxy-aceton, Ueberf. in Methylglyoxal *G. Pinkus* 1 36.
- Glycerinaldehyd, Darst. wsa. — Lsg., Eig. *ders. A. Wohl* 2 1800.
- r-Glycerinaldehyd, Darst., Eig., Anal., Mol.-Gew. *A. Wohl* 2 2394.
- Glycerose, Einw. von Benzhydrazid *G. Pinkus* 1 35
- Trioxin, Definit., Derivate *A. Pinner* 2 1930.
- Trioxymethylen (Metaformaldehyd), Bild. aus γ -Chinolypropandiol *W. Koenigs* 2 2372.
- $C_3H_5O_4$ α -, β -Dioxypropionsäure (Glycerinsäure), $[\alpha]_D$ u. $[M]_D$ d. homolog. Ester *L. Tschügaeff* 1 366; Opt. Verh. von — Estern *ders.* 2 1779. — Diacetylverb. $[\alpha]_D$ u. $[M]_D$ d. homolog. Ester d. — *ders.* 1 366. — Methylester d. Dibenzoylverb., Opt. Verh. *ders.* 2 1779.
- $C_3H_5Br_3$ Trimethylenbromid, Ueberf. in Trimethylen, Verh. gg. $ZnBr_2$ u. $AlBr_3$, Ueberf. in Aethyl- γ -Brompropyl-Äther *A. Wolkoff, B. N. Menschutkin* 3 3063; Einw. von: p-Toluidin *C. A. Bischoff* 3 3247; von p-Toluolsulfamid *W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Hülshoff* 3 3264.
- C_3H_5N Allylamin, Umsetzungsgeschw. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 2 1424.
- Trimethylenimin, Bild., Eig. *W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Hülshoff* 3 3265.
- C_3H_5O Propylalkohol, Einw. von HgO bei Ggw. von NaOH *K. A. Hofmann* 2 1908; Einw. von flüss. CO_2 *W. Hempel, J. Seidel* 3 3001.

- i -Propylalkohol (Dimethyl-carbinol), Geschw. d. Esterificat. *N. Menschutkin* 2 1428.
- $C_3H_7O_3$ Glycerin, Darst., Eig. u. Anal. von Kupfer-Alkali-Verbb. d. — $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + C_2H_5.OH + 9H_2O$, $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + 3H_2O$, $C_3H_5O_3CuNa + 3H_2O$, $C_3H_5O_3CuLi + 6H_2O$ *F. Rullheimer* 2 1453; Vork. im Hefepressaft *A. Wróblewski* 3 3223.
- C_3H_9N Propylamin, Umsatzgeschw. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 2 1424; Bild. aus Trimethylhydroxylaminverb. *A. Hantzsch, W. Hilland* 2 2064; Einw. von Bromaceton, Bild. aus Trimethyl-bromacetyl-ammoniumbromid *W. Brendler, J. Tafel* 3 2684. — Hyperchromat, Bild., Eig. *O. F. Wiede* 3 3141.
- 3 III**
- $C_3HO_2N_5$ Diazotriazolecarbonsäure, Bild., Ueberf. in Oxy-triazol-carbonsäure *W. Manchot* 2 2445.
- C_3H_3OBr α -Brom-acrolein, Darst., Eig., Anal., Addit. von Br *O. Piloty, A. Stock* 2 1385.
- $C_3H_3OBr_3$ α, α, β -Tribrom-propionaldehyd, Darst., Eig., Anal. Hydrat, Unterscheid. vom Tribrom-propionaldehyd von *Niemilowicz O. Piloty, A. Stock* 2 1386.
- Tribrom-propionaldehyd (von *Niemilowicz*), Ist wahrscheinl. β, β, α — *O. Piloty, A. Stock* 2 1387.
- $C_3H_3O_2N$ Cyan-acigsäure, Condensation mit Citral *F. Tiemann* 3 3329. — Aethyl-ester, Ueberf. in α, γ -Dicyanglutaconsäureester u. Pyridin-Derivate *G. Errera* 1 1241.
- $C_3H_3O_3N_3$ Cyanursäure, Verh. d. — u. ihrer Methyl-ester gg. Alkali *E. Fischer* 3 3273.
- Oxy-triazolcarbonsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Oxytriazol *W. Manchot* 2 2445.
- $C_3H_3O_3N_5$ Diazotriazolecarbonsäure s. $C_3HO_2N_5$.
- $C_3H_3O_4Cl$ Chlormalonsäure. — Diäthylester, Condensat. mit Phenylhydrazin *A. Michaelis, H. Roehmer* 3 3007.
- $C_3H_3O_4J$ Jodmalonsäure, Bild., Eig., Anal. d. Methylanilids *D. Vorländer, P. Herrmann* 2 1827.
- $C_3H_3OBr_2$ Acroleindibromid, Ueberf. in d. Dimethyl- u. Diäthyl-Acetal d. Dibrompropionaldehyds *L. Claisen* 1 1015.
- C_3H_3OCl Chlor-aceton, Einw. auf d. K-Salze d. Nitro-2-chlor-5-phenols u. α -Nitro- β -naphthols *R. Stoermer, M. Franke* 1 758. — Oxim, Einw. von Alkalien, Phenyl- i -cyanat, NH_3 , Piperidin *G. Matthaiopoulos* 2 2396.
- β (?)-Chlorpropionaldehyd. — Diäthylacetal, Bild., Eig., Ueberf. in Acroleinacetal *A. Wohl* 2 1797.
- C_3H_3OBr Brom-aceton, Darst., Eig., Verb. mit Trimethylamin *W. Brendler, J. Tafel* 3 2683.
- $C_3H_3O_2N$ i -Nitroso-aceton, Einw. von Benzhydrazid *G. Finkus* 1 35.
- $C_3H_3O_2N_3$ Amino-hydantoin, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats u. d. Benzalverb. *W. Traube, E. Hoffa* 1 167.

- $C_3H_5O_2Cl$ α -Chlorpropionsäure. — Methylester, Verh. beim Aufbewahren *P. Walden* 2 1419.
- $C_3H_5O_2Br$ α -Brompropionsäure. — Aethylester, Einw. auf Thioharnstoffe *R. Andreasch* 1 137; Verkett. mit: Benzylanilin *C. A. Bischoff* 3 2672; Diphenylamin *ders.* 3 2678; Piperidin *ders.* 3 2841; Carbazol, Benzylanilin, Diphenylamin *ders.* 3 2848; Dimethylanilin *ders.* 3 3017; *o*-Toluidin, Tabelle üb. d. Verkett. mit aromat. Aminen *ders.* 3 3025. — Anilid. Bild. aus Acetanilid u. α -Brompropionsäurebromid, *Eig.*, *Anal. C. A. Bischoff* 3 2853; Bild. bei d. Einw. von α -Brompropionylbromid auf *symm.* Diphenylmethyldiamin, *Eig.*, *Anal. ders.* 3 3245. — Bromid, Verkett. mit: Benzylanilin *C. A. Bischoff* 3 2676; Diphenylamin *ders.* 3 2683; Piperidin *ders.* 3 2845; Carbazol, *p*-Aminoazobenzol, Acetanilid *ders.* 3 2848; Benzylanilin, *m*-Toluidin, *m*-Xylidin, *o*-, *m*- u. *p*-Nitranilin *ders.* 3 3236; Hydrazobenzol, Benzidin, *symm.* Diphenyl-Methyldiamin u. Aethyldiamin, *symm.* Di-*p*-tolyl-trimethyldiamin *ders.* 3 3242, 3248.
- $C_3H_5O_2J$ β -Jodpropionsäure. — Aethylester, Condensat. mit Benzoyl-essigester *F. Fichter, A. Bauer* 2 2001.
- $C_3H_5O_2N_3$ Diformyl-semicarbazid, Darst., *Eig.*, *Anal.*, Ueberf. in Oxy-3-triazol-1,2,4 *O. Widman, A. Cleve* 1 379.
- $C_3H_5O_2Cl_3$ Chloraldehydglykolat (Oxymethyläther d. Chloralhydrats), Bild., *Eig.*, *Anal. A. Pinner* 2 1930, 1934.
- $C_3H_5NS_2$ μ -Merkapto-thiazolin, Verh. gg. Salzsäure *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2837.
- $C_3H_5O_2N_2$ Nitro-urethan, Einw. von Diazomethan *J. L. Henke* 2 1395, 1397; spectrochem. Verh. u. Constitut. *J. W. Brühl* 2 1469.
- $C_3H_5O_2S$ α -Sulfopropionaldehyd, Reduct. zu γ -Oxy-propan- α -sulfosäure *W. Marckwald, H. Frahm* 2 1865.
- $C_3H_5N_2S$ Aethylen-*ps*-thioharnstoff, Einw. von N_2O_3 auf — in Benzol *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2833.
- C_3H_5ON Acetoxim s. C_3H_5O , Aceton, Oxim d. —
- $C_3H_5O_2N_3$ Amino-hydantoinensäure, Bild., *Eig.*, *Anal.* d. Aethylesters, Benzalverb. *W. Traube, E. Hoffa* 1 167.
Carbonamino-hydrasoessigsäure, Bild., *Eig.*, *Anal.* d. Aethylesters, Verh. gg. Benzaldehyd *W. Traube, E. Hoffa* 1 166.
- $C_3H_5O_2Hg_2$ Verb. $C_3H_7O_2Hg_2$, Bild. aus Aceton u. HgO bei Ggw. von $NaOH$, *Eig.* *K. A. Hofmann* 2 1909.
- $C_3H_5ON_2$ Diaminoaceton, Verh. gg. Formaldehyd *C. A. Bischoff* 3 3258.
symm. Dimethyl-harnstoff, Bild. aus Allocaffursäure, *Eig.*, *Anal. H. A. Torrey* 2 2161.
- $C_3H_5O_2S$ γ -Oxy-propan- α -sulfosäure (Propanol-1-sulfosäure-3), Bild., *Eig.*, *Anal.* d. K-Salzes, Constitut.,

- Ident. mit d. γ -Oxy-propan- β -sulfosäure von M. Müller
W. Marckwald, H. Frahne 2 1863.
- γ -Oxy-propan- β -sulfosäure (von M. Müller), Ist γ -
Oxy-propan- α -sulfosäure W. Marckwald, H. Frahne 2 1863.
- C₃H₇NOCl** γ -Chlorpropylamin, Bild. aus *p*-Toluolsulfotrimethylen-
imid W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Hülshoff 3 3266.
- C₃H₇ON** α -Methylamino-äthylalkohol (Oxäthyl-methylamin,
Aethanol-methylamin), Darst., Eig., Anal., Salze L.
Knorr, H. Matthes 1 1069.
- γ -Oxy-propylamin, Bild. aus *p*-Toluolsulfotrimethylen-
imid W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Hülshoff 3 3266.
- Trimethylamin-oxyd, Bild., Eig., Reduct. zu Trimethyl-
amin, Veras. zur Darst. aus Nitromethan u. Zinkmethyl A.
Hantzsch, W. Hilland 2 2058, 2064.
- C₃H₇NS** Aminopropyl- β -merkaptan, Bild., Eig., Anal. von
Salzen, Oxydat. S. Gabriel, E. Leupold 3 2338.
- C₃H₇O₂S** Trimethylsulfinhydroxyd. — Chlorid, HgCl₂-Doppel-
salze, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Aether D. Stroemholm 2
2284, 2295.
- C₃H₁₁O₂N** Trimethyl-oxy-ammoniumhydroxyd, Bild., Eig.,
Ueberf. in Trimethylaminoxid u. Trimethylamin. — Salze,
Bild., Eig., Anal. A. Hantzsch, W. Hilland 2 2058.
- C₃H₁₂ON₂** Trimethylazonium-hydroxyd (Amino-trimethyl-
ammoniumhydroxyd), Bild., Eig., Verh. bei d.
trocknen Destillat., Einw. von CH₃J C. Harries, T. Haga
1 58. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. dies. 1 58. —
Jodid, Bild. aus Hydrazin-Hydrat u. Diforonyl-hydrazin,
Eig., Anal., Ueberf. in d. Chlorid u. Hydroxyd, Verh. gg.
CH₃J dies. 1 57, 63.

3 IV

- C₃H₅O₂N₂S** Nitro-äthylen-*ps*-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. S.
Gabriel, E. Leupold 3 2834.
- C₃H₅O₇N₂Hg₂** Verb. C₃H₅O₇N₂Hg₂, Bild. aus Aceton, Eig. K. A. Hof-
mann 2 1909.
- C₃H₅ONBr** Nitroso-2-brom-2-propan, Darst. Eig., Anal., Mol-
Gew., Bild. von Acetoxim aus — O. Piloty 1 454.

C₄-Gruppe.

- C₄H₄O** Furfuran, Darst., Aufspalt. C. Harries 1 46; Bild. bei d.
Dest. von bernsteins. Ca. H. Metzner, D. Vorländer 2 1886.
- C₄H₄O₄** Fumarsäure, Bild. aus gewöhnl. u. aus Crassulaceen-Aepfel-
säure J. H. Abersson 2 1440.
- Maleinsäure, Bild. aus gewöhnl. u. aus Crassulaceen-
Aepfelsäure J. H. Abersson 2 1440.
- C₄H₄O₅** Oxalessigsäure, Bild., Eig. u. Anal. d. Methyl- u. Di-
methyl-Oxalessigsäurediäthylesters W. Wislicenus, Kiese-
wetter 1 194; — Aethylester, Einw. von Chloral R. Schiff

- 2 1306; Condensat. mit Benzalanilin *R. Schiff, L. Gigit* 2 1307.
- C₁H₆O** Crotonaldehyd, Einw. von Formimidoäther u. Alkohol *L. Claisen* 1 1015.
- C₁H₆O₂** Diacetyl, Bild. aus Acetaldehyd, Osazon *H. v. Pechmann* 2 2124.
- Methacrylsäure. — Aethylester, Bild. polymer. — bei d. Einw. von α -Brom- δ -buttersäureester auf Dimethylanilin *C. A. Bischoff* 3 3021.
- C₁H₆O₃** Acetessigsäure. — Aethylester (Acetessigester), Scheid. d. beiden desmotropen Formen mittels Benzalanilin, Constitut. *R. Schiff* 1 205; Eig. d. Enol- u. Keto- u. Misch-Form; FeCl₃-React. *ders.* 1 601; Condensat. mit Aldehyden bei Ggw. von NH₃ u. Aminen *E. Knoevenagel* 1 730, 733; Aldehydammoniak u. Benzyliden-bis-piperidin *ders.* 1 744, 747; *m*-Phenyl- u. *m*-Toluylen-Diamin *E. Besthorn, H. Bywanck* 1 796; Ueberf. in β -Diäthoxybuttersäureester *L. Claisen* 1 1012; Einw. von Essigsäureanhydrid *J. Thiele* 1 1249; Condensat. mit Acetaldehyd, Vereinig. d. Enol- u. Keto-Form mit Benzal- β -naphthylamin *R. Schiff* 2 1338; Anlager. an γ -Dihydro- α -naphthoesäureester *P. Rabe* 2 1897; Tautomerie d. —, Mol.-Refract. d. reinen, sowie d. mit etwas Na-Aethylat bezw. Piperidin versetzten —, Dichte, therm. Nachwirk. *K. Schaum* 2 1964; Einw. auf Dibrom-indon, α - u. β -Brom-carmin, Oxy-brom-indon *C. Liebermann* 2 2033; Ueberf. in *m*-Xylyl-acetessigester *H. Ryan* 2 2129; Einw. auf Hg(NO₃)₂ in salpeters. Lsg., Bild., Eig., Anal. d. Salzes C₆H₈O₃Hg *K. A. Hofmann* 2 2215; Anlager. von Cyan *W. Traube* 3 2938, 2942; Combinat. mit *i*-Diazoverbb. *C. Rütow* 3 3122; Verh. d. — u. seiner Methylderiv. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3275. — Neutrale u. bas.-Cu-Verb., Constitut., Darst., Eig., Anal., Umwandl. in einand. *W. Wislicenus* 3 3151.
- Essigsäureanhydrid, Einw. auf d. Anilide zweibas. Säuren *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 336; Einw. auf Benzochinon, α , β -Dibenzoylstyrol, α - u. β -Naphtochinon, Terephtalaldehyd, Acetessigester *J. Thiele* 1 1247; Darst. von Anhydriden aliphat. Dicarbonsäuren mittels — bei Ggw. von Soda *K. Auvers* 2 2112.
- Propionyl-ameisensäure, Bild. aus Methyl-phenyl-ketoparaconsäureäthylester *W. Wislicenus, Kieseletter* 1 196.
- C₁H₆O₄** Bornsteinsäure, Condensat. mit Phtalsäureanhydrid *S. Gabriel, E. Leupold* 1 1161; Bild.: aus gewöhnl. u. aus Crassulaceen-Aepfelsäure *J. H. Abersson* 2 1437; aus Methyl-pentamethylen, Eig., Anal. *O. Aschan* 2 1804; aus Aethantetracarbonsäuretetramethylanilid, Anal. *D. Vorländer, P. Herrmann* 2 1827; Destillat. d. Ca-Salzes *H. Metzner, D. Vorländer* 2 1885; Bild. aus Amino-valeralde-

- hyd (Piperidin-N-oxyl) bzw. δ -Oxyvaleriansäure, Eig., Anal. *E. Maass, R. Wolfenstein* 3 2691. — Diäthylester, Relat. Verseifungsgeschw. *Edv. Hjelt* 2 1845. — Dianilid (Succinanilid), Einw. von Essigsäureanhydrid. *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 337.
- C₁H₆O₅** Aepfelsäure, Racem. Umwundl. d. Ammoniumbimalates *J. H. van 't Hoff, H. M. Dawson* 1 528; Verh. von Estern d. Acetyl- u. *i*-Butyryl- beim Aufbewahren *P. Walden* 2 1419; Verh. bei d. Destillat., Unterscheid. von d. Crassulaceen-Aepfelsäure, Configurat. d. stereoisomeren Aepfelsäuren *J. H. Aberson* 2 1440.
- Aepfelsäure der Crassulaceen, Darst., Eig., Salze, Ester, Amid, Mol.-Gew., elektr. Leitfähigkeit. d. Na-Salzes, opt. Eig., Verh. bei d. Destillat., Einw. von H₂J, Constitut. *J. H. Aberson* 2 1432.
- C₁H₆O₆** Weinsäure, [α]_D u. [M]_D d. homolog. Ester *L. Tschügäeff* 1 366; Siedepunkterhöh. d. Wassers dch. *d*- u. *l*-weins. Cinchonin, Darst. d. Methylester u. Verseifungsgeschw. ders. mittels Nicotin *W. Marckwald, A. Chwoles* 1 786, 794. — Strychninsalze α -*d*- u. *l*-, Eig., Zus. ders. *A. Ladenburg, G. Doctor* 2 1970.
- r*-Weinsäure (Traubensäure). — Strychninsalz, Darst., Eig., Zus., Nachweis d. partiellen Racemie am — *A. Ladenburg, G. Doctor* 2 1970.
- C₁H₆O₈** Dioxyweinsäure, Einw. von Anilin *A. Reissert* 1 382.
- C₄H₈O** *i*-Butyraldehyd, Condensat. mit Acetessigeste *E. Knoevenagel* 1 736; Bild. aus α -Oxy-*i*-valeriansäure, Eig., Anal. d. Semicarbazons *A. Baeyer, H. v. Liebig* 2 2110; Condensat. mit Maloneste *E. Knoevenagel* 3 2589.
- β -Methoxy-propylen, Bild., Eig. *L. Claisen* 1 1021.
- Vinyl-äthyl-äther, Bild., Eig. *L. Claisen* 1 1021.
- C₁H₈O₂** Buttersäure, Bild. aus sog. Dibutyryl *A. Basse, H. Klinger* 1 1218. — Chlorid, Einw. von Na *dies.* 1 1217; Darst. mittels PCl₃, Ueberf. in d. Amid *O. Aschan* 2 2348.
- i*-Buttersäure, Bild. aus Dimethyl-oxalessigeste, Anal. d. Ag-Salzes *W. Wislicenus, Kiesewetter* 1 197; Bild. aus sog. Di-*i*-butyryl *A. Basse, H. Klinger* 1 1221. — Äthylester. Reinig. d. käuf. —, Sdp. *W. Wislicenus, Kiesewetter* 1 197 Anm. — Amid, Bild. aus Dimethyl-oxalessigeste *W. Wislicenus, Kiesewetter* 1 199; Darst. *O. Aschan* 2 2348. — Chlorid, Einw. von Na *A. Basse, H. Klinger* 1 1221; Darst. mittels PCl₃, Ueberf. in d. Amid *O. Aschan* 2 2348. — Methylester, Bild. aus Dimethylacetessigsäure-methylester, Eig., Anal. *M. Conrad, R. Gast* 2 1840.
- Essigeste s. C₂H₄O₂, Essigsäure, Äthylester d. —.
- C₁H₈O₃** Kohlensäure-monopropylester, Bild., Eig. *W. Hempel, J. Seidel* 3 3001.
- C₁H₈O₄** Tetroxan, Definit., Derivate *A. Pinner* 2 1930.

- C₄H₈S₂** Diäthylendisulfid, Sulfidverb., HgCl₂-Doppelsalz, Bild. *Eig., Anal. D. Strömholm 2 2290.*
- C₄H₁₀O** Aethyläther, D²³, Löslichk. in W., Vol. u. D. d. Gemisches, Löslichk. von W. in — *W. Herz 3 2671*; Bild. einer Verb. von — mit CO₂ u. H₂O *W. Hempel, J. Seidel 3 2999.* *tert.* Butylalkohol, Einw. von flüss. CO₂ *W. Hempel, J. Seidel 3 3001.*
- C₄H₁₀N₂** Piperazin, Techn. Darst. aus Dibenzolsulfopiperazin *W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Hülshoff 3 3261.*
- C₄H₁₀Zn** Zinkäthyl, Einw. auf Nitroäthan *A. Hantsch, W. Hilland 2 2060.*
- C₄H₁₁N** Diäthylamin, Einw. auf *o*-Xylylbromid u. *o*-Xylylenalkylammoniumbasen *M. Scholtz 1 419, 426*; Verwend. zur Darst. freier Basen *R. Breuer 2 2194, 2196* Anm.; Condensat. von Aldehyden mit Malonest. dch. — *E. Knoevenagel 3 2587*; Ueberf. von Alkyliden-acetessigestern in Alkyliden-bisacetessigestern dch. — *E. Knoevenagel, W. Faber 3 2773*; Einw. auf Amino-2-Phenyl-*i*-naphthophenazoniumsalze *F. Kehrman, A. Levy 3 3103.* — HgCl₂-Doppelsalz, *Eig., Anal., Verh. gg. Aether D. Strömholm 2 2292, 2303.*
- C₄H₁₂N₂** Tetramethyldiamin (Putrescin), Bild. aus Ornithin, *Eig., Anal. d. Dibenzoylverb. u. d. Pt-Salzes A. Ellinger 3 3184.*
- C₄N₂Hg₄** Aethan-cyantetramercabid, Bild., *Eig., Anal., Constitut. K. A. Hofmann 2 1908.*
- 4 III
- C₄H₂O₄N₂** Alloxan. — Phenylhydrazon, Darst. aus Barbitursäure, *Eig., Anal., Einw. von Soda, Reduct., o- u. p-Nitroprod. O. Kühling 2 1972.*
- C₄H₂O₄Cl** Chlorfumarsäure. — Diäthylester, Condensat. mit Aethylnitricarbonsäureester u. Carboxyglutarsäureester *W. Beckh 1 47*; Einw. auf Amidoxim *C. Wolf 2 2110.*
- C₄H₄O₂N₂** Barbitursäure, Ueberf. in Alloxanphenylhydrazon u. Nitroprodd. dess. *O. Kühling 2 1972.*
- C₄H₄O₂N₂** Alloxan, s. C₄H₂O₄N₂.
- C₄H₄O₂N₂** Uramil, Bild. aus Alloxan-phenylhydrazon u. Nitroprodd. dess., *Eig., Anal. O. Kühling 2 1973.*
- C₄H₄O₂N** Mesoxalsäure-methylamid, Bild. aus Allocasursäure *Eig.* — Phenylhydrazon, Bild., *Eig., Anal., Ueberf. in eine Verb. C₉H₁₁ON₂ H. A. Torrey 2 2161.*
- C₄H₄O₂Cl** *d*-Chlorbernsteinsäure. — Dimethyl- u. Di-*i*-propyl-Ester, Verb. beim Aufbewahren *P. Walden 2 1419.*
- C₄H₄O₂Br** *d*-Brombernsteinsäure, Autoracemisir. von Estern *d.* — *P. Walden 2 1417.*
- C₄H₄ON₂** Nitroso-*i*-buttersäurenitril, Bild., *Eig., Anal., Oxydat. zu Nitro-*i*-buttersäurenitril O. Piloty 2 1879.*
- C₄H₄O₂N₂** Nitro-*i*-buttersäurenitril, Bild., *Eig., Anal., Verseif. O. Piloty 2 1879.*

- C₄H₇O₂N** β -Amino-crotonsäure. — Aethylester, Ueberf. in Dihydropyridine u. Alkylden-acetessigester *E. Knoevenagel* 1 740; Condensat. mit: Alkylden-malonestern u. Malonestern *E. Knoevenagel, A. Fries* 1 762, 767; Benzal-acetylaceton *E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1027.
- C₄H₇O₂Cl** Butylchloralhydrat, Einw. auf Phenylhydrazin *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1413.
- C₄H₇O₂Br** α -Brombuttersäure. — Aethylester, Verkett. mit: Benzylanilin *C. A. Bischoff* 3 2673; Diphenylamin *ders.* 3 2679; Piperidin *ders.* 3 2842; Dimethylanilin *ders.* 3 3019; Aethylanilin bei 100°, Tabelle üb. d. Verkett. mit aromat. Aminen *ders.* 3 3026. — Anilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2854. — Bromid, Verkett. mit: Benzylanilin *C. A. Bischoff* 3 2676; Diphenylamin *ders.* 3 2682; Piperidin *ders.* 3 2846; Carbazol, *p*-Amino-azobenzol, Acetanilid *ders.* 3 2848; Benzylamin, *m*-Toluidin, *m*-Xylidin, *o*-, *m*- u. *p*-Nitranilin *ders.* 3 3236; Hydrazobenzol *ders.* 3 3243.
- α -Brom-*i*-buttersäure. — Aethylester, Verh. gg. Benzylanilin *C. A. Bischoff* 3 2673; Verkett. mit: Diphenylamin *ders.* 3 2679; Piperidin *ders.* 3 2842; Dimethylanilin *ders.* 3 3020; Aethylanilin bei 100° *ders.* 3 3026. — Anilid, Bild., Eig. *C. A. Bischoff* 3 2854; Bild. aus Hydrazobenzol u. α -Brom-*i*-butyrylbromid; Eig., Anal. *ders.* 3 3244. — Bromid, Verkett. mit: Benzylanilin *C. A. Bischoff* 3 2677; Diphenylamin *ders.* 3 2682; Piperidin *ders.* 3 2846; Carbazol, *p*-Amino-azobenzol, Acetanilid *ders.* 2848; Benzylamin, *m*-Toluidin, *m*-Xylidin, *o*-, *m*- u. *p*-Nitranilin *ders.* 3 3236; Hydrazobenzol, *symm.* Di- β -naphthyl-äthylendiamin, *symm.* Di-*p*-tolyl-trimethyldiamin *ders.* 3 3243, 3247.
- C₄H₇NS₂** β -Methyl- μ -merkapt-thiazolin, Verh. gg. Salzsäure *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2838.
- C₄H₅ON₂** Amidoxyl-*i*-buttersäurenitril, Oxydat. zu Nitroso-*i*-buttersäurenitril *O. Piloty* 2 1879.
- C₄H₅O₂N₄** Azaurolsäure, Bild. aus Aethylnitrolsäure, Constitut. *O. Graul, A. Hantzsch* 3 2857, 2874.
- C₄H₅O₂N₂** Nitroso-methylurethan, Verh. gg. Alkalien u. Amine *H. v. Pechmann* 3 2641.
- C₄H₅O₁N₂** Nitro-methylurethan, Bild. aus Nitro-urethan, Ueberf. in Methylnitramid *J. L. Heinke* 2 1395, 1397.
- C₄H₅N₂S** Propylen-*ps*-thioharustoff, Einw. von N₂O₃ auf — in Benzol *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2835.
- C₄H₅O₃N** Nitroso-*i*-butylglykol. — Diacetylverb., Bild., Eig., Anal. *O. Piloty, O. Ruff* 1 225.
- C₄H₅O₁N** Nitro-*i*-butylglykol (Nitrobutandiol). — Diacetylverb., Bild., Eig., Anal., Reduct. *O. Piloty, O. Ruff* 1 224. Nitroso-*i*-butylglycerin (Methylol-2-nitroso-2-pro-

- pandiol-1,3). — Triacetylverb., Bild., Eig., Anal. *O. Piloty, O. Ruff* 1 223; Mol.-Gew. *O. Piloty* 1 456.
- $C_4H_9O_2N$ tert. Nitro-*i*-butylglycerin (Methylol-2-nitro-2-propandiol-1,3). — Triacetylverb., Bild., Eig., Anal., Reduct. *O. Piloty, O. Ruff* 1 221.
- $C_4H_{10}ON_2$ Glycinimidoäthyläther. — Dichlorhydrat, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Diazoessigester *Th. Curtius* 2 2490.
- $C_4H_{10}O_2S$ Diäthylsulfid, Constitut., Umwandl. in äthylsulfons. K. A. *Rosenheim, O. Liebknecht* 1 406.
- Dimethyl-thetinhydroxyd. — Chlorid, $HgCl_2$ -Doppelsalze, Bild., Eig., Anal. *D. Strömholm* 2 2289.
- $C_4H_{11}ON$ Oxäthyl-äthylamin (Äthanol-äthylamin), Darst., Eig., Anal., Salze *L. Knorr, W. Schmidt* 1 1073.
- $C_4H_{11}O_2N$ Di-oxäthylamin (Diäthanol-amin), Eig., Vergleich mit Diäthanol-Methyl- u. -Äthyl-Amin *L. Knorr, W. Schmidt* 1 1077.
- $C_4H_{11}O_3P$ Diäthylphosphinsäure. — Äthylester, Bild. bei d. Oxydat. von Triäthylphosphin *C. Engler, J. Weissbach* 3 3057.
- $C_4H_{11}O_4N$ tert. *i*-Butyl- β -hydroxylamin (Methylol-2-hydroxylamino-2-propandiol-1,3). — Triacetylverb., Bild., Eig., Anal. d. Oxalats, Oxydat. zum Nitroso-Triacetyl-*i*-butylglycerin *O. Piloty, O. Ruff* 1 222.
- $C_4H_{12}OS$ Dimethyl-äthyl-sulfhydroxyd. — Chlorid, $HgCl_2$ -Doppelsalze, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Äther *D. Strömholm* 2 2285, 2295.
- $C_4H_{12}N_2S_2$ Diamino-äthyl-disulfid, Bild. aus Amino-äthylmercaptan Dibenzoyleverb. *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2837.
- $C_4H_{13}ON$ Tetramethylammoniumhydroxyd. — Bromid, Bild. aus Trimethyl-acetonyl-ammoniumbromid, Eig., Anal. *W. Brendler, J. Tafel* 3 2684. — Hyperchromat, Bild., Eig., Anal. *O. F. Wiede* 3 3140. — Jodid, Bild. aus Trimethylazonium-jodid, Anal. *C. Harries, T. Haga* 1 59.

4 IV

- $C_4H_7ON_3S$ Methyl-amino-thiohydantoin, Bild., Eig. *W. Traube, E. Hoffa* 1 169.
- $C_4H_7O_2N_3S$ Nitro-propylen-*ps*-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2836.
- $C_4H_9O_3N_4P$ Hydurinphosphorsäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Constitut., Verh. gg. Alkalien u. Oxydationsmittel, Einw. von $NaNO_2$ u. HCl *E. Fischer* 3 2547.

C₅-Gruppe.

- C_5H_{12} *i*-Pentan, Vork., Eig., Verh. gg. Chlorsulfonsäure *O. Aschan* 2 1803.

5 II

- $C_5H_4O_2$ Furfurol, Condensat. mit Brenztraubensäure u. Phenylessigsäure, Ueberf. in Furfuralacrolein *H. Röhrer* 1 281; Condensat. mit Acetessigester *E. Knoevenagel* 1 734; Acetaliar.

- l. Claisen* 1 1015; Bild. aus Chagual-Gummi *E. Winterstein* 2 1571; Condensat. mit Malonester *E. Knoevenagel* 3 2595; Condensat. mit Malonsäure, Ueberf. in Furfuralanilin *ders.* 3 2613.
- $C_5H_5O_2$ Citraconsäureanhydrid, Darst., Einw. von alkoh. NH_3 *A. Piutti* 2 2039.
- $C_5H_5O_2$ Acensäure, Constitut., Reduct. zu Paraconsäure *H. Reitter* 3 2722.
- C_5H_5N Purin, Darst., Eig., Anal., Salze u. Anal. *ders.*, Verb. gg. Br u. Oxydationsmittel *E. Fischer* 3 2564.
- C_5H_5N Pyridin, Einw. auf *o*-Xylylenbromid *M. Scholtz* 1 420, 429; 2 1709; über d. — Formel von Riedel vgl. *E. Knoevenagel* 1 746; Verb. mit Chrysatropasäure, Eig., Anal. *ders.* *H. Kunz-Krause* 1 1192; Condensat. von Furfural u. Malonester *deh.* — *E. Knoevenagel* 3 2595.
- $C_5H_5N_3$ Amino-6-purin (Adenin), Bild. aus Amino-6-oxy-8-chlor-2-purin, Eig., Anal., Sulfat *E. Fischer* 1 105; Verb. d. — u. seiner Methylderiv. gg. Alkali *ders.* 3 3271.
- C_5H_5O α -Methyl-furfuran (Sylvan), Isolir. aus Buchentheerkreosot, Eig., Anal., Aufspalt. zum Lävulinalehyd *C. Harries* 1 37.
- $C_5H_5O_3$ Tetrinsäure, Constitut. — Methylester, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad, R. Gast* 3 2726, 2731.
- $C_5H_5O_4$ Acetylbrenztraubensäure (Acetonoxalsäure). — Acetylmethylester, Einw. von Chloral *R. Schiff* 2 1305; Einw. von Benzalanilin *R. Schiff, L. Gigli* 2 1307.
- Aethyliden-malonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig. *E. Knoevenagel* 3 2588.
- Citraconsäure. — Anhydrid, Bild. aus Paraconsäure *H. Reitter* 3 2725.
- Glutaconsäure. — Diäthylester, Methylin. *F. Henrich* 2 2103.
- Paraconsäure (Butyrolacton- β -carbonsäure), Kristallwassergehalt d. Ca-Salze d. — u. ihrer Homologen *Th. Salzer* 1 505; Bild. aus Acensäure, Eig., Anal. d. Ag-Salzes, Ueberf. in Itaconsäure u. Citraconsäureanhydrid *H. Reitter* 3 2723.
- $C_5H_5O_6$ Acetondicarbonsäure, Ueberf. in Tetrahydro- γ -pyrondervative *P. Petrenko-Kritschenko* 2 1508; Verb. gg. alkoh. Salzsäure, Ueberf. in Orcinricarbonsäureester *H. v. Pechmann, L. Wolmann* 2 2014. — Diäthylester. Einw. auf *m*-Pheylendiamin u. Anilin *E. Besthorn, H. Byzant* 1 803; tautomere Formen, Einw. von Benzalanilin, Condensat. mit Benzaldehyd *R. Schiff* 2 1390; Condensation mit Orthoameisensäureester *G. Errera* 2 1682; Darst., Einw. von Na *H. v. Pechmann, L. Wolman* 2 2014.
- Methyl-oxallessigsäure (Oxalpropionsäure). — Di-

- äthylester, Einw. von NH_3 u. Benzaldehyd *W. Wislicenus, Kieselwetter* 1 194.
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$** Aethenyltricarbonsäure. — Triäthylester, Condensat. mit Chlorformarester *W. Beckh* 1 47.
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$** β -Amino-pyridin, Bild. aus β -Pyridyl-urethan u. Di- β -pyridyl-harnstoff, Eig., Anal. von Salzen *Th. Curtius, E. Mohr* 2 2494; Diazotir., Ueberf. in Pyridin- β -azo-resorcin, β -Diazamino-pyridin u. β -Pyridyl-hydrazin *E. Mohr* 2 2495.
- $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$** α -Methyl-pyrrol, Bild. aus Lävulindehyd *C. Harries* 1 44.
- $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3$** β -Pyridyl-hydrazin, Bild., Eig., Anal. d. Benzalverb. *E. Mohr* 2 2496.
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$** Ketopentamethylen (cyclo-Pentanon), Ueberf. in Pentanonsulfonal *O. Wallach, W. Borsche* 1 338; Vork. im Holzöl, Bild. bei d. Dest. d. Bernstein. Ca, Dibenzalverb. *H. Metzner, D. Vortländer* 2 1885.
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$** Acetylaceton, Tautom. Formen, Condensat. mit Benzalanilin *R. Schiff* 2 1392; Einw. von Cyan *W. Traube* 3 2938, 2944. — Dioxim, Reduct. d. — zu 2 isom. Diamino-2,4-pentanon *C. Harries, T. Haga* 1 550.
- gem*-Dimethylacrylsäure. — Äthylester, Bild. aus α -Brom-*i*-valeriansäureester u. Dimethylanilin *C. A. Bischoff* 3 3023.
- Dimethyl-brenztraubenaldehyd (Methyl-butanon), Bild. aus d. Lacton d. α -Dimethyl- γ -dioxy-acetessigsäure, Eig. *M. Conrad, R. Gast* 3 2729.
- Lävulindehyd (Pentanonal), Bild., Eig., Anal., Acetale, Oxydat. zu Lävulinsäure, Verh. gg. NH_3 , Phenylhydrazin; Dioxim, Semicarbazon, NaHSO_3 -Verb. *C. Harries* 1 43.
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$** Aethoxyacrylsäure von Otto u. Merz, Constitut. *L. Claisen* 1 1020.
- α -Aethoxyacrylsäure, Bild., Eig. — Äthylester, Bild., Eig., Verseif. *L. Claisen* 1 1020.
- Lävulinsäure, Bild. aus Lävulindehyd, Anal. d. Ag-Salzes *C. Harries* 1 44; Bild. aus Oxallävulinsäure *W. Wislicenus, K. Goldstein, M. Münzesheimer* 1 625.
- Methylacetessigsäure. — Äthylester, Einw. auf α -Cyanbenzylchlorid *W. Landsberger* 3 2886.
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$** Äthyl-malonsäure. — Diäthylester, Bild. aus Äthylloxallessigester *W. Wislicenus, Kieselwetter* 1 194.
- Brenzweinsäure. — *d*-, *l*- u. *inact*-Chininsalz d. —, Bild., Eig. *A. Ladenburg* 1 525; Löslichk. *A. Ladenburg, W. Herz* 1 937.
- Dimethyl-malonsäure, Bild. aus Tetrahydroeucarvon, Trenn. von *gem*-Dimethylbernsteinsäure, Ca-Salz *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2075.
- Glutarsäure, Bild. aus Methyl-pentamethylen *O. Aschan* 2 1805. — Diäthylester, Relat. Verseifungsgeschw. *Edv. Hjelt* 2 1846.

- C₅H₉O₃** Aethoxy-malonsäure, Bild. aus Aethoxy-oxalessigester, Fig., Anal., Salze *W. Wislicenus, M. Münzesheimer* 1 552. — Aethyl-ester, Bild., Fig., Anal., Verh. d. d. geg. Phenylhydrazin, Anilin, CH₃J *dis.* 1 552. — Dianilid, Bild., Fig., Anal. *dis.* 1 554.
- Itamalsäure, Bild. aus Paraconsäure, Anal. d. Ca-Salzes *H. Reiter* 3 2724.
- α -Methyl-äpfelsäure (Citramalsäure; Methyl-2-butanol-2-disäure), Bild. aus Methylasparaginsäure, Darst. aus Chlor-citramalsäure, Fig., Anal., krystallograph. Untersuch. (E. Scacchi), *Constitut. A. Putti* 2 2046.
- β -Methyl-äpfelsäure (Methyl-3-butanol-2-disäure), Fig., krystallograph. Untersuch. (E. Scacchi) *A. Putti* 2 2048.
- C₅H₉N** α -Methyl-pyrrolin, Bild., Fig., Anal., Salze *R. Hielscher* 1 277.
- C₅H₁₀O** β -Aethoxy-propylen, Bild., Fig. *L. Claisen* 1 1021.
- Aethyl-Allyl-Aether, Bild. aus Aethyl- γ -Brompropyl-Aether, Ueberf. in Allylbromid u. Propylen *A. Wolkoff, B. N. Menschutkin* 3 3072.
- Methyl-*i*-Propyl-Keton. — Phenylhydrazon, Bild., Fig., Ueberf. in $\beta\beta$ -Trimethyl-indolenin *G. Plancher* 2 1496.
- i*-Valeraldehyd, Condensat.: mit Acetessigester *E. Knoevenagel* 1 737; mit Malonester *ders.* 3 2590.
- C₅H₁₀O₂** Methyl-äthyl-essigsäure (act. Valeriansäure), [α] u. [M] d. homolog. Ester *L. Tschügaff* 1 366; Verh. d. inact. — bei d. Neutralisat. mit Brucin *W. Marckwald, A. Chwoles* 1 789; Löslichk. d. Ag-Salzes d. *l.* u. *r.* — *F. W. Küster* 2 1848.
- i*-Valeriansäure, Bild. aus sog. Divaleryl, Fig. *A. Basse, H. Klünger* 1 1223. — Amid, Darst., Fig., Anal. *O. Aschan* 2 2348. — Chlorid, Einw. von Na *A. Basse, H. Klünger* 1 1222; Darst. mittels PCl₃ *O. Aschan* 2 2348.
- C₅H₁₀O₃** Kohlensäure-*tert.*-butylester, Bild., Fig. *W. Hempel, J. Seidel* 3 3001.
- α -Oxy-*i*-valeriansäure, Uebf. in *i*-Butyraldehyd *A. Baeyer, H. v. Liebig* 2 2110.
- δ -Oxy-valeriansäure, Bild. aus Amino-valeraldehyd (Piperidin-N-oxyd), Fig., Ueberf. in Bernsteinsäure *E. Maass, R. Wolfenstein* 3 2691.
- C₅H₁₀O₅** *d*-Arabinose, Nitrir. *W. Will, F. Lenze* 1 72; Bild. aus *d*-Gluconsäure *O. Ruff* 2 1573. — Oxim, Bild., Fig., Anal., Verh. gg. Phenylhydrazin u. *p*-Bromphenylhydrazin *ders.* 2 1576.
- l*-Arabinose, Verh. gg. Hofopresssaft *E. Buchner, R. Rapp* 1 1091. — Oxim, Fig. *O. Ruff* 2 1576.
- Xylose, Nitrir. *W. Will, F. Lenze* 1 73; Bild. aus Chagual-Gummi *E. Winterstein* 2 1572.

C₅H₁₁N

Basen C₅H₁₁N, Bild. von zwei isom. — aus Nitroso-piperidin, Constitut., Eig., Einw. von Benzolsulfchlorid u. Brom *F. B. Ahrens* 2 2273.

α -Methyl-pyrrolidin, Darst., Eig., Salze, Methylir., Bild. aus N-Methyl-piperidin-Jodmethylat *G. Fenner, J. Tafel* 1 906.

Piperidin, Einw. auf α -Xylylenbromid u. Xylylenalkylammoniumbasen *M. Scholtz* 1 418, 424: Verwend. als kessierend. Agens *R. Schiff* 1 602: Einw. auf Phosphenylchlorid, Phosphenyloxchlorid u. Homologe, Rückbild. aus d. erhalt. N-Phosphinen *A. Michaelis, G. Schlüter* 1 1041, 1045: Affinitätsconstante, elektr. Leitfähigkeit in alkal. Lsg. *W. B. Davidson, A. Hantsch* 2 1633, 1645; Bild. bei d. elektrolyt. Oxydat. d. Nitroso—, Eig., Anal. d. Au- u. Pt-Salzes *F. B. Ahrens* 2 2275; Einw. von Na auf —, Nitroso- u. Benzoyl— *ders.* 2 2278: Condensat. mit Formalddehyd, Verwend. zur Condensat. von Aldehyden mit Malonester *E. Knoevenagel* 3 2586 Anm.; Einw. von H₂O₂ *W. Wernick, R. Wolfenstein* 2 1561; Constitut. d. Einw.-prod. von H₂O₂ *E. Maass, R. Wolfenstein* 3 2687; Verkett. mit α -Bromfettsäure-Estern u. -Bromiden *C. A. Bischoff* 3 2839, 2845. — Au-Salz, (C₅N₁₁N.HCl)₂. AuCl₃, Bild., Eig., Anal. *G. Fenner, J. Tafel* 1 908, 914. — Bromhydrat, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3143. — Hyperchromat, Bild., Eig., Anal. *O. F. Wiede* 3 3143.

C₅H₁₂O

Amylalkohol, [α]_D u. [M]_D d. homolog. Ester u. Aether d. act. — *L. Tschüggaeff* 1 365, 366; opt. Verh. d. l- u. d. Amylester aromat. Säuren *ders.* 2 1779; Prüf. d. l— auf Associat., opt. Verh. bei versch. Tempp. *ders.* 2 2453; D²⁰, Löslichk. in W., Vol. u. D. d. Gemisches, Löslichk. von W. in — *W. Herz* 3 2671; Einw. von flüss. CO₂ *W. Hempel, J. Seidel* 3 3001.

C₅H₁₂O₂

Aceton-dimethylacetal, Darst. *L. Claisen* 1 1012; Ueberf. in β -Methoxypropylen *ders.* 1 1021.

C₅H₁₃N

α -Pentylamin, Umsetzungsgeschw. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 2 1423.

$\alpha\alpha$ -Pentylamin, Umsetzungsgeschw. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 2 1424.

$\alpha\beta$ -Pentylamin, Umsetzungsgeschw. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 2 1423.

$\beta\beta$ -Pentylamin, Umsetzungsgeschw. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 2 1426.

C₅H₁₄N₂

Diamino-2.4-pentane, Bild. von 2 stereoisom. — aus Acetylaceton-dioxim, Eig., Salze, Acetyl- u. Benzoyl-Prodd. *C. Harries, T. Haga* 1 550.

5 III

C₅H₄N₄Cl₃

Trichlor-2.6.8-purin, Einw. von KSH *E. Fischer* 1 431; Verh. gg. HJ + PH₃J, Ueberf. in Hydurinphosphorsäure

- ders.* 3 2516; Ueberf. in Dijod-2,6-purin *ders.* 3 2561; Verh. d. — u. seiner Methylderiv. gg. Alkali u. KHS *ders.* 3 3271, 3276.
- $C_5H_2O_3Cl_4$ Tetrachlordimethen-trioxin, Bild., Fig., Anal. *A. Pinner* 2 1935.
- $C_5H_2N_4J_2$ Dijod-2,6-purin, Darst., Fig., Anal., Salze, Ueberf. in Xanthin u. Purin *E. Fischer* 3 2561.
- $C_5H_3O_3Cl_3$ Dichlormethylen-trichlormethyl-trioxin (od. Pentachlordimethyl-trioxin?), Bild., Fig., Anal. *A. Pinner* 2 1936.
- $C_5H_4ON_4$ Oxy-6-purin (Hypoxanthin), Vork. u. Verh. in frischem u. in verdautem Hefepresssaft *L. Geret, M. Hahn* 2 2338; Verh. d. — u. seiner Methylderiv. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3269.
- $C_5H_4O_2N_4$ Dioxy-2,6-purin (Xanthin), Z. Bild. d. — u. Methylxanthins aus HCN *A. Gautier* 1 449; Bild. aus Dijod-2,6-purin, Nachweis kleiner Mengen — *E. Fischer* 3 2562; Verh. d. — u. seiner Alkylderiv. gg. Alkali *ders.* 3 3269.
- $C_5H_4O_3N_4$ Trioxy-2,6,8-purin (Harnsäure), Verseif. d. — u. ihrer Alkylderiv. dch. Alkalien *E. Fischer* 3 3267.
- $C_5H_4O_3Cl_3$ Hexachlordimethyl-trioxin, Bild., Fig., Anal., Mol.-Gew., Constitut., Reduct., Einw. von alkoh. KOH u. NH_3 *A. Pinner* 2 1927, 1934.
- $C_5H_4O_4N_2$ Cyan-imino-methyl-malonsäure. — Diäthylester, Bild., Fig., Anal. *W. Traube* 3 2946.
- C_5H_4NCl α -Chlor-pyridin, Darst. aus N-Methyl- α -pyridin, Fig., Anal. von Salzen *O. Fischer* 1 611.
- $C_5H_4N_4S_2$ Trithio-purin, Bild., Fig., Anal. *E. Fischer* 1 443.
- C_5H_5ON γ -Pyridon, Bild. aus Pyridon-4-dicarbonsäure-3,5, Fig., Chlorhydrat *G. Errera* 2 1692.
- $C_5H_5ON_5$ Amino-2-oxy-6-purin (Guanin), Verh. d. — u. seiner Methylderiv. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3270.
- $C_5H_5O_2N$ Dioxy-2,4-pyridin, Bild., Fig., Anal., krystallograph. Untersuch. (La Valle), Einw. von Br; Diäthyläther, Dibenzoylverb. *G. Errera* 2 1687.
- Dioxy-2,6-pyridin, Bild. aus Dioxy-2,6-pyridincarbon-säureester-3, Fig., Anal., Chlorhydrat *G. Errera* 1 1246.
- $C_5H_5O_2N_5$ Amino-2-dioxy-6,8-purin, Verh. gg. $POCl_3 + PCl_5$, Ueberf. in Amino-2-oxy-8-chlor-6-purin u. Rückbild. aus letzt. *E. Fischer* 3 2619.
- $C_5H_5O_3N$ α -Cyan-acetessigsäure. — Aethylester, Bild. aus α -Acetyl- β -cyan- β -imido-propionester, Fig. *W. Traube* 3 2939, 2942.
- $C_5H_5O_3Cl_5$ Pentachlordimethyl-trioxin s. $C_5H_5O_3Cl_5$, Dichlormethyltrichlormethyl-trioxin.
- $C_5H_6O_2N_2$ Amino-citraconsäureimid, Bild., Fig., Anal. *W. Wislicenus, Kieselwetter* 1 194.
- $C_5H_6O_3N_2$ Aethyl-parabansäure, Bild., Fig. *R. Andreasch* 1 138.

- C₅H₆O₂Cl** *synm.* Tetrachlordimethyl-trioxin, Bild., Eig., Anal. *A. Pinner* 2 1935.
- C₅H₆O₂Cl** Dichloral-methylonglykolat, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. conc. Schwefelsäure u. alkoh. KOH *A. Pinner* 2 1936.
- C₅H₆O₂N₂** Xyloseanhydrid-dinitrat, Bild., Eig., Anal. *W. Will, F. Lenze* 1 73.
- C₅H₆O₁₃N₄** Arabinose-tetranitrat, Bild., Eig., Anal. *W. Will, F. Lenze* 1 72.
- C₅H₇O₂N** Amino-citraconsäure, Bild., Eig., Anal. d. Imids *W. Wislicenus, Kieseewetter* 1 194.
- C₅H₇O₂Cl** Chlor-citramalsäure, Darst., Eig., Ueberf. in Citramalsäure, Verh. gg. Alkohol u. Salzsäure *A. Piutti* 2 2050.
- C₅H₇N₄Cl** Verb. C₅H₇N₄Cl, Bild. aus Methyl-7-chlor-2-purin, Eig., Anal. *E. Fischer* 3 2558.
- C₅H₈ON** Amino-acetylaceton, Condensat. mit Benzal-acetylaceton, Benzal-Acetessigeste, Äthyliden-acetylaceton *E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1026.
- C₅H₉OBr** Methyl-γ-Brom-propyl-Keton, Eig., Ueberf. in α-Methyl- u. N-α-Dimethyl-Pyrrolin *R. Hiebscher* 1 277.
- C₅H₉O₂Br** α-Brom-*i*-valeriansäure. — Äthylester, Einw. auf Piperidin *C. A. Bischoff* 3 2843; Verh. gg. Benzylanilin *ders.* 3 2673; Verkett. mit: Diphenylamin *ders.* 3 2679; Dimethylanilin *ders.* 3 3022; *m*-Toluidin, Äthylanilin, Allgem. üb. Verkett. von — mit arom. Basen *ders.* 3 3026, 3029. — Amid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3236. — Anilid, Bild., Eig. *C. A. Bischoff* 3 2854. — Bromid, Verkett.: mit Benzylanilin *C. A. Bischoff* 3 2677; mit Diphenylamin *ders.* 3 2682; Einw. auf: Piperidin *ders.* 3 2847; Carbazol, *p*-Amino-azobenzol, Acetanilid *ders.* 3 2848; NH₃, Benzylamin, *o*-, *m*- u. *p*-Toluidin, *m*-Xylidin, α- u. β-Naphtylamin, *o*-, *m*- u. *p*-Nitranilin *ders.* 3 3236; Hydrazobenzol, *synm.* Diphenyl-, *o*- u. *p*-Tolyl-, α- u. β-Naphtyl-Äthylendiamin *ders.* 3 3243.
- C₅H₉O₂N** Methyl-asparaginsäure (Glutaminsäure), Darst., Eig., Anal., Cu-salz, krystallograph. Untersuch. (E. Scacchi), Ueberf. in α-Methyl-äpfelsäure, Constitut. *A. Piutti* 2 2044; Vork. im Hefepresssaft *A. Wróblewski* 3 3223. — Amid (Methyl-asparagin, Glutamin), Darst., Eig., Anal., Cu-Salz, krystallograph. Untersuch. (E. Scacchi), Ueberf. in Methylasparaginsäure, Constitut., Verh. gg. alkal. Bromleg. *A. Piutti* 2 2039.
- Methyl-asparaginsäure (von Körner u. Menozzi), Bezeichn. als Methylamino-bernsteinsäure *A. Piutti* 2 2044 Anm. — Amid (Methylasparagin von Körner u. Menozzi), Bezeichn. als Methylamino-bernsteinsäure-amid *A. Piutti* 2 2044 Anm.
- C₅H₁₀ON₂** Nitroso-piperidin, Elektrolyt. Oxydat. (Forts.) *F. B. Ahrens* 2 2272; Einw. von Na *ders.* 2 2279.

- $C_5H_{10}O_2N_2$ Acetylaceton-dioxim, Reduct. zu 2 isom. Diamino-2,4-pentanon *C. Harries, T. Hays* 1 550.
 Ävalinaldehyd-Dioxim, Bild., Eig., Anal. *C. Harries* 1 45.
- $C_5H_{10}O_2Br_2$ α, β -Dibrompropionaldehyd-dimethylacetal, Darst., Eig., Anal. *L. Claisen* 1 1015.
- $C_5H_{10}O_2N_2$ Nitrosoäthylurethan, Spectrochem. Verh., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1361; Bild., Eig., Einw. von alkoh. KOH u. Benzylamin *H. v. Pechmann* 3 2643.
 Methylasparagin, s. $C_5H_9O_4N$, Methylasparaginsäure. Amid d. —.
- $C_5H_{11}ON$ δ -Amino-valeraldehyd (Piperidin-N-Oxyd), Bild. aus N-Aethyl-piperidinoxid u. Piperidin, Eig., Anal., Benzoylverb., Constitut. *W. Wernick, R. Wolfenstein* 2 1560; Verh. gg. CS_2 u. N_2O_5 *E. Maass, R. Wolfenstein* 3 2689. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal., Verh. bei d. Oxydat. *des* 3 2687.
- $C_5H_{11}OBr$ Aethyl- γ -Brompropyl-Aether, Bild. aus Trimethylenbromid, Eig., Anal., Ueberf. in Propylen *A. Wolkoff, B. N. Menschutkin* 3 3070.
- $C_5H_{11}O_2N$ δ -Amino-valeriansäure, Bild. aus faulend. Löim, Au-Salze, Benzoylverb. *H. Salkowski* 1 776.
 Amino-valeriansäure, Bild. von 2 — bei d. elektrolyt. Oxydat. von Nitroso-piperidin, Eig., Anal. d. Pt-Salzes *F. B. Ahrens* 2 2274.
- $C_5H_{11}O_2N_2$ *i*-Butyryl-aemicarbazid, Bild., Eig., Anal. *O. Widman, A. Cleve* 1 331.
 Trimethyl-biuret, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer* 3 3273.
- $C_5H_{11}O_3N$ Nitropentandiol. — Diacetylverb. Bild., Eig., Anal. *O. Piloty, O. Ruff* 1 224.
- $C_5H_{11}O_3N$ *tert.* Nitropentandiol. — Diacetylverb., Bild., Eig., Anal., Reduct. *O. Piloty, O. Ruff* 1 224.
- $C_5H_{12}OS_2$ Methyl-diäthylendisulfid-sulfinhydroxyd. — Chlorid, $HgCl_2$ -Doppelsalze, Bild., Eig., Anal. *D. Strömholm* 2 2287.
- $C_5H_{12}O_2N_2$ α, δ -Diamino-valeriansäure (Ornithin), Bild. aus Arginin, Constitut., Ueberf. in Putrescin, Entsteh. bei d. Fäulniss von Eiweisskörpern, Fleisch u. Fibrin *A. Ellinger* 3 3183.
- $C_5H_{12}O_2S_2$ Methyl-oxydiäthylendisulfid-sulfinhydroxyd. — Chlorid, $HgCl_2$ -Doppelsalze, Bild., Eig., Anal. Verh. gg. Aether *D. Strömholm* 2 2287, 2301.
- $C_5H_{12}O_3S$ Methyl-äthyl-thetinhydroxyd. — Chlorid, $HgCl_2$ -Doppelsalz, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Aether *D. Strömholm* 2 2290, 2301.
- $C_5H_{13}O_2N$ Di-oxäthyl-methylamin (Diäthanol-methylamin), Darst., Eig., Anal., Salze *L. Knorr, H. Matthes* 1 1071.
- $C_5H_{14}OS$ Methyl-diäthyl-sulfinhydroxyd. — Chlorid, $HgCl_2$ -Doppelsalze, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Aether *D. Ström-*

- $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ *holm* 2 2285, 2296. — Cyanid, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Doppelsalz, Bild., Eig., Anal. *ders.* 2 2288.
 $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ Cholin, Vork. im Samen: von *Strophanthus hispidus*, Anal. d. Pt-Salzes *H. Thoms* 1 271; von *Strophanthus Kombé* *ders.* 1 404.

5 IV

- $\text{C}_5\text{H}_3\text{ON}_2\text{Cl}_2$ Oxy-8-dichlor-2,6-purin, Verh. d. — u. seiner Methyl-deriv. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3271.
 $\text{C}_5\text{H}_3\text{ON}_2\text{Cl}$ Oxy-6-chlor-2-purin, Verh. d. — u. seiner Methyl-deriv. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3272.
 $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2$ Dioxy-2,4-dibrom-pyridin, Bild., Eig., Anal. *G. Errera* 2 1688.
 $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ Dioxy-2,6-brom-8-purin (Brom-xanthin), Einw. von KSE *E. Fischer* 1 445; Darst. aus Xanthin, Ueberf. in Brom-caffein *ders.* 3 2563; Verh. gg. Alkali *ders.* 3 3272.
 $\text{C}_5\text{H}_3\text{ON}_2\text{Cl}$ Amino-2-oxy-8-chlor-6-purin, Bild. aus Amino-2-dioxy-6,8-purin u. Umwandl. in letzt., Eig., Anal., Ueberf. in Amino-2-oxy-8-jod-6-purin *E. Fischer* 3 2620.
 Amino-6-oxy-8-chlor-2-purin, Ueberf. in Adenin *E. Fischer* 1 105.
 $\text{C}_5\text{H}_3\text{ON}_2\text{J}$ Amino-2-oxy-8-jod-6-purin, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer* 3 2621.
 $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ Dioxy-2,6-thio-8-purin, Bild., Eig., Anal., Salze, Vergl. mit d. Urosulfinsäure von *Neucki* *E. Fischer* 1 445.
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ Aethyl-thioparabansäure, Bild., Eig., Ueberf. in Aethyl-parabansäure *R. Andreasch* 1 133.
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{ON}_2\text{S}$ N-Aethyl-thiohydantoin, Bild., Eig. *R. Andreasch* 1 137.

 C_6 -Gruppe.

- C_6H_6 Benzol, Gewinn. bei d. Destillationsckerei, Verwend. zur Carburat. d. Leuchtgases *H. Bunte* 1 6; Bild. bei d. Einw. von CHCl_3 , CHBr_3 , CHJ_3 auf Phenylhydrazin *H. Brunner*, *K. Eiermann* 2 1406; Ueberf. in Hexaäthylbenzol *P. Jannasch*, *A. Bartels* 2 1716; Ueberf. in Phenylquecksilberacetat *O. Dinroth* 2 2154; D²², Löslichk. in W., Vol. u. D. d. Gemisches, Löslichk. von W. in — *W. Herz* 3 2671.
 C_6H_{12} Methyl-pentamethylen, Vork. im kaukas. Petroleumäther, Eig., Verh. gg. Salpetersäure *O. Aschan* 2 1803.
 C_6H_{14} Di-s-propyl, Nachweis im Petroleumäther aus Baku, Eig., Verh. gg. Cl u. Chlorsulfonsäure *O. Aschan* 2 1801.
 C_6Cl_6 Hexachlorbenzol, Einw. auf Phenylhydrazin *H. Brunner*, *K. Eiermann* 2 1407.

6 II

- $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2$ Rhodizonsäure, Einw. auf o-Amino-diphenylamin *F. Kehrman*, *H. Durel* 2 2440.
 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$ Tribrom-1,3,5-benzol, Bild. aus Tribrom-1,3,5-phenylhydroxylamin *H. v. Pechmann*, *W. Schmitz* 1 562; Bild.

- aus Tribrom-2,4,6-benzoldiazoniumrhodanid *B. Hirsch* 1 1264.
- C₆H₄O₂** *o*-Benzochinon, Bild., Eig., Reduct. zu Brenzcatechin, Ueberf. in Chlorbrenzcatechin u. Dianilino-chinonanil *C. L. Jackson, W. Koch* 2 1458.
- p*-Benzochinon, Condensat. mit Acetaldehyd *H. Klinger, W. Kolbenbach* 1 1214; Ueberf. in Oxyhydrochinon-triacetat u. Chlorhydrochinon-diacetat *J. Thiele* 1 1247; Bild. aus d. Pb-Salz d. Hydrochinons u. Jod *C. L. Jackson, W. Koch* 2 1458; Bild. aus Anilin *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1524; Condensat. mit Benzhydrol *R. Möhlau* 2 2351; Bild., Eig., Anal. von Oxy-, Amino- u. Anilino-Derivaten *F. Kehrmann, G. Bahatryan* 2 2399; *F. Kehrmann, E. Gauhe* 2 2403. — Oxim., s. u. C₆H₄O₂N.
- C₆H₄O₄** Dioxy-2,5-chinon, Bild. aus Anilino-5-oxy-2-chinon u. Amino-2-anilino-5-chinon, Eig., NH₄-Salz *F. Kehrmann, G. Bahatryan* 2 2402.
- C₆H₄O₆** Tetraoxy-chinon, Ueberf. in Oxy-aposafranonderivate *F. Kehrmann, A. Duret* 2 2437.
- C₆H₄O₈** Aethantetracarbonsäure, Bild., Eig., Anal. d. Tetramethylanilids *D. Vorländer, P. Herrmann* 2 1827.
- C₆H₅J** Jodbenzol, Bild. bei Einw. von C₆H₅J₂Cl₂ auf Hg(C₂H₅)₂ od. C₂H₅HgCl *C. Willgerodt* 1 921.
- C₆H₆O** Phenol, Bild. aus Benzoldiazoniumhydrat *A. Hantzsch* 1 340, 341 Anm.; Bild. aus Nitroso-phenylhydroxylamin *E. Bamberger* 1 575, 581; Einw. von PSCl₃ auf wss.-alkal. — Lsgg. *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1096, 1100; Geschw. d. Esterificat. *N. Menschutkin* 2 1428; Vol. in wss. Lsg., FeCl₃-React. *I. Traube* 2 1569; Ueberf. in *p*-Oxybenzaldehyd *L. Gattermann, W. Berchemann* 2 1766; Nitrosir. *F. Henrich* 2 2105; Einw. von Hg-Salzen *O. Dimroth* 2 2154; Einw. auf Mandelsäurenitril *A. Bistrzycki, H. Simonis* 3 2812; *G. Cramer* 3 2813; Einw. von Hydrazin *L. Hoffmann* 3 2909. — Aethyläther s. C₈H₁₀O, Phenetol. — Methyläther s. C₇H₈O, Anisol.
- C₆H₆O₂** Brenzcatechin, Einw. von Dichloracetal, Ueberf. in Diäthyl-Phenylen-Orthoglyoxal *J. Hesse* 1 598; Ueberf. in *o*-Benzochinon u. Rückbild. daraus *C. L. Jackson, W. Koch* 2 1458; FeCl₃-React. in versch. Lösungsmitteln: Neutralisationswärme, Vol. in wss. Lsg. *I. Traube* 2 1569.
- Hydrochinon, Bild. von Chinon aus d. Pb-Salz d. — u. Jod *C. L. Jackson, W. Koch* 2 1458; Neutralisationswärme, Vol. in wss. Lsg. *I. Traube* 2 1569.
- Resorcin, Bild. aus Aethoxy-3-flavon *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 700; FeCl₃-React. in versch. Lösungsmitteln, Neutralisationswärme, Vol. in wss. Lsg. *I. Traube* 2 1569; Alkylir., Nitrosir. *F. Henrich* 2 2104; Condensat. mit Mandelsäure *H. Simonis* 3 2826.

- C₆H₃O₃** Oxy-hydrochinon. — Triacetat, Bild., Eig., Anal., *Versif. J. Thiele* 1 1247.
Pyrogallol, Condensat. mit Form- u. Acet-Aldehyd *L. Kuhl* 1 144.
- C₆H₃O₄** Isaconitsäure. — Triäthylester, Darst., Keto- u. Enol-Form, Eig., Anal. ders., Umwandl. in einand. *M. Gultzeit* 3 2753.
- C₆H₄N₂** Methyl-7-purin, Bild. aus Methyl-7-dichlor-2,6-purin, Darst. aus Methyl-7-jod-2-purin, Eig., Anal., Salze, Jodmethylat, Einw. von HNO₃ u. Br *E. Fischer* 3 2559.
Methyl-9-purin, Darst., Eig., Anal., Salze *E. Fischer* 3 2573.
- C₆H₃Cl₃** Benzohexachlorid, Bild. aus d. Verb. C₂H₁₃N₉Cl₉ *W. Hentschel* 1 246; Einw. auf Phenylhydrazin *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1407.
- C₆H₅S** Phenylmerkaptan, Einw. auf Vinylacetonamin u. Triacetonamin *H. Pauly* 3 3145.
- C₆H₅N** Anilin, Einw. auf Dioxyweinsäure *A. Reissert* 1 382; Einw. auf *o*-Xylylen-bromid *M. Scholtz* 1 414, 421, 628, 2 1708 Ann.; *A. Partheil, Th. Schumacher* 1 591; Condensat. mit Brenztraubensäure + Formaldehyd *O. Doebner, O. Kaltwasser* 1 689; Bild. bei d. Einw. von CCl₄, C₂Cl₆ u. Chloral auf Phenylhydrazin *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1407; Geschw. d. Umsetz. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 2 1425; Einw. auf Phenylhydroxylamin u. Bild. aus diesem *E. Bamberger, J. Lagull* 2 1502, 1504; Verb. gg. versch. Oxydationsmittel, Ueberf. in *p*-Aminophenol, Phenylhydroxylamin, Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Theoret. üb. d. Bild. von Chinon, Amidodiphenylamin, Phenylchinonimid, Azophenin, der Induline u. anderer Farbstoffe, Azobenzol, Azoxybenzol *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1522; Verwend. zur Condensat. von Malonsäure mit Aldehyden *E. Knoevenagel* 3 2596, 2602; D²², Löslichk. in W., Vol. u. D. d. Gemisches, Löslichk. von W. in — *W. Herz* 3 2671; Einw. auf Amino-2-Phenyl-*i*-naphthophenazoniumsalze *F. Kehrmann, A. Levy* 3 3103. — Acetylverb. (Acetanilid), Bild. aus Carbanilid u. Malonanilid *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 337; Darstell. mit Thioessigsäure, Eig., Anal. *B. Pawlowski* 1 661; Verkett. mit α -Bromfettsäurebromiden *C. A. Bischoff* 3 2853; Bild. bei d. Einw. von Thioessigsäure auf *synn.* Diphenyl-methylen-diamin u. von Methylenchlorid auf Acetanilidnatrium *ders.* 3 3245. — Benzolsulfins. Salz, Bild., Eig. *A. Hantzsch* 1 640. — Benzoylverb. s. C₇H₅O₂, Benzoësäure, Anilid d. — — Bromhydrat, Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2853. — Chlorhydrat, Schmp., Sdp. *F. Ullmann* 2 1699. — Oxalat, Bild. aus Hexachlordimethyltetroxan, Eig., Anal., Ueberf. in Oxanilid *A. Pinner* 2 1923. — Phenylsulfamins. Salz, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, K. Petow* 1 998.

- C₅H₇N₂** Methyl-7-amino-2-purin, Darst., Eig., Anal., Salze *E. Fischer* 3 2555.
Methyl-7-amino-6-purin (Methyl-7-adenin), Bild, aus Methyl-7-amino-6-dichlor-2,8-purin u. Methyl-7-amino-6-chlor-2-purin, Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-7-hypoxanthin *E. Fischer* 1 111, 117.
Methyl-9-amino-2(3)-purin, Darst., Eig., Anal., Salze *E. Fischer* 3 2570.
Methyl-9-amino-6-purin (Methyl-9-adenin), Bild, aus Methyl-9-amino-6-dichlor-2,8-purin, Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-9-hypoxanthin *E. Fischer* 1 109.
- C₅H₈O** Δ^1 -Cyclopenten-aldehyd-1, Darst., Eig., Anal. d. Semi-carbazons, Oxim, Phenylhydrazon, Ueberf. in Δ^1 -Cyclopentencarbonsäure-1 *A. Baeyer, H. v. Liebig* 2 2107.
- C₅H₈O₂** Δ^1 -Cyclopenten-carbonsäure-1, Bild, aus Δ^1 -Cyclopenten-aldehyd-1, Eig., Anal., Mol.-Gew., Salze *A. Baeyer, H. v. Liebig* 2 2108.
- C₅H₈O₃** Aethyliden-acetessigsäure. — Aethyl ester, Bild., Eig. *E. Knoevenagel* 1 735: Condensat. mit β -Aminocrotonsäure-ester, Bild, aus Acetessigester u. Aldehydammoniak *ders.* 1 744.
 α -Dimethyl- γ -oxy-acetessigsäure-lacton, Bild., Eig., Anal., Einw. von Br, Ueberf. in α -Dimethyl- γ -dioxy-essigsäurelacton, Anilidovorb., Oxim, Phenylhydrazon *M. Conrad, R. Gast* 3 2729.
- C₅H₈O₄** α -Dimethyl- γ -dioxy-acetessigsäurelacton, Bild., Eig. Spalt. *M. Conrad, R. Gast* 3 2729.
- C₅H₈O₅** Aethoxymethylen-malonsäure. — Diäthylester-Condensat. mit Cyan-essigester *G. Errera* 1 1243.
Aethyl-oxallessigsäure (Oxalbuttersäure). — Diäthylester, Umwandl. in Aethylmalonester u. Aethylaminomaleinsäureimid *W. Wislicenus, Kiesewetter* 1 194.
Dimethyl-oxallessigsäure (Oxal-*i*-buttersäure). — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. FeCl₃ u. bei d. Destillat., Einw. von NH₃, Anilin, Phenylhydrazin, Spalt. *W. Wislicenus, Kiesewetter* 1 197. — Phenylhydrazon d. Aethyl esters. Bild., Eig., Anal., Verh. beim Erhitzen *ders.* 1 199.
- C₅H₈O₆** Acetyl-äpfelsäure. — Dimethylester, Verh. beim Aufbewahren *P. Walden* 2 1419.
Aethoxy-oxallessigsäure. — Diäthylester, Ueberf. in Aethoxymalonsäure *W. Wislicenus, M. Münzesheimer* 1 552.
Carboxyglutarsäure. — Triäthylester, Darst., Condensat. mit Chlorfumarsäureester *W. Beckh* 1 50.
- C₆H₈O₇** Citronensäure, Darst. von Citraconsäureanhydrid aus — *A. Pictet* 2 2039.
- C₆H₈N₂** *m*-Phenylendiamin, Condensat. mit: Acetessigester u. Acetondicarbonsäureester *E. Besthorn, H. Bywanck* 1 796;

- Pikrylchlorid *G. F. Jaubert* 1 1181; Acetylacetessigester *H. Bywaack* 2 2145; Verwend. z. Unterscheid. von Ozon, salpotrig. Säure u. H_2O_2 *G. Erlwein, Th. Weyl* 3 3158. — Acetylverb., Ueberf. in Diacetyl-Triaminoazobenzol u. *m*-Phenylendiamindisazo-*m*-aminobenzol, *K. Eiermann* 1 188.
- o*-Phenylendiamin, Condensat. mit Phenoxy-sulphosphordichlorid *W. Auteurieth, O. Hildebrand* 1 1112.
- p*-Phenylendiamin, Einw. von Thionylchlorid *A. Michaelis, K. Petow* 1 995; gemeinsame Oxydat. mit Methyl-*m*-phenylen-, Methyl-*m*-toluylen-Diamin, Amino-3-Dimethylamino-3-Trinitro-2',4',6'-diphenylamin *G. F. Jaubert* 1 1179; Einw. von Benzaldehyd, *p*-Aminoobenzaldehyd, *p*-Dimethylamino-benzaldehyd *R. Möhlau* 2 2252.
- Phenylhydrazin, Bild. aus Benzoldiazoniumhydrat *A. Hantzsch* 1 346; Bild. aus Nitroso-phenylhydroxylamin u. *i*-Nitroso-phenylhydroxylamin-Methyläther *E. Bamberger* 1 576, 582, 585; Einw. von $CHCl_3$, CCl_4 , C_2Cl_6 , $C_2H_4Cl_2$, $CCl_3.COOC_2H_5$, C_6Cl_6 , $C_6H_6Cl_6$, $CHBr_3$, $C_2H_4Br_2$, CHJ_3 , Chloral, Chloral-Hydrat, Bromal-Hydrat, Butylchloral-Hydrat, Bild., Eig., Anal. d. Chlor-, Brom- u. Jod-Hydrats *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1406; Einw. auf Salicylidan-verb. von *p*-Aminodialphylaminen *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1521; Einw. auf Benz-*i*-thiazol *S. Gabriel, E. Leupold* 2 2186; Bild. *p*-acylirt. — aus Nitro-aldehydrazonen *E. Bamberger* 3 2630; Bild. aus Phenol u. N_2H_4 *L. Hoffmann* 3 2901; Condensat. mit Chlormalonester *A. Michaelis, H. Röhmer* 3 3007. — *symm.* (β -)Acetylverb., Darst. mittels Thioessigsäure, Eig., Anal. *B. Pawlewski* 1 662; Bild. aus Nitro-acetaldehydrazon, Eig., Anal. *E. Bamberger* 3 2630.
- $C_5H_5N_6$** Methyl-7-diamino-2,6-purin, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer* 1 118.
- $C_6H_{10}O$** Mesityloxyd, Einw. von $NH_2.OH$, Bild. stereoisom. Oxime *C. Harries, L. Jablonski* 1 549, 2 1372; Ueberf. in Diacetonhydroxylamin *C. Harries, R. Gley* 2 1808. — Oxim (Mesityl-oxim), Auftreten in 2 isom. Formen, Bild., Eig., Anal. ders., Salze, Umlager. d. labilen in d. stabile — *C. Harries, L. Jablonski* 2 1376, 1380.
- Methyl-*cyclo*-pentanon, Ueberf. in Methyl-pentanonsulfonal *O. Wallach, W. Borsche* 1 339.
- $C_6H_{10}O_2$** *i*-Butyliden-essigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Br, Verseif. *E. Knoevenagel* 1 736.
- Dialdehyd der Adipinsäure, Bild., Uebergang in β^1 -Cyclopenten-aldehyd-1 *A. Baeyer, H. v. Liebig* 2 2107.
- γ , δ -Hexensäure, Bild. aus α -Bromäthyl-glutarsäure *F. Fichter, A. Eggert* 2 2000.
- Verb. $C_6H_{10}O_2$ (aus *i*-Phenyllessigsäuredibromid [B. 30, 633]) ist $C_6H_{12}O_2$ zus.-gesetzt *E. Buchner* 2 2245.

- C₆H₁₀O₃** Acetessigester s. C₄H₈O₃, Acetessigsäure, Aethyl ester d. —
Aethyl-acetessigsäure. — Aethyl ester, Condensat.
mit *m*-Phenylendiamin II. *Bjvanck* 2 2145; Einw. auf *o*-
Cyanbenzylchlorid III. *Landberger* 3 2888.
Dimethyl-acetessigsäure. — Diäthylester, Verb.
gg. Alkali *E. Fischer* 3 3275. — Dimethylester. Verb.
gg. Na *M. Conrad, R. Gast* 2 1389.
- C₆H₁₀O₄** *asymm. (gem-)* Dimethyl-bernsteinsäure (Dimethyl-2-
butandisäure), Bild. beim Abbau d. Jonons, *Eig., Anal.*
F. Tiemann 1 863; Bild. aus β -Jonon *ders.* 1 873; Bild.
aus *i*-Geraniumsäure, *Eig., Anal.* *F. Tiemann, R. Schmidt*
1 886; Bild. aus Dihydrocarvon u. Tetrahydrocarvon,
Trenn. von Dimethylmalonsäure, Ca-Salz *A. Baeyer, V.*
Villiger 2 2071, 2075.
 α -Dimethyl- γ -oxy-acetessigsäure. — Acetat d. Me-
thylesters, Umwandl. in d. Lacton d. α -Dimethyl- γ -
oxy-acetessigsäure *M. Conrad, R. Gast* 3 2729.
 α -Methyl-glutarsäure (Methyl-2-pentandisäure),
Bild. aus Carvenon u. Dimethyl-2,6-heptanon-5-säure-1,
Eig., Anal., Ag-Salz *F. Tiemann, F. W. Semmler* 3 2892.
 β -Methyl-glutarsäure, Bild. aus Aethylidenbismalonester
E. Knoevenagel 3 2588.
- C₇H₁₀O₃** Oxalester s. C₂H₂O₃, Oxalsäure, Diäthylester d. —
 α -Dimethyl- β -dioxy-acetessigsäure, Bild. u. *Eig.* d.
Lactons *M. Conrad, R. Gast* 3 2729.
Methyl-äthoxy-malonsäure. — Diäthylester, Bild.,
Eig., Anal. *W. Wislicenus, M. Münzesheimer* 1 554.
- C₇H₁₀O₄** Glucuronsäure, Bild. aus Dichlorthymolglykuronsäure *K.*
Katsuyama, S. Hata 3 2584.
- C₇H₁₀O₅** Schleimsäure, Bild. aus Chagual-Gummi *E. Winterstein*
2 1571.
- C₈H₁₁N** *N*- α -Dimethyl-pyrrolin, Bild., *Eig., Anal., Salze, Reduct.*
R. Hülscher 1 278.
- C₈H₁₂O₂** *i*-Capronsäure, Ueberf. in d. Chlorid (dch. PCl₅). —
Durst. d. Amids *O. Aschan* 2 2348.
- C₈H₁₂O₃** Acetaldehyd-äthylacetat, Bild., *Eig., Anal.* *L. Claisen*
1 1018.
Kohlensäure-monoamylester, Bild., *Eig.* *W. Hempel, J.*
Seidel 3 3001.
Paraldehyd, Verb. gg. alkal. H₂O₂-Lsg. *O. Blank, H. Finken-*
beiner 3 2980.
- C₈H₁₂O₄** Digitoxose, Formel, Anlager. von HCN, Ueberf. in Di-
gitoxosecarbonsäure. — Oxim, Bild., *Eig., Anal.* *H. Kilian*
2 2455.
- C₈H₁₂O₅** Rhamnose, Nitrir. *W. Will, F. Lenze* 1 71.
- C₈H₁₂O₆** *d*-Galactose, Nitrir. *W. Will, F. Lenze* 1 74; Vergähr. dch.
Hefepresssaft *E. Buchner, R. Rapp* 1 1090.

- inact.* Galactose, Bild. aus Chagual-Gummi, Osazon, Hydrazon *E. Winterstein* 2 1572.
- d*-Glucose (Traubenzucker, Dextrose), Einw. von Benzhydrazid u. Phenylhydrazin in Ggw. von Alkali *G. Pinkus* 1 31, 36; Nitrir. *W. Will, F. Lenze* 1 73; Vergähr. deh. Hefepresssaft *E. Buchner, R. Rapp* 1 1090. — Semicarbazon, Bild., Eig., Anal. *R. Breuer* 2 2199 Ann.
- d*-Fructose (Fruchtzucker, Lävulose), Nitrir. *W. Will, F. Lenze* 1 76; Vergähr. deh. Hefepresssaft *E. Buchner, R. Rapp* 1 1090.
- d*-Mannose, Nitrir. *W. Will, F. Lenze* 1 76.
- Sorbinose, Nitrir. *W. Will, F. Lenze* 1 79.
- d*-Glucensäure, Verwandl. in *d*-Arabinose *O. Ruff* 2 1573.
- N*- α -Dimethyl-pyrrolidin, Bild., Eig., Anal., Au-Salz *R. Hiecher* 1 280; Bild., Eig., Salze, Umwandl. in α -Methyl-pyrrolidin *G. Fenner, J. Tafel* 1 913.
- Hexamethylenamin, Umsetzungsgeschw. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 2 1423.
- N*-Methyl-piperidin, Umwandl. d. Jodmethylats in *N*- α -Dimethyl-pyrrolidin *G. Fenner, J. Tafel* 1 913; Einw. von H_2O_2 , Rückbild. aus *N*-Methyl-piperidinoxid *W. Wernick, R. Wolfenstein* 2 1553.
- α -Pipecolin, Bild. bei d. elektrolyt. Oxydat. d. Nitroverb. *R. Widera* 2 2277.
- $C_6H_{13}Cl$ Dimethyl-2,3-chlor-3-butan, Bild. aus Di-*i*-propyl, Eig., Anal. *O. Aschan* 2 1802.
- Methyl-2-chlormethyl-3-butan, Bild. aus Di-*i*-propyl, Eig. *O. Aschan* 2 1802.
- $C_6H_{14}O_2$ Acetal, Darst. mittels Formimidoäther, Einw. von Essigsäureanhydrid *L. Claisen* 1 1014, 1018; Ueberf. in Vinyl-äthyläther *ders.* 1 1021.
- $C_6H_{14}S$ Methyl-*i*-Amyl-Sulfid, Opt. Verb., Verb. mit Aethyljodid *A. Brjuchonenko* 3 3180.
- $C_6H_{15}P$ Triäthylphosphin, Activir. d. Sauerstoffs deh. —, Oxydat. deh. Luft u. Sauerstoff *C. Engler, J. Weissbach* 3 3055.
- 6 III
- $C_6H_3OCl_3$ Trichlor-2,4,6-phenol, Bild. aus d. Verb. $C_{21}H_{13}N_2Cl_9$ *W. Hentschel* 1 248.
- $C_6H_3O_3N_3$ *symm.* Trinitrobenzol, Einw. von Diazomethan *J. L. Heinke* 2 1398.
- $C_6H_3O_7N_3$ *symm.* Trinitro-phenol (Pikrinsäure), Einw. von Diazomethan auf d. Acetylverb. *J. L. Heinke* 2 1400.
- $C_6H_3NCl_4$ Tetrachlor-2,3,4,6-anilin, Bild. aus d. Verb. $C_{21}H_{13}N_2Cl_9$, Eig., Anal. *W. Hentschel* 1 247.
- $C_6H_3N_1Cl_3$ Methyl-7-trichlor-2,6,8-purin, Einw. von KSH *E. Fischer* 1 441; Ueberf. in Methyl-7-chlor-2-purin *ders.* 3 2558; Verb. gg. Alkali u. KHS *ders.* 3 3271, 3276.

- Methyl-9-trichlor-2,6,8-purin, Darst., Eig., Ueberf. in Methyl-9-chlor-2(?)-purin *F. Fischer 3 2569.*
- $C_6H_7ON_2$ Nicotinsäureazid, Bild., Eig., Ueberf. in β -Pyridylurethan u. Di- β -pyridyl-harnstoff *Th. Curtius, E. Mohr 2 2493.*
- $C_6H_5O_2N$ *o*-Nitro-diazobenzolimid, Zur Bild. von Amino-4-nitro-3-phenol aus — dech. Einw. conc. Schwefelsäure *F. Kehrmann, E. Gauhe 2 2403.*
- C_6H_4OCl *symm.* Tetrachlordimethen-tetroxan, Bild., Eig., Anal. *A. Finer 2 1933.*
- $C_6H_4O_2N_2$ Dinitro-2,4-phenol, Bild. aus *p*-Dioxy-Glyoxim-*N*-phenyläther *H. v. Pechmann, E. Seel 1 298.*
- $C_6H_3NBr_3$ Tribrom-1,3,5-anilin, Bild. aus Tribrom-1,3,5-phenylhydroxylamin *H. v. Pechmann, W. Schmitz 1 562.*
- $C_6H_4N_2Cl_2$ Methyl-7-dichlor-2,6-purin, Einw. von NH_3 , Methylamin u. Hydrazin *F. Fischer 1 116, 118*; Einw. von KSH *ders. 1 434, 440*; Ueberf. in Methyl-7-jod-2-purin, Methyl-7-chlor-2-purin u. Methyl-7-purin *ders. 3 2552, 2557.*
- C_6H_4ClJ *p*-Chlor-jod-benzol, Bild. aus Phenyljodidchlorid *F. Keppeler 1 1137.*
- C_6H_5ON Nitrosobenzol, Einw. von Diazomethan auf Substitutionsprodd. d. — *H. v. Pechmann, A. Nold 1 557*; Bild. aus Nitroso-phenylhydroxylamin *E. Bamberger 1 575, 576, 579*; spectrochem. Verb. d. Alkohol- u. Benzol-Lsg., Constitut. *J. W. Brühl 2 1465*; Polymerisat. zu *p*-Nitroso-diphenylhydroxylamin *E. Bamberger, H. Büdorf, H. Sand 2 1513*; Bild. aus Anilin, Anal. *E. Bamberger, F. Tschirner 2 1524.*
- C_6H_4OCl *p*-Chlor-phenol, Einw. von PCl_3 auf wss.-alkal. —-Lsgg. *W. Auteurieth, O. Hildebrand 1 1098, 1108.*
- C_6H_4OSb Phenylstibinoxyd, Bild., Eig., Anal. *J. Hasenbäumer 3 2912.*
- $C_6H_5O_2N$ Amino-chinon. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Acetamino-hydrochinon, Anilino-aminochinon u. dessen Acetylverb., Chlor-5- u. Brom-5-Acetamino-2-chinon *F. Kehrmann, G. Bahatrian 2 2400*; Bild. aus Di-acetamino-3,4-phenol, Eig., Anal. *F. Kehrmann, E. Gauhe 2 2404.*
- Chinonoxim, Bild. d. Methyläthers aus Nitrosophenol u. Diazomethan bzw. $CH_3J + KOH$ *H. v. Pechmann, E. Seel 1 296, 299.*
- Nicotinsäure, Ueberf. in d. Hydrazid, Azid, β -Pyridylurethan, Di- β -pyridyl-harnstoff u. β -Amino-pyridin *Th. Curtius, E. Mohr 2 2493.*
- Nitro-benzol, Bild. aus Anilin *E. Bamberger, F. Tschirner 2 1524*; Bild. aus Methyl-pentamethylen *O. Aschan 2 1805*; elektrol. Reduct. bei Ggw. von Formaldehyd, Ueberf. in Anhydro-*p*-aminobenzylalkohol *W. Loeb 2 2037*; elektrol. Reduct. bei Ggw. von *o*-Nitro-toluol *ders. 2 2205.*
- p*-Nitroso-phenol, Einw. von Diazomethan u. von $CH_3J + KOH$ *H. v. Pechmann, E. Seel 1 296*; Condensat mit: *m*-Aethylamino-phenol, *m*-Oxy-diphenylamin-*p*'-sulfosäure,

- m*-Oxyphenyl- α - u. β -Naphthyl-Amin *G. F. Jaubert* 1 1183.
Tetramethyldiaminobenzhydrol *R. Möhlau* 2 2352; Alkyl- β -naphthylaminen *O. Fischer, E. Hepp* 2 2478.
- C₆H₃O₂Cl** Chlor-bronzocatechin, Bild. aus *o*-Benzochinon, Anal. d. Pb-Salzes *C. L. Jackson, W. Koch* 2 1459.
Chlor-hydrochinon. — Diacetat, Bild. aus Chinon + Essigsäureanhydrid + ZnCl₂ *J. Thiele* 1 1249.
- C₆H₃O₂N** *o*-Nitro-phenol, Reduct. d. Urethans *J. H. Ransom* 1 1061.
p-Nitro-phenol, Reduct. d. Urethans *J. H. Ransom* 1 1064.
- C₆H₃O₂N** Dioxy-2,4-pyridin-carbonsäure-5 (Dioxynicotinsäure), Bild., Eig., Anal., Ag-Salz, Monobromprod. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ba-Salz, Verh. gg. NH₂.OH, Monoacetylverb., Monobromprod., Ueberf. in Dioxy-2,4-pyridin *G. Errera* 2 1685.
Dioxy-2,6-pyridin-carbonsäure-3. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Na-Verb. *G. Errera* 1 1245.
- C₆H₃O₂N₂** *m*-Nitrophenyl-nitramin, Spectrochem. Verh., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1470.
o-Nitrophenyl-nitramin, Spectrochem. Verh., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1470.
p-Nitrophenyl-nitramin (Nitro-diazobenzolsäure), Spectrochem. Verh., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1470.
- C₆H₃NCl₂** Dichlor-2,4-anilin, Bild. aus Phenylhydroxylamin *E. Bamberger, J. Lagull* 2 1504 Anm.
- C₆H₃NBr₂** Dibrom-2,4-anilin, Bild. aus Phenylhydroxylamin *E. Bamberger, J. Lagull* 2 1501 Anm.
- C₆H₃N₂Cl** Methyl-7-chlor-2-purin, Darst. aus Methyl-7-dichlor-2,6-purin u. Methyl-7-trichlor-2,6,8-purin, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Methyl-7-amino-2-purin, Methyl-7-oxy-2-purin u. eine Verb. C₅H₄N₄Cl *E. Fischer* 3 2557.
Methyl-9-chlor-2(?)-purin, Darst., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Methyl-9-amino-2(?)-purin u. Methyl-9-jod-2(?)-purin *E. Fischer* 3 2568.
- C₆H₃N₂J** Methyl-7-jod-2-purin, Darst., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Methyl-7-oxy-2-purin, Methyl-7-thio-2-purin, Methyl-7-amino-2-purin u. Methyl-7-purin *E. Fischer* 3 2552, 2560.
Methyl-9-jod-2(?)-purin, Darst., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Methyl-9-purin *E. Fischer* 3 2571.
- C₆H₃N₂Cl₂** Methyl-7-amino-6-dichlor-2,8-purin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-7-amino-6-purin *E. Fischer* 1 111.
Methyl-9-amino-6-dichlor-2,8-purin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-9-amino-6-purin *E. Fischer* 1 108.
- C₆H₃Cl₂J** Phenyljodidechlorid, Umwandl. in *p*-Chlor-jod-benzol *F. Keppler* 1 1136.
- C₆H₃Cl₂P** Phosphorylchlorid, Einw.: auf Piperidin *A. Michaelis, G. Schütter* 1 1011; auf Tetrahydrochinon *dies.* 1 1045.
- C₆H₃SSb** Phenylstibinsulfid, Bild., Eig., Anal. *J. Hasenbäumer* 3 2913.

- C₆H₅ON:** Benzoldiazoniumhydroxyd, Darst. in wss. Lsg., Eig., Titrat., Zers. dch. katalyt. wirk. Subst., Verh. gg. Metallsalze, Phenole, NH₃, Amine, Phenylhydrazin, Zn-Staub, SO₂, *A. Hantzsch* 1 341; Kuppel. mit Benzol-, *o*- u. *p*-Toluol-, *m*-Xylol-Azo-oxy-2-dimethylamino-4-benzol *C. Bilow, H. Wolffs* 1 490; spectrochem. Verh. d. O-Aether *J. W. Brühl* 2 1467; elektr. Leitfähigk. d. Hydroxyds, Chlorids u. Bromids in wss. u. in saurer Lsg., Leitfähigk. d. Chlorids in Alkohol, d. Nitrats in wss. Lsg., Affinitätsconstante, Verseifungsgeschw., Verh. gg. Alkali *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1614, 1626, 1632, 1647. — Acetat, Bild. aus *i*-Nitroso-phenylhydroxylamin-Methyläther *E. Bamberger* 1 585. — Benzolsulfins. Salz, Bild., Eig. *A. Hantzsch* 1 640. — Chlorid, Einw. auf Benzenylanilidoxim *H. Ley* 1 244. — Chlorid u. Bromid, Verh. gg. Phenole u. Essigsäure, kryoskop. Verh. in Eisessig *A. Hantzsch* 2 2054, 2057. — Nitrat, Bild. aus Nitroso-phenylhydroxylamin u. Phenylhydroxylamin, Methyläther *E. Bamberger* 1 575, 579, 581. — Sulfid, Bild. aus Benzoldiazoniumhydrat, Ueberg. in *syn*- u. *anti*-Benzoldiazosulfonat, Reduct. zu Phenylhydrazin *A. Hantzsch* 1 346.
- n*-Benzoldiazotate, Hydrolyse u. elektr. Leitfähigk. d. Na-Salzes, Bild. aus Benzoldiazoniumhydroxyd *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1622, 1639.
- i*-Diazobenzol, Bild. d. K-Salzes aus Nitroso-phenylhydroxylamin *E. Bamberger* 1 576, 582.
- p*-Nitroso-anilin, Einw. von Diazomethan *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 295; Condensat. mit *m*-Aethylaminophenol *G. F. Jaubert* 1 1186.
- C₆H₅ON:** Methyl-7-oxy-2-purin, Darst. aus Methyl-7-jod-2-purin u. Methyl-7-chlor-2-purin, Eig., Anal., Salze *E. Fischer* 3 2554, 2558.
- Methyl-7-oxy-6-purin (Methyl-7-hypoxanthin), Bild. aus Methyl-7-adenin, Eig. *E. Fischer* 1 113; Bild. aus Methyl-7-thio-6-purin, Eig., Anal. *ders.* 1 438; Verh. gg. Alkali *ders.* 3 3269.
- Methyl-9-oxy-6-purin (Methyl-9-hypoxanthin), Bild., Eig., Anal., Methylr. *E. Fischer* 1 114.
- C₆H₅OS** Acetothiënon. — Verb. mit H₃PO₄, Bild., Eig., Anal. *A. Klages, P. Allendorf* 2 1301.
- C₆H₅OHg** Phenylquecksilberhydroxyd. — Acetat, Bild. aus Benzol, Eig. *O. Dimroth* 2 2154. — Chlorid, Bild. bei Einw. von SbCl₃ auf Hg(C₆H₅)₂ *J. Hasenbäumer* 3 2911.
- C₆H₅O₂N₂** *m*-Nitranilin, Verkett. mit α -Bromfettsäurebromiden *C. A. Bischoff* 3 3238. — Acetylverb., Darst. mit Thioessigsäure, Eig., Anal. *B. Pawlewski* 1 661.

- o*-Nitranilin, Verkett. mit α -Bromfettsäurebromiden *C. A. Bischoff* 3 3237.
- p*-Nitranilin, Elektrolyt. Reduct. bei Ggw. von *m*-Nitrobenzoesäure *W. Löb* 2 2204; Verkett. mit α -Bromfettsäurebromiden *C. A. Bischoff* 3 3238.
- N*-Nitroso-phenylhydroxylamin, Constitut., Eig., Zers.-Prodd., Reduct., Oxydat., Einw. von HCl, Esterificir., Phenylhydrazin- u. Hydroxylamin-Salz, Diazotir., Bild. aus *i*-Nitroso-phenylhydroxylamin-methyläther *E. Hamberger* 1 575, 578, 586; Bild. von Diphenyl aus — *ders.* 2 1507.
- Phenyl-nitramin(Diazobenzolsäure), Spectrochem. Verh. Constitut. *J. W. Brühl* 2 1470.
- C₅H₆O₂N₄** Methyl-3-dioxy-2.6-purin (Methyl-3-xanthin), Bild. aus Methyl-3-chlor-8-xanthin, Eig., Anal., Salze, Methylier. *E. Fischer, F. Ach* 2 1981, 1986.
- Methyl-7-dioxy-2.6-purin (Heteroxanthin), Bild. aus Methyl-7-amino-6-chlor-2-purin, Anal. *E. Fischer* 1 117.
- Methyl-2-xanthin, Z. Bild. d. Xanthins u. — aus HCN *A. Gautier* 1 449.
- C₆H₆O₂S** Benzolsulfinsäure, Einw. auf *syn*-Diazocyanid u. Diazamidoverbb. *A. Hantzsch* 1 638; Einw. auf *N*-Phenyl-naphthophenazonium-sulfosäure-6-anhydrid *F. Kehrmann, C. Locher* 2 2434.
- C₆H₆O₂Hg** *o*-Oxyphenyl-quecksilberhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Methylier. *O. Dimroth* 2 2155.
- p*-Oxyphenyl-quecksilberhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Ident. mit Desesquelle's Phenoxy-quecksilberchlorid, Methylier. *O. Dimroth* 2 2155.
- Phenoxyquecksilberhydroxyd. — Chlorid (von Desesquelle), Ident. mit *p*-Oxyphenyl-quecksilberchlorid *O. Dimroth* 2 2156.
- C₆H₆O₂N₂** Amino-4-nitro-3-phenol, Bild. aus *o*-Nitro-diazobenzolimid, Reduct. zu Diamino-3.4-phenol *F. Kehrmann, E. Gauhe* 2 2403.
- α -Acetyl- β -cyan- β -imido-propionsäure. — Aethyl-ester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Cyan-acetessigester, Addit. von Acetessig- u. Malon-Ester *W. Traube* 3 2939, 2942.
- C₆H₆O₂N₄** Methyl-1-harnsäure, Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3267.
- Methyl-3-harnsäure, Ueberf. in Methyl-3-chlor-8-xanthin u. Rückbild. aus letzt. *E. Fischer, F. Ach* 2 1982.
- Methyl-7-harnsäure, Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3267.
- Methyl-9-harnsäure, Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3267.
- δ -Methyl-harnsäure (von v. Loeben), Existenz d. — *E. Fischer, F. Ach* 2 1982.
- C₆H₆O₂S** Benzolsulfosäure. — Amid, Einw. von Aethylenbromid, Na-Salz, Verwend. zur Darst. sec. Amine *W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Hülshoff* 3 3261.

- $C_6H_5O_2Hg_2$ Oxy-phenyldiäquecksilberhydroxyd. — Diacetat, Bild., Fig., Anal. *O. Dimroth* 2 2151.
- $C_6H_5O_2Cl_6$ Hexachlordimethyl-tetroxan, Darst., Fig., Anal., Mol.-Gew., Constitut., Reduct., Einw. von Na-Alkohol, alkoh. KOH u. NH_3 . *A. Pinner* 2 1927, 1931.
- C_6H_5NCl *o*-Chlor-anilin, Einw. auf *o*-Xylylenbromid *M. Scholtz* 1 1157; Bild. aus Phenylhydroxylamin, Fig., Acetylverb. *E. Bamberger, J. Lagutt* 2 1504.
p-Chlor-anilin, Bild. aus Phenylhydroxylamin, Fig., Acetylverb. *E. Bamberger, J. Lagutt* 2 1504.
- C_6H_5NBr *o*-Brom-anilin, Einw. auf *o*-Xylylenbromid *M. Scholtz* 1 1157; Bild. aus Phenylhydroxylamin *E. Bamberger, J. Lagutt* 2 1504 Anm.
p-Brom-anilin, Bild. aus Phenylhydroxylamin *E. Bamberger, J. Lagutt* 2 1504 Anm.
- $C_6H_5N_2S$ Methyl-7-thio-2-purin, Bild., Fig. *E. Fischer* 3 2555.
Methyl-7-thio-6-purin, Bild., Fig., Anal., Salze, Methylier., Ueberf. in Methyl-7-oxy-6-purin *E. Fischer* 1 435, 441.
Methyl-7-thio-8(?)-purin, Bild., Fig., Anal., Salze *E. Fischer* 1 442.
- $C_6H_5N_2S_2$ Methyl-7-dithio-2.6-purin, Bild., Fig., Anal., Salze *E. Fischer* 1 440.
- $C_6H_5N_2S_3$ Methyl-7-trithio-purin, Bild., Fig., Anal., Salze *E. Fischer* 1 442.
- $C_6H_5N_2Cl$ Methyl-7-amino-6-chlor-2-purin, Bild., Fig., Anal., Umwandl. in Heteroxanthin, Reduct. zu Methyl-7-adenin *E. Fischer* 1 116; Umwandl. in Methyl-7-amino-2-oxy-6-purin *ders.* 1 542.
- C_6H_7ON *o*-Aminophenol, Benzoyl-, Benzonyl- u. Urethan-Derivate *J. H. Ransom* 1 1055; Bild. aus Phenylhydroxylamin, Fig., Acetylverb., Verh. gg. Alkohol u. Schwefelsäure *E. Bamberger, J. Lagutt* 2 1501. — Aethyläther s. $C_8H_{11}ON$, *o*-Phenetidin. — Methyläther s. C_7H_9ON , *o*-Anisidin.
p-Amino-phenol, Bild. aus *p*-Dioxy-Glyoxim-N-phenyläther *H. v. Pechmann, E. Seel* 1 299; Einw. auf Oxal-ester *A. Piutti, R. Piccoli* 1 330; Bild., Fig., Anal. d. Salze. Urethans, Pt-Salz, Harnstoffderivat dess. *J. H. Ransom* 1 1066; Bild. aus Phenylhydroxylamin, Fig., Verh. gg. Alkohol u. Schwefelsäure *E. Bamberger, J. Lagutt* 2 1500; Bild. bei der Einw. von HClO auf Anilin *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1523. — Aethyläther s. $C_8H_{11}ON$, *p*-Phenetidin. — Methyläther s. C_7H_9ON , *p*-Anisidin.
N-Methyl- α -pyridon, Ueberf. in α -Chlor-pyridin *O. Fischer* 1 611.
Phenylhydroxylamin, Einw. von Thionylaminen *A. Mi-*

- chaetia*, K. Petow 1 938; spectrochem. Verh., Constat. J. W. Brühl 2 1467; Verh. gg. alkoh. u. wss. H₂SO₄, alkoh. HCl u. HBr, Eisessig, beim Erhitzen über d. Schmp., Esterificir.-Vers., Einw. von Anilin E. Bamberger, J. Lagutt 2 1500; Bild. aus Anilin E. Bamberger, F. Tschirner 2 1524; z. Geschichte d. — A. Wohl 2 2543.
- C₆H₇ON₃** Nicotinsäurehydrazid, Bild., Eig., Anal., Dichlorhydrat, Benzalverb., Ueberf. in Nicotinsäureazid Th. Curtius, E. Mohr 2 2493.
- C₆H₇ON₅** Methyl-7-amino-2-oxy-6-purin (Methyl-7-guanin), Bild. aus Methyl-7-amino-6-chlor-2-purin, Anal., Ueberf. in Guanidin E. Fischer 1 544; Verh. gg. Alkali ders. 3 3270.
- C₆H₇O₂N** Amino-hydrochinon. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Acetamino-2-anilino-5-quinon F. Kehrmann, G. Bahatريان 2 2400.
- Cyan-acetylaceton, Bild., Eig., Anal. W. Traube 3 2944; α',γ-Dioxy-α-picolin, Bild., Eig., Anal., K-Salz, Ident. mit d. Verb. von Collie, Salze E. Knoevenagel, A. Fries 1 770, 772.
- C₆H₇O₂N₅** Methyl-7-amino-6-dioxy-2,8-purin, Bild., Eig., Anal. E. Fischer 1 115.
- C₆H₇O₂Sb** Phenylstibindihydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Oxyd., Sulfid, Tetrachlorid, Eig., Anal. ders. J. Hasenbäumer 3 2912.
- C₆H₇O₃Sb** Phenylstibinsäure, Bild., Eig., Anal., Salze J. Hasenbäumer 3 2913.
- C₆H₇O₁₁N₃** Sorbinsäure-trinitrat, Bild., Eig., Anal. W. Will, F. Lenze 1 79.
- C₆H₇O₁₀N₅** Galactose-pentanitrat (α- u. β-Verb.), Bild., Eig., Anal., Verb. bei längerer Einw. von Salpeterschwefelsäure W. Will, F. Lenze 1 75, 86 Anm.
- Glucose-pentanitrat, Bild., Eig., Anal., Verb. bei längerer Einw. von Salpeterschwefelsäure W. Will, F. Lenze 1 74, 86.
- Mannose-pentanitrat, Bild., Eig., Anal. W. Will, F. Lenze 1 76.
- C₆H₇N₆Cl** Methyl-7-hydrazino-chlor-purin, Bild., Eig., Anal., Umwandl. in Hydrazo-Methyl-7-purin E. Fischer 1 120.
- C₆H₈ON₂** Diamino-2,4-phenol. — *symm.* Triacetylverb., Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Di-acetylamino-2,4-phenol, Eig., Anal. dess., Ueberf. in Acetamino-quinon F. Kehrmann, G. Bahatريان 2 2399.
- Diamino-3,4-phenol, Bild. aus *o*-Nitrodiazobenzolimid, Eig., Anal. d. Chlorhydrats. — *symm.* Triacetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Di-acetylamino-3,4-phenol, Eig., Anal. u. Oxydat. dess. zu Acetamino-quinon F. Kehrmann, E. Gauhe 2 2403.

- $C_5H_5O_2N_2$ Aethyl-amino-maleinsäureimid, Bild., Fig., Anal. *W. Wislicenus, Kieselwetter* 1 195.
- $C_6H_5O_2N_2$ Methyl-äthyl-parabansäure, Bild. aus Methyl-äthyl-thioparabansäure, Fig. *R. Andreasch* 1 198.
- $C_6H_5O_2Cl_4$ *symm.* Tetrachlordimethyl-tetroxan, Bild., Fig., Anal. *A. Pinner* 2 1932.
- $C_6H_5O_2N$ Rhamnose-tetraacitrat, Bild., Fig., Anal. *W. Will, F. Lenz* 1 71.
- $C_6H_5O_2Br$ γ -Brom- γ, δ -hexensäure, Bild. aus α -Aethylidenglutar-säure-dibromid *F. Fichter, A. Eggert* 2 2000.
- $C_6H_5O_2Br$ α -Dimethyl- γ -brom-acetessigsäure. — Methyl ester, Fig., Anal., Einw. von Kallumacetat *M. Conrad, R. Gast* 3 2728.
- $C_6H_5O_2Sb$ Phenylstibintetrahydroxyd. — Chlorid, Bild., Fig., Ueberf. in Phenylstibinsäure *J. Hasenbäumer* 3 2913.
- $C_6H_{10}ON_2$ Phenoldiammonium, Bild., Ueberf. in Phenylhydrazin *L. Hoffmann* 3 2909.
- $C_6H_{11}ON$ Methylamino-acetylaceton, Bild., Fig., Condensat. mit Aethyliden-acetylaceton *E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1030.
- Methyl-1-dimethyl-3-dihydroisoxazol, Bild., Fig., Anal. *C. Harries, L. Jablonski* 2 1380.
- $C_6H_{11}OBr$ Methyl- δ -Brom-*n*-butyl-Keton, Z. Einw. von NH_3 u. Methylamin auf — *A. Ladenburg* 1 286.
- $C_6H_{11}O_2N$ β -Nitroso-*i*-propyl-aceton, Bild., Fig., Constitut., Anal. *C. Harries, L. Jablonski* 1 549, 2 1379.
- $C_6H_{11}NS_2$ Piperylidithiocarbaminsäure. — Piperidinsalz, Bild. aus Amino-valeraldehyd (Piperidin-N-oxyd), Fig., Anal. *E. Maass, R. Wolfenstein* 3 2689.
- $C_6H_{12}ON_2$ Nitroso- α -pipercolin, Elektrolyt. Oxydat. *R. Widera* 2 2276.
- $C_6H_{12}O_2Cl_2$ Dichloracetal, Einw. auf Phenole (Brenzcatechin) *J. Hesse* 1 593.
- $C_6H_{12}O_2S$ Tetrahydrothiophen- α -carbonsäure-S-methylhydroxyd. — Chlorid, $HgCl_2$ -Doppelsalze, Anal. *D. Strömholm* 2 2290.
- Thiodiäthylen-thetinhydroxyd. — Chlorid, $HgCl_2$ -Doppelsalz. Bild., Fig., Anal. *D. Strömholm* 2 2290.
- $C_6H_{13}ON$ N-Methyl-piperidinoxyd, Bild., Fig., Ueberf. in N-Methylpiperidin, Constitut. *W. Wernick, R. Wolfenstein* 2 1554.
- N-oxymethyl-piperidin (von Merling), Constitut. *W. Wernick, R. Wolfenstein* 2 1553.
- $C_6H_{13}O_2N$ Amino-capronsäure, Bild. einer — bei d. elektrolyt. Oxydat. d. Nitroso- α -pipercolins, Fig., Anal., Chlorhydrat, Pt-Salz *R. Widera* 2 2277.
- Diacetonhydroxylamin, Bild., Fig., Ueberf. in β -Nitroso-*i*-propyl-aceton, Constitut. *C. Harries, L. Jablonski* 1 549; Darst., Fig., Anal., Salze, Benzoylverb., Phenylthioharn-

- stoff, Reduct., Oxydat. *dis.* 2 1376; Bild. aus Mesityl- β -oxim, Darst. aus Mesityloxyd *C. Harries, R. Gley* 2 1808.
- Leucin, Abscheid. aus Hefepresssaft *L. Geret, M. Hahn* 1 202; vgl. auch *A. Wróblewski* 3 3223; Abscheid. durch Ueberf. in Butyl-phenylthiohydantoïn *F. Röhmann* 2 2188.
- $C_6H_{12}O_2Cl$ Chlor-acetal, Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3276.
- $C_6H_{12}O_2N$ Chitosamin (Glucosamin), Darst., Eig., Anal., Mol.-Gew., opt. Verh., Salze, Einw. von Phenylhydrazin, Monoacetylverb., Oxim, Diphenylhydrazon, Semicarbazon u. Chlorhydrat *ders. R. Breuer* 2 2193; Darst., Eig., Salze, Acetylir., Umwandl. in Fructosamin, Einw. von Ag_2O *C. A. Lobry de Bruyn* 3 2476.
- $C_6H_{14}O_2N_4$ Arginin, Z. Constitut. u. Ueberf. in Ornithin, vgl. auch *A. Ellinger* 3 3185.
- $C_6H_{14}O_2S$ Diäthyl-thetinhydroxyd. — Chlorid, $HgCl_2$ -Doppelsalz, Bild., Eig. Anal. *D. Strömholm* 2 2290.
- $C_6H_{15}ON$ Diacetonalkamin, Bild. aus Diacetonhydroxylamin, Eig. *C. Harries, L. Jablonski* 2 1378.
- Triäthylamin-oxyd, Bild., Eig. *A. Hantzsch, W. Hilland* 2 2060.
- $C_6H_{15}OP$ Triäthylphosphinoxyd, Bild., Eig., Anal. *C. Engler, J. Weissbach* 3 3056.
- $C_6H_{15}O_2N$ Di-oxäthyl-äthylamin (Diäthanol-äthylamin), Darst., Eig., Anal., Salze *L. Kaorr, W. Schuidt* 1 1074.
- Trimethyl-acetyl-ammoniumhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig., Anal., Bild. von Trimethylammoniumbromid aus —, Phenylhydrazon, Bromir. *W. Brendler, J. Tafel* 3 2634.
- $C_6H_{15}O_2As$ *n*-Propylkakodylsäure, Bild. aus Hexa-*n*-propyl-diarsoniumhydroxyd *A. Partheil, E. Amort* 1 596.
- $C_6H_{15}O_2P$ Triäthoxy-O-phosphin (Phosphorigsäure-triäthylester), Verh. gg. CH_2F *A. Michaelis, R. Kachne* 1 1048, 1053.
- $C_6H_{15}O_3P$ Triäthylphosphinsäure, Bild. bei d. Oxydat. von Triäthylphosphin *C. Engler, J. Weissbach* 3 3057.
- $C_6H_{16}OS$ Methyl-äthyl-*i*-propyl-sulfinhydroxyd. — Chlorid, $HgCl_2$ -Doppelsalze, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Aether *D. Strömholm* 2 2285, 2298.
- Methyl-äthyl-*n*-propyl-sulfinhydroxyd. — Chlorid, $HgCl_2$ -Doppelsalze, Bild., Eig., Anal. *D. Strömholm* 2 2285.
- Triäthylsulfinhydroxyd. — Bromid, $HgBr_2$ -Doppelsalz, Bild., Eig., Anal. *D. Strömholm* 2 2288. — Chlorid, $HgCl_2$ -Doppelsalze, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Aether, Doppelsalz mit $Hg(CN)_2$ *ders.* 2 2285, 2289, 2296. — Cyanid, $Hg(CN)_2$ -Doppelsalz, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. $HgCl_2$ *ders.* 2 2288.
- $C_6H_{16}N_2S_2$ Diaminopropyl- β -disulfid, Bild., Eig., Anal. von Salzen *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2839.

- $C_6H_{20}O_2As_2$ Hexamethyl-diarsoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *A. Partheil, E. Amort* 1 596.
- 6 IV**
- $C_6H_3ONBr_3$ Nitroso-tribrom-1,3,5-benzol, Darst., Eig., Anal., Verh. gg. alkoh. KOH, Phenylhydrazin, Ueberf. in Glyoxim-N-tribrom-1,3,5-phenyläther *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 562.
- $C_6H_3O_6N_3Cl$ Trinitro-2,4,6-chlor-1-benzol (Pikrylchlorid), Einw. auf *m*-Phenylendiamin u. *m*-Amino-dimethylanilin *G. F. Jaubert* 1 1181; Einw. von Diazomethan *J. L. Heinke* 2 1399.
- $C_6H_3ON_2Br_3$ Tribrom-2,4,6-benzoldiazoniumhydroxyd. — Sulfat, Darst., Einw. von RSCN. — Rhodanid, Bild., Eig., Umlager. in Rhodandiazoniumsalze. — Bromid, Bild. aus d. Rhodanid, Anal., Eig. *B. Hirsch* 1 1263; Additionsprod. mit Phenol, Verh. gg. Essigsäure *A. Hantzsch* 2 2055. — Nitrat, Elektr. Leitfähigkeit. *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1628 Anm.
- C_6H_4ONCl Benzoehinonchlorimid, Bild. bei d. Einw. von HClO auf Anilin, Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1523.
- C_6H_4ONBr *m*-Nitroso-brom-benzol, Verh. gg. conc. Schwefelsäure *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1517 Anm.
o-Nitroso-brom-benzol, Eig., Anal., Umwandl. in Nitroso-4-dibrom-2',3-diphenylhydroxylamin *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1519.
p-Nitroso-brom-benzol, Bild. aus Nitroso-*p*-Bromphenylhydroxylamin *E. Bamberger, Köpcke* 1 583; Verh. gg. conc. Schwefelsäure *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1520.
- $C_6H_4ONBr_3$ Tribrom-1,3,5-phenylhydroxylamin, Darst., Eig., Anal., Verh. gg. alkoh. KOH, Formaldehyd, Glyoxal, Phenylhydrazin, CrO₃ *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 562.
- $C_6H_4ON_2Cl_2$ Dichlor-2,4-benzoldiazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild. aus Nitroso-phenylhydroxylamin *E. Bamberger* 1 576.
- $C_6H_4ON_2Br_2$ Dibrom-2,4-benzoldiazoniumhydroxyd. — Rhodanid, Bild., Eig. *B. Hirsch* 1 1263.
- $C_6H_4ON_4Cl_2$ Methyl-7-oxy-8-dichlor-2,6-purin (*β*-Dichlor-oxy-methyl-purin), Ueberf. in Methyl-7-amino-6-oxy-8-chlor-2-purin *E. Fischer* 1 109.
 Methyl-9-oxy-8-dichlor-2,6-purin, Ueberf.: in Methyl-9-amino-6-oxy-8-chlor-2-purin! *E. Fischer* 1 107; in Methyl-9-trichlor-2,6,8-purin *ders.* 3 2568.
- $C_6H_4O_2NCl$ Amino-2-chlor-5-chinon. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Acetamino-2-anilino-5-chinon *F. Kehrmann, G. Bahatryan* 2 2402.
- $C_6H_4O_2NBr$ Amino-2-brom-5-chinon. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Acetamino-2-anilino-5-chinon *F. Kehrmann, G. Bahatryan* 2 2402.

- $C_6H_4O_2N_2S_2$ Dithionyl-*p*-phenyldiamin, Einw. auf Alphyhydroxylamine *A. Michaelis, K. Petow* 1 995.
- $C_6H_3O_2NCl$ Nitro-2-chlor-5-phenol, Ueberf. in Nitro-2-chlor-5-phenacetol *B. Stürmer, M. Franke* 1 758.
- $C_6H_3O_2NBr$ Dioxy-2,4-brom-pyridin-carbonsäure-5, Bild., Eig., Anal., Aethyl ester *G. Errera* 2 1686. 1687.
Dioxy-2,6-brom-pyridin-carbonsäure-3. — Aethyl ester, Bild., Eig., Anal. *G. Errera* 1 1245.
- C_6H_5ONS Thionylanilin, Einw. auf Alphyhydroxylamine *A. Michaelis, K. Petow* 1 988.
- $C_6H_4ON_2Cl$ *m*-Chlor-benzoldiazoniumhydroxyd. — Rhodanid, Bild., Eig. *B. Hirsch* 1 1261.
o-Chlor-benzoldiazoniumhydroxyd. — Rhodanid, Bild., Eig., Umlager. in *o*-Rhodan-benzoldiazoniumchlorid *B. Hirsch* 1 1260.
p-Chlor-benzoldiazoniumhydroxyd. — Chlorid, Einw. von KSCN *B. Hirsch* 1 1257. — Rhodanid, Darst., Eig., Umlager. in *p*-Rhodanbenzoldiazoniumchlorid *ders.* 1 1257.
- $C_6H_3ON_2Br$ *p*-Brom-benzoldiazoniumhydroxyd, Bild. d. Methyläthers aus *N*-Nitroso-*p*-brom-phenylhydroxylaminmethyläther *E. Hamberger, Stiegelmann* 1 588; Einw. von KCN auf d. Salze (*syn*-Cyanid) *A. Hantzsch* 1 637. — Darst. Eig., Umlager. in *p*-Rhodan-benzoldiazoniumbromid *B. Hirsch* 1 1259. — -Salze, Additionsprodd. mit Phenolen u. Essigsäure, Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 2054.
- $C_6H_3ON_2J$ *p*-Jod-benzoldiazoniumhydroxyd. — Chlorid, Verb. gg. KSCN *B. Hirsch* 1 1260
- $C_6H_5OCl_2P$ Phosphenyloxychlorid, Einw. von Piperidin u. Tetrahydrobinolin *A. Michaelis, G. Schütter* 1 1041, 1045.
- $C_6H_5O_2N_2Br$ *p*-Bromphenyl-nitramin (*p*-Brom-diazobenzolsäure), Spectrochem. Verh., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1470.
N-Nitroso-*p*-brom-phenylhydroxylamin, Bild., Eig., Anal., Aetherificir., Oxydat., Salze *E. Hamberger, Stiegelmann* 1 577, 587.
- $C_6H_3O_2N_2Cl$ Methyl-3-dioxy-2,6-chlor-8-purin (Methyl-3-chlor-8-xanthin), Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Methyl-3-harnsäure, Chlor-theobromin u. Methyl-3-xanthin *E. Fischer, F. Ach* 2 1982.
- $C_6H_3O_2NS$ *m*-Nitro-benzolsulfosaure, Elektrolyt. Reduct. bei Ggw. von *m*-Nitro-benzoesäure *W. Löb* 2 2204.
- $C_6H_3N_2ClS$ Methyl-7-thio-6-chlor-2-purin, Bild., Eig., Anal., Salze, Verb. gg. HCl, Reduct. zu Methyl-7-thio-6-purin, Ueberf. in Methyl-7-äthoxy-2-thio-6-purin *E. Fischer* 1 434.
- $C_6H_4ON_2S$ *p*-Amino-thionylanilin (Monothionyl-*p*-phenyldiamin), Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, K. Petow* 1 995.
- $C_6H_3ON_2S$ Methyl-7-oxy-2-thio-6-purin, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Fischer* 1 439.

- C₆H₇ON₂Cl** Methyl-7-amino-6-oxy-8-chlor-2-purin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-7-amino-6-dichlor-2,8-purin u. Methyl-7-amino-6-dioxy-2,8-purin *E. Fischer* 1 109.
Methyl-9-amino-6-oxy-8-chlor-2-purin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-9-amino-6-dichlor-2,8-purin *E. Fischer* 1 107.
- C₆H₆O₂N₂S** Benzoldiazosulfonat, Bild. von *syn-* u. *anti-* — aus Benzoldiazoniumsulfid *A. Hantzsch* 1 346.
- C₆H₆O₄N₂S** Benzolsulfosäure-*n*-diazotat, Abnorme Hydrolyse d. Na-Salzes *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1621, 1643.
- C₆H₆O₅N₂S** *p*-Nitranilin-sulfosäure, Elektrolyt. Reduct. bei Ggw. von *m*-Nitrobenzoesäure *W. Löb* 2 2205.
- C₆H₇O₃NS** Phenylsulfaminsäure, Bild., Eig., Anal. d. Salzo d. Anilins, *o*-, *m*- u. *p*-Toluidins *A. Michaelis, K. Petow* 1 988.
- C₆H₇O₃SP** Phenoxyl-sulfophosphorsäure, Bild., Eig., Anal., Dichlorid, Dianilid, Diamid, Diphenylhydrazid *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1103, 1106.
- C₆H₈O₂N₂S** Methyl-äthyl-thioparabansäure, Bild., Eig., Ueberf. in Methyl-äthyl-parabansäure *R. Andreasch* 1 138.
- C₆H₁₀ON₂S** β -Methyl-N-äthyl-thiohydantoin, Bild., Eig. *R. Andreasch* 1 137.
- C₆H₁₁ONCl** Tetramethyläthylen-nitroschlorid, Spectrochem. Verh., Constitut. *J. W. Brüht* 2 1466.
- C₆H₁₁O₂NBr** Trimethyl-bromacetonyl-ammoniumhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig., Anal. *W. Brendler, J. Tafel* 3 2635.
-
- 6 V**
- C₆H₅OCl₂SP** Phenoxyl-sulfophosphordichlorid, Bild., Eig., Anal., Einw. von NH₃, Anilin, Phenylhydrazin *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1101, 1103; Condensat. mit *o*-Phenylendiamin *dis.* 1 1112.
- C₆H₅O₂NSP** Phenoxyl-sulfophosphaminsäure, Bild., Eig., Anal., Spalt. *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1105.
- C₆H₅ON₂SP** Phenoxyl-sulfophosphordiamid, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1103; Einw. von Benzil *dis.* 1 1111.

C₇-Gruppe.

- C₇H₈** Tropiliden, Constitut. *R. Willstätter* 2 1544; Auffass. als Cycloheptatrien *ders.* 2 2504.
- C₇H₁₀** Heptamethylen-terpen (von Markownikoff), Wahrscheinl. Ident. mit Hydrotropiliden *R. Willstätter* 2 1544.
Hydrotropiliden, Bild. aus Methylhydrotropidin-methylammoniumhydroxyd, Constitut., wahrscheinl. Ident. mit d. Heptamethylen-terpen von Markownikoff, opt. Constanten *R. Willstätter* 2 1543; Auffass. als Cycloheptadien *ders.* 2 2504.
- C₇H₁₄** cyclo-Heptan, Derivate d. — *F. Buchner, A. Jacobi* 1 399.

7 II

 C_7H_5N

o-Amino-benzaldehyd-Anhydrid, Bild., Eig., Anal. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *Th. Posner* 1 658.

Benzonitril, Bild. aus Benzenyl-oxyamidoxim *H. Ley* 2 2128. Phenyl-*i*-nitril, Bild. aus Lignonblau u. Leukolignonblau *C. Liebermann, G. Cybulski* 1 621 Anm.; Bild. bei d. Einw. von $CHCl_3$, CCl_4 , C_2Cl_6 , $CHBr_3$, CHJ_3 u. Chloral auf Phenylhydrazin *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1406.

 C_7H_5O

Benzaldehyd, Einw. auf Gallussäure *L. Kahl* 1 151; Acetalisir. bei gewöhnl. Temp. *E. Fischer, G. Giebe* 1 548; Condensat. mit: Resacetophenonäthyläther *T. Emiliewicz, St. v. Kostanecki* 1 698; Aceto-2-*o*-naphтол *St. v. Kostanecki* 1 705; Brom-2-indanon *W. Klobski, St. v. Kostanecki* 1 721; Oxy-2-benzalacetone *St. v. Kostanecki, D. Maron* 1 728; Acetessigester *E. Knoevenagel* 1 730; β -Amino-crotensäure-ester *ders.* 1 742; Acetalisir. mittels Formimidoäther *L. Claisen* 1 1013, 1018; Condensat. mit: Hydrocotarnin *J. Kersten* 2 2101; Phenylbrenztraubensäure *E. Erlenmeyer jun., M. Lux* 2 2222; Phenacetursäure *E. Erlenmeyer jun., Kunlin* 2 2239; Malonester mittels Piperidin od. NH_3 *E. Knoevenagel* 3 2591; Ueberf. in Zimmtsäure u. Benzal-malonsäure *ders.* 3 2603, 2605; Condensat. mit substituiert. Aminonitrilen *W. v. Miller, J. Plöchl* 3 2700; Verh. gg. alkal. H_2O_2 -Lsg. *O. Blank, H. Finkenbeiner* 3 2981. — α -Phenylhydrazon, Umlager. in β -Benzalphenylhydrazon u. Rückbild. aus letzter. *J. Thiele, R. H. Pickard* 1 1249. — β -Phenylhydrazon, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Umlager. in α -Benzalphenylhydrazon, Einw. von Amylnitrit, Diazobenzol, J , PbO_2 , Constitut. *ders.* 1 1249.

 $C_7H_5O_2$

Benzoësäure, Geschw. d. Esterificat. u. Amidbild. *N. Menschutkin* 2 1429; mol. Lösungsvol. *I. Traube* 2 1566. — Aethylester, Verh. gg. Na-Aethylat *H. v. Pechmann* 1 504. — Amid (Benzamid), Condensat. mit Salicylaldehyd *F. Cebrian* 2 1603. — Chlorid (Benzoylchlorid), Ueberf. in Benzoylamid mittels HCN bei Ggw. tert. Amine *L. Claisen* 1 1024; Bild. bei d. Einw. von Chloral auf Phenylhydrazin *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1403.

Furfural-acrolein, Darst., Eig., Condensat. mit Aceton, Acetophenon, Essigsäure, Malonsäure, Phenylessigsäure, Brenztraubensäure, Semicarbazid *H. Röhmer* 1 283, 285.

m-Oxy-benzaldehyd, Condensat. mit Brom-2-indanon *W. Klobski, St. v. Kostanecki* 1 722.

p-Oxy-benzaldehyd, Condensat. mit Brom-2-indanon *W. Klobski, St. v. Kostanecki* 1 723; Darst. aus Phenol + HCN bei Ggw. von $AlCl_3$ *L. Gattermann, W. Berchemann* 2 1766; Benzylr. *K. Auwers, A. J. Walker* 3 3041.

- Salicylaldehyd, Condensat. mit Brom-2-indanon *W. Klobski, St. v. Kostanecki* 1 721; Acetessigester *E. Knoevenagel* 1 732; Säureamiden *F. Cebrian* 2 1592; Hydrocotarnin *J. Kersten* 2 2100; Aminoguanidin *F. Wedekind* 2 2353; Malonoster *E. Knoevenagel* 3 2593; Malonsäure *ders.* 3 2618; Darst. d. *n*-Na-Salzes, Eig., Anal. dess.; Einw. von Chlorkohlensäureester auf — u. d. Oxim, Hydrazon, Ueberf. in *o*-Aldehydphenoxyessigsäure *H. Cajar* 3 2804; Einw. auf Bromäthylamin *S. Gabriel, F. Leopold* 3 2832; Benzyläther. Bromir. *K. Auwers, A. J. Walker* 3 3041. — Hydrazon, s. u. $C_7H_5ON_2$. — Oxim, Einw. von Chlorkohlensäureester *H. Cajar* 3 2803. — Phenylhydrazon, Bild. aus Salicyliden-*p*-amino-diphenyl- u. -ditolyl-Amin, Eig., Anal. *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1522.
- $C_7H_5O_3$ Furfuryl-ärylsäure, Bild. aus Furfurat u. Malonsäure bei Ggw. von NH_3 *E. Knoevenagel* 3 2613.
- m*-Oxy-benzoësäure, Mol. Lösungsvol., Neutralisationswärme *I. Traube* 2 1566.
- p*-Oxy-benzoësäure, Geschw. d. Esterificat. u. Amidbild. *N. Menschutkin* 2 1429; mol. Lösungsvol., Neutralisationswärme *I. Traube* 2 1566. — Methylester, Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3275.
- Protocatechualdehyd, Condensat.: mit *p*-Aminophenol u. *p*-Anisidin *M. Rogow* 1 176; mit Brom-2-indanon *W. Klobski, St. v. Kostanecki* 1 723.
- Resorcyaldehyd, Darst., Eig. *I. Gattermann, W. Berchemann* 2 1768.
- Salicylsäure, Einw. von Formaldehyd *L. Kahl* 1 148; mol. Lösungsvol., Neutralisationswärme, elektr. Leitfähigk., magnet. Rotat., Verh. bei d. Esterificir., Absorpt. elektr. Schwingungen, $FeCl_3$ -React. in versch. Lösungsmitteln, spec. Gew. versch. Lsgg., Constitut. *I. Traube* 2 1566; Bild.: aus Methyl-oxy-cumarazin *F. Cebrian* 2 1601; aus Flavon *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 2 1761. — Amid, Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3274. — Methylester, Verh. gg. Alkali *ders.* 3 3274.
- $C_7H_5O_4$ Protocatechusäure, Bild. aus einer Harzsäure aus Rübensaft, Eig., Anal., Ba-Salz *E. O. v. Lippmann* 1 675.
- v*-Pyrogallolaldehyd, Darst., Eig.; Anal. *L. Gattermann, M. Koebner* 2 1768.
- β -Resorcylsäure, Einw. von Acetaldehyd *L. Kahl* 1 150.
- $C_7H_5O_5$ Gallussäure, Einw. von Acet- u. Benz-Aldehyd *L. Kahl* 1 150; Einw. von Formaldehyd *R. Mühlau, L. Kahl* 1 259; Condensat. mit Benzoln *C. Gräbe* 3 2975; Ueberf. in α -Digallussäure *P. Walden* 3 3168.
- $C_7H_5O_6$ Dicarboxyglutaconsäure. — Tetraäthylester, Cu-Verbb. d. —, Eig., Anal., Constitut. *W. Wislicenus* 1 140; Bild. u. Eig. d. Keto- u. Enol-Form *M. Guthzeit* 3 2757.

- Diamid d. Diäthylesters, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dioxy-2,6-nicotinsäureester *G. Errera* 1 1242.
- C₇H₅N₄** Phenyltetrazol (von Bladin), Bild. aus Phenyltetrazol-carbonsäure, Eig. *E. Wedekind* 1 948.
- C₇H₅Br₂** Dibrom-3,5-toluol, Bild. aus Dibrom-3,5-*p*-toluoldiazoniumrhodanid, Eig. *B. Hirsch* 1 1262.
- C₇H₇N** Anhydro-*p*-aminobenzylalkohol, Bild. bei d. elektrolyt. Reduct. von Nitrobenzol bei Ggw. von Formaldehyd *W. Loeb* 2 2037.
- Methylen-anilin, Verh. gg. Malonester *E. Knoevenagel* 3 2587; Einw. von Benzaldehyd u. KCN *W. v. Miller, J. Pflüch* 3 2708.
- Verb. (C₇H₇N)₂, Bild. aus *symm.* Diphenyl-methylendiamin u. Formaldehyd, Eig., Mol.-Gew. *C. A. Bischoff* 3 3251.
- C₇H₇N₂** 12-Amino-indazol, Bild., Verh. bei d. Oxydat. *E. Bamberger, A. v. Goldberger* 3 2636, 2639.
- C₇H₇Cl** *o*-Chlor-toluol, Ueberf. in *o*-Chlor-*p*-tolylechlorphosphin *P. Melchiker* 3 2915.
- C₇H₈O** Anisol, Ueberf. in Anisaldehyd *L. Gattermann* 1 1151.
- Benzylalkohol, Geschw. d. Esterificat. *N. Menschutkin* 2 1428. — Benzoesäureester, Bild. aus Nitroso-benzoylbenzylamin, Eig., Anal. *H. v. Pechmann* 3 2645.
- Dihydrobenzaldehyd, Bild., Eig., Constitut. *R. Willstätter* 2 1545.
- m*-Kresol, Condensat. mit Mandelsäure *G. Cramer* 3 2820.
- p*-Kresol, Einw. von PSCl₃ auf wss.-alkal. — Lsgg. *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1098, 1107; Condensat. mit Mandelsäure *G. Cramer* 3 2817.
- C₇H₈O₂** Orcin, Bild. aus Eversäure *O. Hesse* 1 664; Condensat. mit Mandelsäure *H. Simonis* 3 2829.
- C₇H₈O₃** *α*-Aethylidenglutarsäure-anhydrid, Bild., Eig., Anal. *F. Fichter, A. Eggert* 2 1999.
- cis-cis*-Cyclopentan-dicarbonsäure-1,3-anhydrid, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Ueberf. in *cis-cis*-Cyclopentan-dicarbonsäure-1,3 *K. T. Pospischill* 2 1952.
- β*-Furfuryl-propionsäure, Bild. aus Furfural-bernsteinsäure, Eig., Anal. *S. Sandelin* 1 1121.
- C₇H₈O₄** Piperylendicarbonsäure, Constitut., Reduction, Ueberf. in *n*-Pimelinsäure u. eine Säure C₇H₁₀O₄ (*γ*-Oxy-pimelinsäurelacton?) *R. Willstätter* 2 1534, 1548.
- C₇H₈O₆** Oxallävulinsäure (*α, γ*-Diketopimelinsäure), Bild., Eig., Anal. d. Ag-Salzes, Verh. gg. KOH u. bei d. Destillat. — Aethyl ester, Bild., Eig., Constitut., Ueberf. in Phenyl-1-pyrazoloncarbon-propionsäure, Verh. bei d. Destillat., Verseif., Reduct. zu Oxy-ketopimelinsäure u. Pimelinsäure *W. Wislicenus, K. Goldstein, M. Münsesheimer* 1 622.
- C₇H₈O₈** Methylen-bis-malonsäure. — Tetraäthylester, Bild. aus Methylen-Bis-piperidin u. -Bis-anilin, Eig. *E. Knoevenagel* 3 2585.

C₇H₇N

α-Aethyl-pyridin, Darst., HgCl₂-Salz, Ueberf. in *α*-Aethyl-piperidin *A. Ladenburg* 1 290; Bild. aus Norhydrotropidin u. Egonin *R. Willstätter* 2 1541.

β-Aethyl-pyridin, Zur Bild. d. — aus d. Einw.-prod. d. Formaldehyds auf *N*-Methyl-*α*-pipercolin *A. Ladenburg* 1 288.

Benzylamin, Einw. auf *o*-Xylylenbromid *M. Scholtz* 1 417, 423; Geschw. d. Umsetz. mit Brom-Allyl u. -Methyl *N. Menschutkin* 2 1426; Affinitätsconstante *W. B. Davidson, A. Hantzsch* 2 1633; Einw. auf Nitroso-äthylurethan, Bild. aus Nitroso-benzoylbenzylamin *H. v. Pechmann* 3 2643; Verkett. mit *α*-Bromfettsäurebromiden *C. A. Bischoff* 3 3236. — Benzoylverb., Bild., Eig., Nitroverb. *H. v. Pechmann* 3 2646.

α, α'-Dimethyl-pyridin, Einw. von Na *F. Huth* 2 2280.

Methylanilin, Einw. auf *o*-Xylylenbromid *M. Scholtz* 1 420, 429; Geschw. d. Umsetz. mit Brom-Allyl u. -Methyl *N. Menschutkin* 2 1425; Einw. von salpetr. Säure *R. Stürmer, P. Hoffmann* 2 2528; Verwend. zur Condensat. von Benzaldehyd mit Malonsäure *E. Knoevenagel* 3 2603. — Acetylverb., Darst. mit Thioessigsäure, Eig., Anal. *B. Pawlowski* 1 662.

m-Toluidin, Einw. auf *o*-Xylylenbromid *M. Scholtz* 1 415, 422; Geschw. d. Umsetz. mit Brom-Allyl u. -Methyl *N. Menschutkin* 2 1425; Umsetz. mit *α*-Brom-*i*-valeriansäure-äthylester *C. A. Bischoff* 3 3026; Verkett. mit *α*-Bromfettsäurebromiden *ders.* 3 3237. — Chlorhydrat, Schmp., Sdp. *F. Ullmann* 2 1699. — Phenyl-, *o*-, *m*- u. *p*-tolylsulfaminsäure Salze, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, K. Petow* 1 990, 992.

o-Toluidin, Einw. auf *o*-Xylylendibromid *M. Scholtz* 1 415, 421; Geschw. d. Umsetz. mit Brom-Allyl u. -Methyl *N. Menschutkin* 2 1425; Einw. von *α*-Brom-propionsäure-äthylester, Löslichk. d. Bromhydrats in CHCl₃, Aether, Benzol, Ligroin *C. A. Bischoff* 3 3025; Verkett. mit *α*-Brom-*i*-valerylbromid *ders.* 3 3237. — Chlorhydrat, Schmp., Sdp. *F. Ullmann* 2 1699. — Phenyl-, *o*- u. *p*-tolylsulfamins. Salze, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, K. Petow* 1 990, 991.

p-Toluidin, Einw. auf *o*-Xylylenbromid *M. Scholtz* 1 415, 422; Condensat. mit Bronztraubensäure + Formaldehyd *O. Doebner, Bischoff* 1 692; Geschw. d. Umsetz. mit Brom-Allyl u. -Methyl *N. Menschutkin* 2 1425; Oxydat. zu *p*-Nitroso-toluol *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1524; Einw.: auf Trimethylenbromid *C. A. Bischoff* 3 3247; auf Formaldehyd *ders.* 3 3252. — Chlorhydrat, Schmp., Sdp., Dampfdichte *F. Ullmann* 2 1699. — Phenyl-, *o*-

- u. *p*-tolylsulfamins. Salze, Bild., Eig., Anal. A. *Michaelis, K. Petow* 1 989, 991.
- C₇H₁₀O** Methyl-1-*Δ*⁵-cyclohexanon-5, Verb. gg. NH₂.OH, Bezieh. d. Oxime von Knoevenagel u. Hagemann zu einand., Ueberf. in Methyl-1-oximino-1-cyclohexanonoxim-5 C. *Harries, L. Jablonski* 2 1375, 1383; Ueberf. in Dimethyl-1,1'-diketo-3,3'-di-hexahydrophenyl C. *Harries, F. Kaiser* 2 1806. — Oxim, Bezieh. d. — von Knoevenagel u. Hagemann zu einand. C. *Harries, L. Jablonski* 2 1375, 1383.
- Tetrahydrobenzaldehyd (*soy.* —), Constitut. R. *Willstätter* 2 1544.
- Tropilen, Constitut. R. *Willstätter* 2 1544.
- C₇H₁₀O₂** Aethyliden-acetylaceton, Bild., Eig., Condensat. mit Amino- u. Methylamino-Acetylaceton E. *Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1028.
- β*-Tetrahydro-benzoësäure, Ueberf. in d. Chlorid (deb. PCl₅). — Darst. d. Amids O. *Aschan* 2 2349.
- Verb. (C₇H₁₀O₂)_x (aus Strophanthidin), Bild., Eig., Anal. F. *Füst* 1 540.
- C₇H₁₀O₃** *α,γ*-Dimethylglutarsäure-anhydrid, Darst. mittels Essigsäureanhydrid bei Ggw. von Soda K. *Auwers* 2 2113.
- C₇H₁₀O₄** *α*-Aethyliden-glutarsäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Anhydrid, Reduct., Addit. von HBr u. Br, Umlager. in *α*-Vinyl-glutarsäure F. *Fichter, A. Eggert* 2 1998.
- δ*-Caprolacton-*γ*-carbonsäure, Trockne Destillat. d. Ca-Salzes. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *α*-Aethyliden-glutarsäure F. *Fichter, A. Eggert* 2 1998.
- cis-cis*-Cyclopentan-dicarbonensäure-1,3, Bild., Eig., Anal., elektr. Leitfähig., Umlager. in *cis-trans*-Cyclopentandicarbonensäure-1,3, Salze, Dimethylester, Diamid, Imid, Diamid K. T. *Pospischill* 2 1953.
- cis-trans*-Cyclopentan-dicarbonensäure-1,3, Bild., Eig., Anal., elektr. Leitfähig., Salze K. T. *Pospischill* 2 1954.
- Dihydropiperylendicarbonensäure, Bild. von 2 versch. —, Eig., Anal., Einw. von Br R. *Willstätter* 2 1548.
- Säure C₇H₁₀O₄ (*γ*-Oxy-pimelinsäure-lacton?), Bild. aus Piperylendicarbonensäure, Eig., Anal., Titrat., elektr. Leitfähig. (Rothmund) R. *Willstätter* 2 1537, 1551.
- α*-Vinyl-glutarsäure, Bild., Eig., Anal. F. *Fichter, A. Eggert* 2 2000.
- C₇H₁₀O₅** *i*-Butyryl-malonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit Benzalacetessigester E. *Knoevenagel, W. Faber* 3 2770.
- C₇H₁₀O₆** Diacetyl-glycerinsäure, [α]_D u. [M]_D d. homolog. Ester L. *Tschüchaeff* 1 366. — Methylester, Opt. Verh. *ders.* 2 1779.
- Oxy-ketopimelinsäure. — Aethylester, Bild. aus Oxal-

- $C_7H_{10}N_2$ Ävulinsäureester, Eig., Anal., Reduct. zu *n*-Pimelinsäure *W. Wislicenus, K. Goldstein, M. Münzesheimer* 1 626.
 Methyl-*m*-phenylendiamin, Gemeinsame Oxydat. mit *p*-Phenylendiamin *G. F. Jaubert* 1 1179.
 Methyl-*o*-phenylendiamin (*o*-Amido-methylanilin), Condensat. mit Tetraoxychinon *F. Kahrman, A. Duret* 2 2440.
m-Tolylendiamin, Condensat. mit Acetessigester *E. Besthorn, H. Byeack* 1 798.
p-Tolylhydrazin, Bild. aus Nitroso-*p*-tolylhydroxylamin, Eig. *E. Bamberger* 1 582.
- $C_7H_{11}N_2$ γ -Lutidyl-hydrazin, Bild., Eig., Anal. *W. Marckwald, W. Iffland* 2 2497.
- $C_7H_{12}O$ cyclo-Heptanon, Ueberf. in cyclo-Heptanon-sulfonal *O. Wallach, W. Borsche* 1 339.
 Methyl-cyclo-hexanon, Ueberf. in Methyl-hexanon-sulfonal *O. Wallach, W. Borsche* 1 339.
 Suberon, Bild. aus Abbauprodukt d. Eczonins, Eig., Anal., Dibenzalverb., Semicarbazon, Oxydat. zu Pimelinsäure *R. Willstätter* 2 2507.
- $C_7H_{12}O_2$ Acetyl-*i*-Butyryl-Methan, Bild., Eig., Anal. d. Cu-Verb. *M. Conrad, R. Gast* 2 1342.
- $C_7H_{12}O_3$ δ -(ω -)Dimethyl-äpvulinsäure, Litt., Eig., Oxim, Ag-Salz *F. Tiemann, F. W. Semmler* 2 2311.
 Hexahydrosulicylsäure, Mol. Lösungsvol. *I. Traube* 2 1566.
 Methyl-5-oxy-1-cyclopentan-carbonsäure-5(?), Bild. aus d. Verb. $C_{10}H_{14}O_2$ (aus Campherchinon), Eig., Anal., Titrat., Mol.-Gew., Ag-Salz *O. Manasse, E. Samuel* 3 3259.
m-Oxy-hexahydrobenzoesäure, Mol. Lösungsvol. *I. Traube* 2 1566.
- $C_7H_{12}O_4$ α -Aethyl-glutarsäure, Bild. aus α -Aethylidenglutarsäure, Eig., Anal. *F. Fichter, A. Eggert* 2 1999.
 $\alpha\gamma$ -Dimethyl-glutarsäuren, Verb. gg. Essigsäureanhydrid u. Soda *K. Auwers* 2 2113.
asymm. α -(*gem*-)-Dimethyl-glutarsäure (Dimethyl- γ -pentandisäure), Bild. aus Jonon bzw. Oxyjonolacton, Eig., Anal., Ag-Salz *F. Tiemann* 1 862; Bild. aus β -Jonon *ders.* 1 873; Bild. beim Abbau d. *i*-Geraniumsäure, Anal. d. Anilsäure *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 385; Bild. aus Tetrahydrocarvon *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2075.
 Malonester α . $C_7H_{12}O_4$, Malonsäure, Diäthylester d. — .
n-Pimelinsäure, Bild. aus Oxallävulinsäureester bzw. Oxyketopimelinsäureester, Eig., Anal. *W. Wislicenus, K. Goldstein, M. Münzesheimer* 1 626; Bild. aus Piperylendicarbonsäure, Eig., Anal., Salze *R. Willstätter* 2 1534, 1550; Bild. aus Suberon *ders.* 2 2508. — Diäthylester, Relat. Verseifungsgeschw. *Edv. Hjelt* 2 1846.

- C₇H₁₂O₅** Digitoxosecarbonsäurelacton, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Ca-Salz d. Säure *H. Kiliani* 2 2456.
 γ-Oxy-pimelinsäure, Bild. aus d. Lacton (Säure C₇H₁₀O₄), Anal. d. Ag-Salzes *R. Willstätter* 2 1552.
- C₇H₁₃N** *N*-Methyl-pipecolein, Einw. von Formaldehyd *A. Ladenburg* 1 286.
 Norhydrotropidin, Umwandl. in α-Aethyl-pyridin *R. Willstätter* 2 1541.
- C₇H₁₁O** Di-*i*-propyl-keton. — Phenylhydrazon, Ueberf. in β-Dimethyl-α-*i*-propyl-indolenin *G. Plancher* 2 1498.
 Oenanthol, Condensat.: mit Acetessigester *E. Knoevenagel* 1 737; mit Malonester *ders.* 3 2590; Acetalisir. *L. Claisen* 1 1014.
- C₇H₁₁O₂** Acroleinacetal, Darst., Eig., Anal., Dibromid, Ueberf. in Oxychlor-propionacetal u. Glycerinaldehydacetal *A. Wohl* 2 1798, 1799.
 Oenanthsäure, Ueberf. in d. Chlorid (dch. PCl₃). — Darst., Eig., Anal. d. Amide *O. Aschun* 2 2348.
- C₇H₁₁O₃** β-Diäthyl-äthylidenmilchsäure, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz *M. Conrad, R. Gast* 3 2955.
 Epihydrinaldehyd-acetal, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl* 2 1799.
 Lävulinmethylal, Bild. aus α-Methyl-furfuran, Eig., Anal., Hydrazon, Oxim, Polymerisat., Verh. gg. KMnO₄, alk. Br-Lsg., Ueberf. in Lävulinaldehyd *C. Harries* 1 41.
- C₇H₁₁O₄** Brenztraubensäure-diäthylacetal. — Aethylester, Verh., Ueberf. in α-Aethoxyacrylsäureäthylester *L. Claisen* 1 1020.
 α-Diäthoxy-propionsäure. — Aethylester, Darst. aus Brenztraubensäureester *L. Claisen* 1 1012.
- C₇H₁₁O₅** Digitalose, Bild., Formel *H. Kiliani* 2 2460.
- C₇H₁₄O₆** Digitalonsäure, Bild., Eig., Anal. d. Ca-Salzes *H. Kiliani* 2 2460.
 Digitoxosecarbonsäure, Bild., Eig., Anal. d. Ca-Salzes *H. Kiliani* 2 2456.
 α-Methyl-glucosid, Nitrir. *W. Will, F. Lenze* 1 80.
 Methyl-*d*-mannosid, Nitrir. *W. Will, F. Lenze* 1 80.
- C₇H₁₁O₇** α-Glucoseptose, Nitrir. *W. Will, F. Lenze* 1 79.
- C₇H₁₅N** α-Aethyl-piperidin, Darst., Eig., Salze, Ueberf. in *N*-Methyl-α-äthyl-piperidin *A. Ladenburg* 1 290.
 β-Aethyl-piperidin, Bild. aus β-Aethyl-*ε*-chlor-amylamin, Eig., Salze, Anal. d. Chlorhydrats, Spalt. in d. opt. Componenten *A. Günther* 2 2140.
d-β-Aethyl-piperidin, Bild., Eig., *l*-Bitartrat, Chlorhydrat *A. Günther* 2 2142.
l-β-Aethyl-piperidin, Bild., Eig., *d*-Bitartrat, Chlorhydrat *A. Günther* 2 2141.

- N*-Aethyl-piperidin, Einw. von H_2O_2 , Rückbild. aus *N*-Aethyl-piperidinoxid *W. Wernick, R. Wolfenstein* 2 1554.
Dimethylamino-5-penten-1 (sog. Dimethyl-piperidin), Bild. aus *N*-Methyl-piperidin-Jodmethylat, Fig., Addit. von HCl, Ueberf. in *N,α*-Dimethyl-pyrrolidin-chlormethylat *G. Fenner, J. Tafel* 1 313.
 β -Methyl-hexamethylenamin, Umsetzungsgeschw. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 2 1423.
N-Methyl-pipecolin, Darst., Eig., Anal., Salze d. — u. d. Chlormethylates *A. Ladenburg* 1 291; Bild., Eig., Salze *E. Lipp* 1 590.
- $C_7H_{16}O_2$ Aceton-diäthylacetal, Darst. *L. Claisen* 1 1012; Ueberf. in β -Aethoxy-propylen *ders.* 1 1021.
- $C_7H_{16}O_3$ Orthoameisensäure-triäthylester s. Orthoameisensäure, CH_4O_3 .
- $C_7H_{16}O_4$ Glycerinaldehyd-acetal, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Glycerosazon, Verseif. zum Glycerinaldehyd *A. Wohl* 2 1799, 2394.
- $C_7H_{16}S$ Aethyl-*i*-Amyl-Sulfid, Opt. Verh., Vereinig. mit Jodmethyl *A. Brjuchonenko* 3 3178.
- 7 III —
- $C_7H_3O_2Br_3$ *symm.* Tribrombenzoesäure. — Methylester, Darst. mittels Diazomethan, Eig., Anal. *dess. H. Pechmann* 1 502.
- $C_7H_3O_2N_3$ Dinitro-3,5-salicylnitril, Bild., Eig., kryoskop. Verh. *K. Auwers, A. J. Walker* 3 3043.
- $C_7H_3O_2N_3$ *symm.* Trinitro-benzoesäure, Verh. gg. Diazomethan *H. v. Pechmann* 1 502. — Aethylester, Verh. gg. Diazomethan *J. L. Heinke* 2 1400.
- $C_7H_4OCl_2$ Dichlor-2,5-benzaldehyd, Acetalisir. *E. Fischer, G. Giebe* 1 546.
- $C_7H_4O_2N_2$ Nitro-5-salicylnitril, Bild., Eig., kryoskop. Verh. *K. Auwers, A. J. Walker* 3 3043.
Nitro-6-salicylnitril, Bild., Eig., Anal., kryoskop. Verh. *K. Auwers, A. J. Walker* 3 3043.
- $C_7H_4O_4N_2$ α, γ -Dicyanoglutaconsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Na- u. Ca-Verb., Ueberf. in d. Diamid d. Dicarboxyglutaconsäureesters *G. Errera* 1 1241.
- $C_7H_4N_2Cl$ *p*-Chlorbenzol-*syn*-diazocyanid, Bild., Eig. *A. Hantzsch* 1 638.
- C_7H_5ON *o*-Cyan-phenol (Salicylsäurenitril), Constitut. u. kryoskop. Verh. d. — u. seiner Deriv., Darst., Salze, Aether, Benzylester, Bromir., Nitrir. *K. Auwers, A. J. Walker* 3 3037.
p-Cyan-phenol, Benzylir. *K. Auwers, A. J. Walker* 3 3041.
- $C_7H_5ON_2$ Oxy-*s*-phentriazin (Benzazimid), Bild. aus *l*-Aminoindazol, Eig., Anal., Verh. gg. α -Naphthylamin u. Resorcin *E. Bamberger, A. v. Goldberger* 3 2636.

- C₇H₅OCl** Benzoylchlorid s. C₇H₅O₂, Benzoësäure, Chlorid d. —
m-Chlor-benzaldehyd, Condensat. mit Acetondicarbon-
 säure *P. Petrenko-Kritschenko* 2 1512.
- C₇H₅O₂N** Carbonyl-*o*-aminophenol, Bild. bei d. Zers. von Ben-
 zoyl-*o*-oxyphenyl-urethan, Benzoylverb. *J. H. Ransom* 1 1063.
- C₇H₅O₂Cl** *o*-Chlorbenzoësäure. — Chlorid, Bild. aus *o*-Sulfo-
 benzoësäuredichlorid *R. List, M. Stein* 2 1653. — Phe-
 nylester, Bild., Fig., Anal. *A. Michaelis, W. Kerkhof* 2 2173.
- C₇H₅O₂Br** Brom-5-salicylaldehyd. Condensat. mit Methyl-*p*-tolyl-
 keton *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 714 Ann.: Bild.,
 Fig. *K. Auwers, A. J. Walker* 3 3042. — Oxim, Bild.,
 Fig., Anal., Ueberf. in Brom-5-salicylnitril *dis.* 3 3042.
- C₇H₅O₃N** *m*-Nitro-benzaldehyd, Condensat. mit Acetessigeste-
 r *E. Knoevenagel* 1 731; Acetalisir. *L. Claisen* 1 1016;
 Condensat.: mit Acetondicarbonsäure *P. Petrenko-Krit-
 schenko* 2 1512; mit Hydrocotarnin *J. Kersten* 2 2100;
 elektrolyt. Reduct. *W. Löb* 2 2201, 2204; Ueberf. in
m-Nitrobenzylidenanilin u. *m*-Nitrozimmtsäure *E. Knoeve-
 nagel* 3 2610.
o-Nitro-benzaldehyd, Condensat.: mit Nitromethan *Th.
 Posner* 1 657; mit Malonsäure *E. Knoevenagel* 3 2609.
p-Nitrobenzaldehyd, Condensat.: mit Aceton u. Aceton-
 dicarbonsäure *P. Petrenko-Kritschenko* 2 1511; Amino-
 naphtholen *R. Mühlau* 2 2258; Malonester *E. Knoevenagel*
 3 2593; Malonsäure, Ueberf. in *p*-Nitrozimmtsäure *ders.*
 3 2612.
- C₇H₅O₄N** Cinchomeronsäure, Bild. aus Homonicotinsäure *W.
 Koenigs* 2 2365.
m-Nitro-benzoësäure, Elektrolyt. Reduct. bei Ggw. von
p-Nitrotoluol, *m*-Nitrobenzolsulfosäure, *p*-Nitranilin, *p*-Ni-
 tranilinsulfosäure, *p*-Nitrodimethylanilin *W. Löb* 2 2204.
- C₇H₅O₄Cl₂** Acetonoxalsäure-chlorid, Bild., Fig., Anal. *R. Schiff*
 2 1305.
- C₇H₅O₅N** Pyridon-4-dicarbonsäure-3,5, Bild., Fig., Ueberf. in
p-Pyridon. — Diäthylester, Bild., Fig., Anal. *G. Errera*
 2 1690.
- C₇H₅O₆N** Cyan-carboxyglutaconsäure. — Triäthylester, Bild.,
 Fig., Ueberf. in Dioxy-2,6-nicotinsäureester *G. Errera*
 1 1243.
 Dioxy-2,6-pyridin-dicarbonsäure-3,5 (Dioxy-2,6-
 nicotinsäure) — Diäthylester, Bild. aus d. Diamid
 d. Dicarboxyglutaconsäureesters u. aus Cyan-dicarboxy-
 glutaconsäureester, Fig., Anal. d. Na-Verb. — Mono-
 äthylester, Bild., Fig., Anal. d. Na-Salzes, Ueberf. in
 Dioxy-2,6-pyridin-carbonsäureester-3, Einw. von Brom-
 wasser, Ueberf. in Dioxy-2,6-pyridin *G. Errera* 1 1242.
- C₇H₅O₆N₃** *symm.* Trinitro-toluol, Einw. von Diazomethan *J. L.
 Heinke* 2 1399.

- C₇H₅NS** Benzothiazol, Bild. aus Dimethylanilin u. *i-p*-Methylbenzothiazol *R. Möhtau, V. Klopfer* 3 3164.
Benz-*i*-thiazol, Einw. von Phenylhydrazin u. Hydrazin *S. Gabriel, E. Leupold* 2 2185.
- C₇H₅O₂S** Thiobenzoësäure. — Amid, Ueberf. in Diphenyl-dihydro-tetrazin *A. Junghahn* 1 312.
- C₇H₅O₂S** Thiosalicylsäure, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *R. List, M. Stein* 2 1668.
- C₇H₅O₂S** Benzylsulton, Definit., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *o*-Oxybenzylsulfosäure, Bromir., Nitrir. *W. Marckwald, H. Frahne* 2 1855, 1857.
Sulfobenzid (von List und Stein), Bezeichn. als Tolylsulton *W. Marckwald, H. Frahne* 2 1854.
Tolylsulton (Sulfobenzid), Bild., Eig., Anal., Verb. gg. Alkalien, Oxydat. *R. List, M. Stein* 2 1666; vgl. *W. Marckwald, H. Frahne* 2 1854.
- C₇H₅O₂N₂** Dinitro-2,4-anisol, Bild. aus *o*-Jod-anisol, Eig., Anal. *P. Jannasch, W. Hinterskirch* 2 1710.
- C₇H₅O₂N₄** *o,p*-Dinitro-Nitroso-methylanilin, Bild., Eig., Anal. *R. Stoermer, P. Hoffmann* 2 2530.
- C₇H₅O₂S** *o*-Sulfobenzoësäure, Bild. aus Tolylsulton, isom. Dichloride, Monoäthylester u. Chlorid dess., Diphenylester, Dianilid *R. List, M. Stein* 2 1648, 1652, 1660, 1668. — *C*-Äthylester, Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes *dies.* 2 1660. — Chlorid, Bild., Eig., Einw. von NH₃ *dies.* 2 1660. — Dianilid, Bild. aus d. beid. *o*-Sulfobenzoësäurechloriden *dies.* 2 1638.
- C₇H₅NCl₃** Trichlor-methylanilin, Bild., Eig., Anal. *W. Hentschel* 1 249.
- C₇H₅ClBr** *o*-Chlor-*p*-brom-toluol, Bild. aus *o*-Chlor-*p*-tolylphosphinsäure, Eig., Oxydat. zu *o*-Chlor-*p*-brombenzoësäure *P. Melchiker* 3 2915.
- C₇H₇ON** *o*-Amino-benzaldehyd, Condensat. mit Nitromethan, Umwandl. in sein Anhydrid *Th. Posner* 1 658; Einw. von Hydrazin *S. Gabriel, E. Leupold* 2 2186, 2187. — Acetylverb., Ueberf. in Chinolinderivate *R. Pschorr* 2 1291. — Phenylhydrazon, Bild. aus Benz-*i*-thiazol u. Phenylhydrazin, Eig., Anal. *S. Gabriel, E. Leupold* 2 2186.
p-Amino-benzaldehyd, Condensat. mit *p*-Aminodimethylanilin *R. Möhtau* 2 2252.
Benzamid s. C₇H₅O₂, Benzoësäure, Amid d. —
o-Nitroso-toluol, Polymerisat. zu 4-Nitroso-2,3-ditolyhydroxylamin *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1517; Bild. aus *o*-Ditolyquecksilber u. N₂O₃ od. N₂O₄, Eig. *J. Kunz* 2 1530.
p-Nitroso-toluol, Bild. aus *p*-Toluidin, Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1524; Bild. aus (CH₃.C₆H₄)₂Hg u. N₂O₃ od. N₂O₄, Eig. *J. Kunz* 2 1528.†

- C₇H₇O₂J** *o*-Jod-anisol, Darst., Eig., Ueberf. in Dinitro-2,4-anisol u. *o*-Anisol-jodidchlorid, Bild. aus *o*-Jodoso-anisol *P. Jannasch, W. Hinterskirch* 2 1710, 1714; Ueberf. in *o, o'*-Dimethoxy-diphenyl *P. Jannasch, E. Koelitz* 2 1745.
- C₇H₇O₂Sb** *p*-Tolylistibinoxyd, Bild., Eig. *J. Hasenbäumer* 3 2914.
- C₇H₇O₂N** *m*-Amino-benzoësäure, Einw. von *m*-Benzylidenhydrazonbenzoësäure auf diazotirt. — *E. Wedekind, L. Stauwe* 2 1755.
- o*-Amino-benzoësäure (Anthranilsäure), Fluorescenz d. — in versch. Lösungsmitteln *B. Pawlewski* 2 1693; Einw. von *m*-Benzylidenhydrazonbenzoësäure auf diazotirt. — *E. Wedekind, L. Stauwe* 2 1755. — Acetylverb., Darst. mit Thioessigsäure, Eig., Anal. *B. Pawlewski* 1 663.
- p*-Aminobenzoësäure, Einw. von *m*-Benzylidenhydrazonbenzoësäure auf diazot. — *E. Wedekind, L. Stauwe* 2 1755.
- Benzhydroxamsäure, Einw. von Chlorfumarsäureester auf d. Amid *C. Wolf* 2 2110; Darst., Einw. von Hydroxylamin auf d. Chlorid *H. Ley* 2 2127.
- Chinonoxim-methyläther, Bild. aus Nitrosophenol u. Diazomethan bez. $\text{CH}_3\text{J} + \text{KOH}$, Eig. *H. v. Pechmann, E. Seel* 1 296, 299.
- Homonicotinsäure, Einw. von Br, Condensat. mit Paraldehyd u. Formaldehyd *W. Koenigs* 2 2365.
- o*-Nitro-toluol, Elektrolyt. Reduct. bei Ggw. von Nitrobenzol *W. Löb* 2 2205.
- p*-Nitro-toluol, Elektrolyt. Reduct. bei Ggw. von *m*-Nitrobenzoësäure *W. Löb* 2 2204.
- Trigonellin, Vork. im Samen von *Strophanthus hispidus*, Eig., Anal., Trenn. von Cholin, Ueberf. in Nicotinsäure *H. Thoms* 1 271; Vork. im Samen von *Strophanthus Kombé ders.* 1 404.
- C₇H₇O₂N₃** Nitro-formaldehydrazon, Constitut. *F. Hamberger* 3 2627. Verb. $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$ (aus Anilino-oximino-essigester), Nicht-Bintheitlichk. d. — *M. Jovitschitsch* 3 3036.
- C₇H₇O₂J** *o*-Jodoso-anisol, Bild., Eig., Verh. gg. HJ *P. Jannasch, W. Hinterskirch* 2 1713.
- C₇H₇O₂N** *p*-Amino-salicylsäure, Gemeins. Oxydat. mit *m*-Oxydiphenylamin *G. F. Jaubert* 1 1184.
- p*-Nitro-benzylalkohol, Bild. aus *p*-Nitrobenzyl-nitramin, *p*-Nitrobenzyl-*i*-nitramin und deren Äthern, Sulfurir. *A. Hantsch, W. Hilland* 1 183.
- C₇H₇O₂N₃** Methyl-*p*-Nitrophenyl-Nitrosamin, Einw. von $(\text{NH}_4)\text{SH}$ *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2923.
- p*-Nitro-diazobenzol-O-methyläther, Spectrochem. Verb. u. Constitut. *J. W. Brühl* 2 1467.
- p*-Nitro-Nitroso-methylanilin, Bild. Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Nitro-methylanilin u. *o, p*-Dinitro-methylanilin *R. Stürmer, P. Hoffmann* 2 2528.

- $C_7H_7O_3J$ *o*-Jodo-anisol, Bild., Fig. *P. Jannasch, W. Hinterskirch* 3 1714.
- $C_7H_7O_4N$ α',γ -Dioxy- α -picolin-carbonsäure (α',γ -Diketo-tetrahydro- α -picolin-carbonsäure). — Aethylester, Bild., Fig., Anal., Verseif., Salze, Ueberf. in α',γ -Dioxy- α -picolin, Bromir., Dioxim *E. Knoevenagel, A. Fries* 1 765, 768.
- $C_7H_7O_4N_3$ *o,p*-Dinitro-methylanilin, Bild. aus *p*-Nitro-Nitrosomethylanilin, Fig., Anal., Ueberf. in d. Nitroverb. *R. Stoerner, P. Hoffmann* 2 2523.
- Methyl-*o*-nitrophenyl-nitramin, Bild., Fig., Anal., Einw. von $NH_4.SH$ *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2926.
- Methyl-*p*-nitrophenyl-nitramin, Einw. von $(NH_4).SH$ *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2926.
- p*-Nitrobenzyl-nitramin, Bild., Fig., Oxydat. zu *p*-Nitrobenzoesäure, Salze, N- u. O-Methyläther, Verh. gg. Schwefelsäure (Hilland); mol. Lösungsvol. (I. Traube) *A. Hantzsch* 1 181, 183; spectrochem. Verh. u. Constitut. d. — u. seiner Aether *J. W. Brühl* 2 1471.
- p*-Nitrobenzyl-*i*-nitramin, Bild., Umwandel. in 2 isom. Methyläther, Verh. gg. Schwefelsäure (Hilland), mol. Lösungsvol. (I. Traube) *A. Hantzsch* 1 182, 184.
- $C_7H_7O_6P$ Salicyl-O-phosphinsäure, Bild. aus Salol-O-phosphinsäure, Fig., Spalt. *A. Michaelis, W. Kerkhof* 2 2175.
- $C_7H_7N_6$ Thiobenzamid s. C_7H_7OS , Thiobenzoesäure, Amid d. —.
- C_7H_7SSb *p*-Tolylstibinsulfid, Bild., Fig. *J. Hasenbäumer* 3 2914.
- $C_7H_7ON_2$ Benzoyl-amidoxim (Benzhydroxamsäureamid), Einw. von Chlorfumaroesäureester. — Chlorhydrat, Fig., Anal. *C. Wolf* 2 2110.
- Benzhydrazid (Benzoyl-hydrazin), Einw. auf Glucose, Glycerose, Glyoxal, Methylglyoxal *G. Finkus* 1 31.
- Diazobenzol-Methyläther, Bild. aus *i*-Nitroso-phenylhydroxylamin-Methyläther, Verseif. *E. Bamberger* 1 577, 585.
- i*-Diazo-*p*-toluol, Bild. d. K-Salzes aus N-Nitroso-*p*-tolylhydroxylamin *E. Bamberger* 1 582.
- Nitroso-methylanilin, Ueberf. in *p*-Nitro-Nitroso-methylanilin *R. Stoerner, P. Hoffmann* 2 2528.
- Salicylaldehyd-Hydrazon, Bild. aus *o*-Aldehydphenylkohlensäureester u. Salicylaldehyd, Fig., Anal., Ueberf. in Oxybenzalazin, Einw. von Salicylaldehyd *H. Cajar* 3 2806.
- o*-Toluoldiazoniumhydroxyd, Kuppel. mit Benzol-azo-oxy-2-dimethylamino-4-benzol *C. Bülow, H. Wolfs* 1 491.
- Nitrat, Bild. aus *o*-Ditolylquecksilber u. N_2O_3 *J. Kuns* 2 1530.
- p*-Toluol-diazoniumhydroxyd, Kuppel. mit *m*-Dimethylaminophenol u. Benzol-azo-oxy-2-dimethylamino-4-benzol

- C. Bülow, H. Wolff* 1 492. — Nitrat, Bild. aus $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Hg}$ u. N_2O_5 , Ueberf. in *p*-Toluol-azo- β -naphthol *J. Kunz* 2 1528.
- C₇H₅ON** Dimethyl-1,7-hypoxanthin, Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3269.
- C₇H₅OHg** *o*-Tolyl-quecksilberhydroxyd. — Nitrat, Bild., Eig. *J. Kunz* 2 1530.
- p*-Tolyl-quecksilberhydroxyd, Bild., Eig. d. Chlorids u. Nitrates *J. Kunz* 2 1528.
- C₇H₅O₂N₂** Benzenyl-oxyamidoxim, Bild., Eig., Anal., Cu-Salz, Einw. von Essigsäureanhydrid, Constatut. *H. Ley* 2 2127.
- Benzyl-nitramin, Spectrochem. Verh. u. Constatut. d. —, seiner Aether u. Nitroprodd. *J. W. Brühl* 2 1471.
- Benzyl-*i*-nitramin, Spectrochem. Verh. u. Constatut. d. — u. seiner Aether *J. W. Brühl* 2 1472.
- Benzyl-nitroso-hydroxylamin, Verh. d. — u. seiner Benzyläther gg. Schwefelsäure *A. Hantsch, W. Hilland* 1 184; mol. Lösungsvol. d. Aether *I. Traube* 1 186; Methylir. *E. Bamberger* 1 585 Am.
- Cyan-imino-methylacetylaceton, Bild., Eig., Anal., Einw. von Alkali u. Na-Alkoholat, Addit. von Acetylaceton u. Acetessigestor *W. Traube* 3 2939, 2944.
- Diacetyl-1,1-diimino-2,3-trimethylen, Bild., Eig., Anal. *W. Traube* 3 2941, 2945.
- p*-Nitro-benzylamin, Ueberf. in *p*-Nitrobenzylurethan *A. Hantsch* 1 180.
- o*-Nitro-methylanilin, Bild. aus Methyl-*o*-nitrophenyl-nitramin, Eig., Anal., *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2927.
- p*-Nitro-methylanilin, Bild. aus d. Nitroverb. *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2529; Bild. aus Methyl-*p*-Nitrophenyl-Nitrosamin u. -Nitramin, Eig., Anal. *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2926, 2928. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Einw. von salpetrig. e. Salpater-Säure *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2529.
- i*-Nitroso-phenylhydroxylamin-Methyläther, Bild., Eig., Constatut., Reduct., Verscif. *E. Bamberger, Stiegelmann* 1 577, 583.
- N*-Nitroso-*p*-tolylhydroxylamin, Reduct., Schmp. *E. Bamberger* 1 576, 582.
- m*-Nitro-*p*-toluidin, Acetylverb., Verh. d. beiden Modificat. in Lsgg., Auffass. ders. als tautomere Formen *K. Schaum* 1 126.
- o*-Nitro-*p*-toluidin, Einw. von Oxalester *A. Reissert, J. Scherk* 1 395.
- Phenyl-*i*-nitramin-methyläther, Bild., Eig., Anal., Verscif., Constatut. *A. Hantsch* 1 179.
- C₇H₅O₂N₄** Dimethyl-1,7-dioxy-2,6-purin (Paraxanthin), Darst. aus Dimethyl-1,7-harnsäure bezw. Chlor-8-paraxanthin.

- Eig., Anal. *E. Fischer, H. Clemm* 3 2623; Verh. gg. Alkali *F. Fischer* 3 3269.
- Dimethyl-3,7-dioxy-2,6-purin (Theobromin), Bild. von Oxy-3,7-Dimethylharnsäure bei d. Oxydat. mit KClO_3 + HCl *H. Clemm* 2 1450; Bild. aus Chlor-8-theobromin u. Methyl-3-xanthin, Eig., Ueberf. in Chlortheobromin *E. Fischer, F. Ach* 2 1985; Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3269.
- $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Hg}$** *o*-Anisylquecksilberhydroxyd. — Jodid, Bild. aus *o*-Oxyphenyl-quecksilberchlorid *O. Dimroth* 2 2155.
- p*-Anisyl-quecksilberhydroxyd. — Jodid, Bild. aus *p*-Oxyphenyl-quecksilberchlorid *O. Dimroth* 2 2155.
- $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2$** Methyl-allyl-parabansäure, Bild., Eig. *R. Andreasch* 1 138.
- $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_1$** Dimethyl-1,3-harnsäure, Verh. gg. Alkali *E. Fischer*, 3 3267.
- Dimethyl-1,7-harnsäure, Ueberf. in Chlor-paraxanthin *E. Fischer, H. Clemm* 3 2622; Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3267.
- Dimethyl-3,7-harnsäure, Einw. von POCl_3 *E. Fischer, F. Ach* 2 1981, 1988; Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3267.
- Dimethyl-7,9-harnsäure, Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3267.
- $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{S}$** *p*-Toluolsulfosäure. — Amid, Ueberf. in *p*-Toluolsulfo-diäthylamid, Einw. von Trimethylenbromid *W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Hülshoff* 3 3262.
- $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{S}$** *o*-Oxy-benzylsulfosäure, Bild. aus Benzylsulton, Eig., Anal. von Salzen, Einw. von PCl_5 , KOH *W. Marckwald, H. Frahn* 2 1858.
- o*-Oxymethyl-benzolsulfosäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen *R. List, M. Stein* 2 1667.
- $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_{10}\text{N}_6$** α -Glucoseptose-hexanitrat, Bild., Eig., Anal. *W. Will, F. Lenz* 1 79.
- $\text{C}_7\text{H}_5\text{NCl}$** γ -Chlor- α, α' -lutidin, Ueberf. in γ -Lutidyl-hydrazin *W. Marckwald, W. Iffland* 2 2497.
- m*-Chlor-methylanilin, Bild., Eig., Verh. gg. salpetrige Säure *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2531.
- o*-Chlor-methylanilin, Bild., Eig., Einw. von salpetriger Säure *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2531.
- p*-Chlor-methylanilin, Bild., Eig., Verh. gg. salpetrige Säure *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2532.
- $\text{C}_7\text{H}_5\text{NBr}$** *m*-Brom-*p*-toluidin, Kuppel. von diazotirt. — mit Phenol, α -Naphtol, Salicylsäure *J. T. Hewitt, H. E. Stevenson* 2 1782.
- $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{S}$** Methyl-7-methylthio-6-purin, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Fischer* 1 437.
- $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_5\text{Cl}$** Methyl-7-methylamino-6-chlor-2-purin, Bild., Eig. Anal. *E. Fischer* 1 119; Umwandl. in Dimethyl-1,7-amino-2-oxy-6-purin ders. 1 544.

- C₇H₅ON** Amino-3-kresol-4, Bild., Eig., Anal. d. Mono- u. Di-Benzoylverbb., Ueberf. dera. in *p*-Methyl- μ -phenyl-benzoxazol *K. Auwers, H. Czerny* 3 2695.
o-Anisidin, Aethylr. *E. Diepolder* 1 495; Einw. auf *o*-Xylylenbromid *M. Scholtz* 1 416, 423, 1157.
p-Anisidin, Einw. von Oxalester *A. Piutti, R. Piccoli* 1 333; Einw. auf *o*-Xylylenbromid *M. Scholtz* 1 416, 423.
 α -Benzyl-hydroxylamin, Einw. auf: Benzanilidimidchlorid *H. Ley* 1 242; Ameisensäureester *G. Schroeter* 2 2192; Ameisensäure *J. U. Nef, H. Biddle* 3 2721.
 β -Benzyl-hydroxylamin, Einw. auf Imidchloride *H. Ley* 1 242; Verb. gg. alkoh. Salzsäure *E. Bamberger, J. Lagutt* 2 1504.
m-Tolyl-hydroxylamin, Einw. von Thionylaminen *A. Michaelis, K. Petow* 1 990.
o-Tolyl-hydroxylamin, Einw. von Thionylanilin *A. Michaelis, K. Petow* 1 990.
p-Tolyl-hydroxylamin, Verb. gg. Thionylanilin *A. Michaelis, K. Petow* 1 988.
- C₇H₅ON₅** Dimethyl-1,7-amino-2-oxy-6-purin (Dimethyl-1,7-guanin), Bild. aus Methyl-7-methylamino-6-chlor-2-purin, Eig., Anal. *E. Fischer* 1 544; Verb. gg. Alkali dera. 3 3270.
- C₇H₅O₂N₃** Methyl-*o*-Amino-*p*-nitro-phenyl-Amin, Condensat. mit Acetamino-4-naphtochinon-1,2 u. Oxy-2-naphtochinonimid-1,4 *F. Kehrmann, H. Jacob* 3 3092.
- C₇H₅O₂P** Methyl-phenyl-phosphinsäure, Bild. aus Methyl-phenyl-dipiperidin-phosphoniumhydroxyd *A. Michaelis, G. Schlüter* 1 1044.
- C₇H₅O₃Sb** *p*-Tolylstibindihydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Oxyd, Sulfid, Tetrachlorid *J. Hasenbäumer* 3 2914.
- C₇H₅O₃Sb** *p*-Tolylstibinsäure, Bild., Eig., Anal. *J. Hasenbäumer* 3 2914.
- C₇H₁₀ON₄** Methyl-7-purin-7-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer* 3 2561.
- C₇H₁₀O₂N₇** Diäthyl-parabansäure, Bild., Eig. *R. Andreasch* 1 138.
- C₇H₁₀O₄Br₂** Dibrom- α -äthylglutarsäure (α -Bromäthyl- α -Brompentandisäure), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in γ -Brom- δ -hexensäure *F. Fichter, A. Eggert* 2 2000.
 Dihydropiperylan-dicarbonsäure-dibromid (Dibrom-pimelinsäure), Bild., Eig., Anal. *R. Willstätter* 2 1549.
- C₇H₁₀O₅N₄** Oxy-Dimethyl-3,7-harnsäure, Bild., Eig., Anal., Spalt., Umwandl. in *i*-Oxy-Dimethyl-3,7-harnsäure *H. Clemm* 2 1450.
i-Oxy-Dimethyl-3,7-harnsäure, Bild., Eig., Anal., kystallograph. Untersuch. (Tietze), Spalt. *H. Clemm* 2 1451.

- $C_7H_{10}O_4N_2$ α -Methylglucosid-tetranitrat, Bild., Eig., Anal. *W. Will, F. Lenz* 1 80.
Methyl-*d*-mannosid-tetranitrat, Bild., Eig. *W. Will, F. Lenz* 1 80.
- $C_7H_{11}O_4N_2$ Allocaffursäure, Bild., Eig., Anal., Spalt. dch. Barytwasser *H. A. Torrey* 2 2160.
- $C_7H_{11}O_4Br$ α -Bromäthyl-glutarsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in γ, δ -Hexonsäure *F. Fichter, A. Eggert* 2 2000.
- $C_7H_{12}ON_2$ Caffeldin, Bild. aus Caffeldindicarbonsäure *A. Einhorn, E. Baumeister* 1 1139.
- $C_7H_{13}ON$ Piperino-acetaldehyd, Bild., Eig., Anal., Salze, Verh. gg. Condensationsmittel, Oxim, Semicarbazon *R. Störmer, Schneider* 2 2541.
- $C_7H_{13}O_2N$ Methyl-1-oxamino-1-cyclo-hexanon. — Oxim, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. HgO *C. Harries, L. Jablonki* 2 1338.
Piperidino-essigsäure, Bild., Eig., Anal., Äthylester *C. A. Bischoff* 3 2840.
- $C_7H_{13}O_2Br$ *d*-Brom-propionsäure-*i*-butylester, Autoracemisir. *P. Walden* 2 1419.
- $C_7H_{14}O_2Br_2$ β, γ -Dibrompropionaldehyd-diäthylacetal (Acroleinacetal-dibromid), Darst., Eig., Anal., Einw. von alkoh. KOH *L. Claisen* 1 1015, 1021; Bild., Eig., Verh. gg. Alkalien *A. Wohl* 2 1798.
- $C_7H_{15}ON$ N-Aethyl-piperidinoxid, Bild., Eig., Anal., Salze, Verh. gg. HCl, Ueberf. in N-Aethyl-piperidin, Mol.-Gew., Constitut., Spalt. in Äthylen u. δ -Amino-valeraldehyd *W. Wernick, R. Wolfenstein* 2 1555.
- $C_7H_{15}O_2Cl$ Chlorpropion-acetal, Bild., Eig., Ident. mit Alsberg's Chlorhydrinäther, Ueberf. in Acroleinacetal *A. Wohl* 2 1797.
Diäthyl-chlorhydrin (Chlorhydrinäther von Alsberg), Constitut. *A. Wohl* 2 1797.
- $C_7H_{15}O_2Cl$ Oxy-chlor-propionacetal, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Epihydrinaldehyd-acetal u. Glycerinaldehyd-acetal *A. Wohl* 2 1799.
- $C_7H_{16}NCl$ β -Aethyl-2-chlor-amylamin, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Ueberf. in β -Aethyl-piperidin *A. Günther* 2 2139.
Dimethylamina-5-chlor-2-pentan, Bild., Umwandel. d. Chlorhydrate in N, α -Dimethyl-pyrrolidin-Chlormethylat *G. Fenner, J. Tafel* 1 913.
- $C_7H_{17}ON$ N-Methylpiperidin-methylhydroxyd. — Jodid, Ueberf. in N, α -Dimethyl-pyrrolidin *G. Fenner, J. Tafel* 1 913.
Trimethyl-N, N, 2-pyrrolidoniumhydroxyd, Jodid, Salze d. Chloride u. Ueberf. dess. in N, α -Dimethylpyrrolidin *G. Fenner, J. Tafel* 1 912.
- $C_7H_{18}OS$ Methyl-äthyl-*i*-butyl-sulfidhydroxyd. — Chlorid, HgCl₂-Doppelsalze, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Aether *D. Strömholm* 2 2286, 2293.

Methyl-di-*i*-propyl-sulfinhydroxyd. — Chlorid, HgCl₂-Doppelsalz, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Aether *D. Strömholm* 2 2287, 2300.

Methyl-di-*n*-propyl-sulfinhydroxyd. — Chlorid, HgCl₂-Doppelsalz, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Aether *D. Strömholm* 2 2287, 2300.

7 IV

- C₇H₅ONBr₂** Dibrom-3,5-salicylnitril, Bild., Eig., Anal., kryoskop. Verh. *K. Auwers, A. J. Walker* 3 3042.
- C₇H₅O₂NCl₂** Nitro-2-dichlor-3,6-benzaldehyd, Acetalisir. *E. Fischer, G. Giebe* 1 547.
- C₇H₅O₂N₂Br** Nitro-3-brom-5-salicylnitril, Bild., Eig., Anal., kryoskop. Verh. *K. Auwers, A. J. Walker* 3 3043.
- C₇H₅ONBr** Brom-5-salicylnitril, Bild., Eig., Anal., Nitrir., kryoskop. Verh. *K. Auwers, A. J. Walker* 3 3042.
- C₇H₄O₂ClBr** *o*-Chlor-*p*-brom-benzoësäure, Bild. aus *o*-Chlor-*p*-bromtoluol, Eig. *P. Melchiker* 3 2916.
- C₇H₄O₂Cl₂S** *o*-Sulfobenzoësäuredichlorid, Labiles —, Darst., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Zirngiebl), Verh. gg. Wasser, NH₃, Anilin, Alkohol, Phenol, Benzol + AlCl₃, Reduct. *R. List, M. Stein* 2 1653.
- o*-Sulfobenzoësäuredichlorid, Rohes —, Bild., Eig., Zus., Einw. von kohlen. NH₃, *R. List, M. Stein* 2 1649.
- o*-Sulfobenzoësäuredichlorid, Stabiles —, Darst., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Zirngiebl), Verh. gg. Wasser, NH₃, Anilin, Alkohol, Phenol, Benzol + AlCl₃, Reduct. *R. List, M. Stein* 2 1652.
- o*-Sulfobenzoësäuredichlorid, *Symm.* — von Remsen (Smp. 79°), Bezeichn. als stabiles *o*-Sulfobenzoësäuredichlorid *R. List, M. Stein* 2 1651, 1670.
- o*-Sulfobenzoësäuredichlorid, *Unsymm.* — von Remsen (Smp. 21–22°), Zus. *R. List, M. Stein* 2 1653.
- C₇H₅ON₂S** *o*-Rhodan-benzoldiazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig. *B. Hirsch* 1 1261.
- p*-Rhodan-benzoldiazoniumhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig., Anal. *B. Hirsch* 1 1259. — Chlorid, Darst., Eig. *ders.* 1 1258.
- C₇H₅O₂NS** Benzoësäuresulfinid (Saccharin), Bild. aus *o*-Sulfobenzoësäurechlorid, *o*-Cyan-benzolsulfonsäurechlorid, *o*-Sulfaminbenzoësäureäthylester, Benzoësäurephenylester-*o*-sulfchlorid, Dithiosalicylsäureamid *R. List, M. Stein* 2 1649.
- o*-Cyan-benzolsulfosäure, Bild., Eig., Anal. d. NH₄-Salzes, Einw. von PCl₅. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. *R. List, M. Stein* 2 1650, 1657.
- C₇H₅O₂ClS** *o*-Chlor-tolylsulton, Ueberf. in Tolylsulton *R. List, M. Stein* 2 1668.
- C₇H₅O₂BrS** Brom-benzylsulton, Bild., Eig., Anal., Constitut. *W. Marchwald, H. Frahn* 2 1859.

- $C_7H_5O_5NS$ Nitro-benzylsulton, Bild., Fig., Anal., Einw. von Wasser, Alkalien, Reduct. *W. Marckwald, H. Frahne* 2 1859.
- $C_7H_5O_5N_2Cl$ *o, o'*-Dinitro-*p*-chlor-Nitroso-methylanilin, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in *o, o'*-Dinitro-*p*-chlormethylanilin *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2533.
- $C_7H_5ON_2Br_2$ Dibrom-3,5-*p*-toluoldiazoniumhydroxyd. — Rhodanid, Darst., Fig., Anal., Umlager. in Rhodan-brom-*p*-toluoldiazoniumsalze *B. Hirsch* 1 1261.
- $C_7H_5ON_2Cl_2$ Dimethyl-7,9-oxy-8-dichlor-2,6-purin, Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3271.
- C_7H_5OClJ Chlor-5-jod-2-anisol, Bild. aus *o*-Anisol-jodidchlorid, Fig., Anat., Ueberf. in Chlor-5-anisol-jodidchlorid-2 u. Rückbild. aus letzter. *P. Jannasch, W. Hinterskirch* 2 1711.
- $C_7H_5OCl_2J$ Chlor-5-anisol-jodidchlorid-2, Bild., Fig., Umwandl. in Chlor-5-jod-2-anisol *P. Jannasch, W. Hinterskirch* 2 1713.
- $C_7H_5O_2NCl$ *o*-Nitro-benzylchlorid, Einw. von Nitromethannatrium *Th. Posner* 1 657; Ueberf. in *o*-Nitro-benzylsulfosäure *W. Marckwald, H. Frahne* 2 1855.
- $C_7H_5O_2N_2Cl$ *p*(?)-Nitro-*m*-chlor-Nitroso-methylanilin, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in *p*(?)-Nitro-*m*-chlormethylanilin *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2532.
- p*-Nitro-*o*-chlor-Nitroso-methylanilin, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in *p*-Nitro-*o*-chlor-methylanilin *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2532.
- $C_7H_5O_4NBr$ α, γ -Dioxy-brom- α -picolincarbonsäure (Brom- α, γ -Diketo-tetrahydro- α -picolin-carbonsäure). — Aethylester, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in eine Verb. $C_9H_{11}O_4NBr_2$ od. $C_9H_9O_4NBr_2$ *E. Knoevenagel, A. Fries* 1 770.
- $C_7H_5O_4N_2S$ *o*-Oxy-diazobenzylsulfonsäure, Bild., Fig., Anal., Constat. *W. Marckwald, H. Frahne* 2 1862.
- $C_7H_5O_4N_2Cl$ *o, o'*-Dinitro-*p*-chlor-methylanilin, Bild., Fig., Anal. *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2534.
- $C_7H_5O_4ClP$ *o*-Chlor-*p*-benzophosphinsäure, Bild., Fig., Anal., Basalz. *P. Melchior* 3 2918.
- C_7H_7ONS *m*-Thionyltoluidin, Einw. auf Alphyhydroxylamine *A. Michaelis, K. Petow* 1 992.
- p*-Thionyltoluidin, Einw. auf Alphyhydroxylamine *A. Michaelis, K. Petow* 1 991.
- $C_7H_7ON_2Cl$ *m*-Chlor-Nitroso-methylanilin, Bild., Fig. *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2531.
- o*-Chlor-Nitroso-methylanilin, Bild., Fig. *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2531.
- p*-Chlor-Nitroso-methylanilin, Bild., Fig. *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2532.
- $C_7H_7ON_2Br$ *p*-Brom-diazobenzol-Methyläther, Bild. aus *N*-Nitroso-*p*-bromphenylhydroxylamin-Methyläther *E. Hamberger, Stiegelmann* 1 589.

- C₇H₇ON, Cl** Dimethyl-1,7-oxy-6-chlor-2-purin, Verb. gg. Alkali *E. Fischer* 3 9372.
- C₇H₇O Cl₂J** *o*-Anisol-jodidchlorid, Darst., Fig., Umwandl. in Chlor-5-jod-2-anisol, *o*-Jodoso- u. *o*-Jodo-Anisol *P. Jannasch, W. Hinterskirch* 2 1710.
- C₇H₇O₂N₂Cl** *o*-Nitro-*p*-chlor-Methylanilin, Bild. bei d. Einw. von salpetriger Säure auf *p*-Chlor-methylanilin, Fig., Anal. *R. Stürmer, P. Hoffmann* 2 2534.
p-Nitro-*o*-chlor-methylanilin, Bild., Fig., Anal. *R. Stürmer, P. Hoffmann* 2 2532.
p(?)-Nitro-*m*-chlor-methylanilin, Bild., Fig., Anal. *R. Stürmer, P. Hoffmann* 2 2532.
- C₇H₇O₂N₂Br** *N*-Nitroso-*p*-brom-phenylhydroxylamin-Methyläther, Bild., Fig., Anal., Constitut., Reduct. Verseif. *E. Bamberger, Stiegelmann* 1 577, 587.
- C₇H₇O₂N₂Cl** Dimethyl-1,7-dioxy-2,6-chlor-8-purin (Chlor-*para*-xanthin), Darst. aus Dimethyl-1,7-harnsäure, Fig., Anal., Ueberf. in Paraxanthin *E. Fischer, H. Clemm* 3 2622.
 Dimethyl-3,7-dioxy-2,6-chlor-8-purin (Chlor-8-theobromin), Bild. aus Methyl-3-chlor-8-xanthin, Theobromin u. Dimethyl-3,7-harnsäure, Fig., Anal., Salze, Reduct. zu Theobromin, Ueberf. in Chlor-8-cafein *E. Fischer, F. Ach* 2 1984.
- C₇H₇O₂N₂Br** Brom-8-theobromin, Verb. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3272.
- C₇H₇O₂NS** Amino-benzylsulton, Bild., Fig., Anal., Salze, Verb. gg. *N₂O₂ W. Marckwald, H. Frahne* 2 1861.
- C₇H₇O₂NS** *o*-Nitro-benzylsulfosäure, Bild., Fig., Anal. von Salzen, Reduct. *W. Marckwald, H. Frahne* 2 1855.
p-Nitro-toluolsulfosäure, Oxydat. zu Dinitro-Dibenzyl- u. -Stilben-Disulfosäure (Erwider. an C. Ris u. C. Simon) *A. G. Green, A. R. Wahl* 1 1078.
- C₇H₇O₂NS** *p*-Nitrobenzylalkohol-sulfosäure, Bild. aus *p*-Nitrobenzyl-nitramin, *p*-Nitrobenzyl-*i*-nitramin, deren Aethern u. *p*-Nitrobenzylalkohol, Fig., Anal. d. Ba-Salzes *A. Hantsch, W. Hilland* 1 184.
 Nitro-*o*-oxy-benzylsulfosäure, Bild., Fig., Anal., Salze, Amid u. Umwandlungen dess., Methyläther *W. Marckwald, H. Frahne* 2 1860.
- C₇H₇O₂N₂S** Methyl-allyl-thioparabansäure, Bild., Fig., Ueberf. in Methyl-allyl-parabansäure *R. Andreasch* 1 138.
- C₇H₇O₂ClP** *o*-Chlor-*p*-tolylphosphinige Säure, Bild., Fig., Anal., Salze *P. Melchiker* 3 2915. — Chlorid, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in d. Tetrachlorid u. Oxychlorid, Constitut. *ders.* 3 2915.
- C₇H₇O₂ClP** *o*-Chlor-*p*-tolyl-phosphinsäure, Bild., Fig., Anal., Salze, Ueberf. in Chlor-2-brom-4-toluol, Nitrit-, Oxydat. — Chlorid, Bild., Fig., Anal. *P. Melchiker* 3 2917.

- C₇H₉O₂NS** *o*-Amino-benzylsulfosäure, Bild., Eig., Anal., Na-Salz, Diazotir., Ueberf. in Benzylsulton *W. Marckwald, H. Frahm* 2 1856.
m-Tolylsulfaminsäure, Bild., Eig., Anal. d. *m*-Toluidinsalzes *A. Michaelis, K. Petow* 1 993.
o-Tolylsulfaminsäure, Bild., Eig., Anal. d. *o*-, *m*- u. *p*-Toluidinsalzes *A. Michaelis, K. Petow* 1 992.
p-Tolylsulfaminsäure, Bild., Eig., Anal. d. *o*-, *m*- u. *p*-Toluidinsalzes *A. Michaelis, K. Petow* 1 991.
- C₇H₁₀O₂N₂S** Diäthyl-thioparabansäure, Bild., Eig., Ueberf. in Diäthylparabansäure *R. Andreasch* 1 138.
- C₇H₁₀O₄ClP** *o*-Chlor-*p*-tolylphosphin-tetrahydroxyd.—Chlorid, Bild., Eig., Einw. von SO₂ *P. Melchiker* 3 2916.
- C₇H₁₂ON₂S** *N*-*r*-Diäthyl-thiohydantoin, Bild., Eig. *R. Andreasch* 1 137.

7 V

- C₇H₇O₂NO₂ClP** Nitro-*o*-chlor-*p*-tolylphosphinsäure, Bild., Eig., Anal., Salze *P. Melchiker* 3 2918.

C₈-Gruppe.

- C₈H₆** Phenyl-acetylen, Bild. aus Phenylpropargylaldehyd *L. Claisen* 1 1023.
- C₈H₈** Styrol, Bild. aus Methyl-phenyl-carbinol-Benzoat *A. Klages, P. Allendorf* 1 1003; Bild. aus Methyl-phenyl-carbinol dehydrat *H₃PO₄ dies.* 2 1298.
- C₈H₁₀** Aethyl-benzol, Bild. aus Acetophenon, Bromir. *A. Klages, P. Allendorf* 1 1003.
p-Xylol, Bild. aus d. Verb. von Aceto-*p*-xylol mit H₃PO₄ *A. Klages, P. Allendorf* 2 1300.
- C₈H₁₆** Dimethyl-1,4-hexamethylen (Hexahydro-*p*-xylol), Bild., Eig., Anal., Einw. von Br, Salpetersäure *N. Zelinsky, S. Naumow* 3 3206.
Hexahydro-*p*-xylol (von Schiff), Chem. Natur d. — *N. Zelinsky, S. Naumow* 3 3207.

8 II

- C₈H₄O₂** Phtalsäure-anhydrid, Bild. aus Phtalonsäure *C. Graebe, F. Trümpy* 1 371; Condensat. mit Bernsteinsäure *S. Gabriel, E. Leupold* 1 1161; Einw. auf *p*- u. *m*-Oxy-diphenylamin *A. Piutti, R. Piccoli* 2 1327.
- C₈H₆O₂** Cumaranon, Condensat. mit Benzaldehyd *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 2 1759.
Phtalid, Darst. aus Phtalonsäure *C. Graebe, F. Trümpy* 1 374.
Terephtalaldehyd, Einw. von Essigsäureanhydrid *J. Thiele* 1 1249.
- C₈H₆O₃** Phenylglyoxylsäure (Benzoylameisensäure), Farbreact. *C. Graebe, F. Trümpy* 1 371. — Phenylhydrazon, Einw. von Diazoniumsalzen *E. Wedekind, L. Stawec* 2 1756.

- Phtalaldehydsäure, Darst. aus Phtalonsäure *C. Grabe*, *F. Trümpy* 1 371, 374; Condensat. mit α - u. β -Naphthol *A. Bistrzycki*, *Yssel de Schepper* 3 2801.
- Piperonal, Condensat. mit: *p*-Aminophenol u. *p*-Anisidin *M. Rogaw* 1 175; Resacetophenon-äthyläther *T. Emilowicz*, *St. v. Kostanecki* 1 704; Aceto-2- α -naphthol *St. v. Kostanecki* 1 707; Brom-2-indanon *W. Klobski*, *St. v. Kostanecki* 1 725; Benzal- u. Oxy-2-benzal-Aceton *St. v. Kostanecki*, *D. Maron* 1 728; Acetalisir. *L. Claisen* 1 1016; Condensat. mit: Hydrocotarnin *J. Kersten* 2 2102; Malonester *E. Knoevenagel* 3 2594; Malonsäure *ders.* 3 2607.
- Verb. $C_8H_8O_2$ (aus Trioxy-1,2,6-hydrocumaron), Bild., Eig., Anal. *J. Hesse* 1 600.
- $C_8H_6O_4$** *o*-Aldehydophenyl-kohlensäure. — Äthylester, Darst., Eig., Anal., Constitut., Verseif., Phenylhydrazon, Einw. von Semicarbazid u. Hydrazin, Malonsäure *H. Cajar* 3 2804.
- Furfural-brenztraubensäure, Bild., Eig., Anal., Äthylester *H. Rochmer* 1 281.
- Phtalsäure, Z. Bild. von — aus Naphtalin (Entgegn. an *J. Procházka*) *J. Tcherniac* 1 139.
- i*-Phtalsäure, Bild. aus einer Harzsäure aus Rübensaft, Eig., Anal., Ba-Salz *E. O. v. Lippmann* 1 675; Bild. aus *m*-Oxy-*i*-propyl-Benzoesäure, Eig., Methylester *A. Bayer*, *V. Villiger* 2 1404.
- Piperonylsäure, Bild. aus Dioxy-3',4'- α -naphthoflavon-methylenäther *St. v. Kostanecki* 1 769.
- $C_8H_6O_5$** Furfural-malonsäure, Bild. aus Furfurol, Malonsäure u. alkoh. NH_3 *E. Knoevenagel* 3 2614. — Diäthylester, Eig., Ueberf. in Furfuralbernsteinsäure *S. Sandelin* 1 1119; Bild. aus Furfurol u. Malonester allein od. bei Ggw. von Aminen *E. Knoevenagel* 3 2595.
- $C_8H_6Br_4$** Äthyl-tetrabrom-benzol, Bild., Eig., Anal. *A. Klages*, *P. Allendorf* 1 1005.
- Tetrabrom-*p*-xylool, Bild. aus Hexahydro-*p*-xylool, Eig. *N. Zelinsky*, *S. Naumow* 3 3208.
- $C_8H_6S_2$** Dithiophtalid, Bild., Eig., Anal., Einw. von KOH u. KSH *S. Gabriel*, *E. Leopold* 3 2647.
- C_8H_7N** Benzylcyanid, Condensat. mit *o*-Acetamino-benzaldehyd *R. Pechorr* 2 1293; Condensat. mit aromat. Aldehyden, Bild. aus *symm.* Triphenylglutarsäurenitril *M. Hense* 3 3059; Condensat. mit Essigester *W. Beckh* 3 3180.
- o*-Tolunitril, Nitrir. *W. Landsberger* 3 2880.
- $C_8H_7N_2$** Amino-3-chinoxalin, Fluoresceanz d. — *R. Meyer* 1 513.
- C_8H_8O** Acetophenon, Condensat. mit Furfuralacrolein *H. Röhrner* 1 283; Bild. aus Äthoxy-3-flavon *T. Emilowicz*, *St. v. Kostanecki* 1 700; Condensat. mit *p*-Homosalicylaldehyd *W. Feuerstein*, *St. v. Kostanecki* 1 713 Anm.; Bild. aus

- Phenacylidenflaven *dis.* 1 716; Einw. von Na u. Alkohol A. Klages, P. Allendorf 1 1003; Ueberf. in Acetale L. Claisen 1 1012, 1020; Bild. aus Flavon W. Feuerstein, St. v. Kostanecki 2 1761; Bild. aus Acetaldehyd-phenylhydrazon, Anal. d. Phenylhydrazons H. v. Pechmann 2 2125. — Verb. mit H_3PO_4 , Bild., Eig., Anal. A. Klages, P. Allendorf 2 1299.
- Phenyl-acetaldehyd, Ueberf. in d. Dimethylacetal E. Fischer, E. Hoffa 2 1990.
- $C_8H_8O_2$ *m*-Homo-*p*-oxy-benzaldehyd, Darst. aus *m*-Kresol + HCN bei Ggw. von $AlCl_3$ L. Gattermann, W. Berchemann 2 1767.
- o*-Homo-*p*-oxy-benzaldehyd, Darst. aus *o*-Kresol + HCN bei Ggw. von $AlCl_3$, Smp. L. Gattermann, W. Berchemann 2 1766.
- p*-Homosalicylaldehyd, Condensat. mit Acetophenon W. Feuerstein, St. v. Kostanecki 1 713 Anm.
- o*-Methoxybenzaldehyd (Methylsalicylaldehyd), Condensat.: mit Acetondicarbonsäure P. Petrenko-Kritschenko 2 1510; mit Malonester E. Knoevenagel 3 2594.
- p*-Methoxybenzaldehyd (Anisaldehyd), Acetalisir. L. Claisen 1 1016; Bild. aus Anisol L. Gattermann 1 1151 Condensat.: mit Malonester E. Knoevenagel 3 2594; mit Malonsäure *ders.* 3 2606.
- p*-Methylen-dihydrobenzoesäuren (von Einhorn mit Friedländer, Takara u. Willstätter), Ident. mit Cycloheptatriëncarbonsäuren E. Buchner, A. Jacobi 2 2005; E. Buchner 2 2243; Constitut., Bezieh. zur β -*i*-Phenyllessigsäure von Buchner R. Willstätter 2 1546, 2500.
- o*-Oxy-acetophenon, Bild. aus Phenacylidenflaven, Eig., Anal., Condensat. mit Benzaldehyd W. Feuerstein, St. v. Kostanecki 1 715; Bild. aus Flavon *dis.* 2 1761.
- Phenyl-essigsäure, Condensat.: mit Furfurol u. Furfuralacrolein H. Röhmer 1 282, 285; mit *o*-Aminobenzaldehyd R. Pechorr 2 1294; Geschw. d. Esterificat. u. Amidbild. N. Menschutkin 2 1429.
- i*-Phenyl-essigsäure (vom Smp. 71°), Bezeichn. als α -*i*-Phenyllessigsäure E. Buchner, F. Lingg 1 402.
- α -*i*-Phenyllessigsäure (Cycloheptatriën- $A^{1,2,5}$ -carbonsäure), Constitut., Ueberf. in *p*-Tolylsäure E. Buchner, A. Jacobi 2 2004; Ueberf. in *p*-Tolylsäuredihydrobromid, Addit. von HBr u. Br, Umwandl. in γ -*i*-Phenyllessigsäure, Formel, Eig., Amid, Reduct. E. Buchner 2 2241; Bild. von 2 versch. Tetrabromiden E. Buchner, F. Lingg 2 2248.
- β -*i*-Phenyl-essigsäure (Cycloheptatriën- $A^{1,2,6}$ -carbonsäure), Bild. aus *ps*-Phenyllessigester, Eig., Anal., Aethyl ester, Amid, Mol.-Gew. *dess.* E. Buchner, F. Lingg 1 402; Constitut., Ident. mit d. *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure von Einhorn u. Friedländer, Ueberf. in γ -*i*-Phe-

- nylessigsäure, Eig., Amid *E. Buchner* 2 2241; Bild., Eig., Dihydrobromid, Tetrabromid *E. Buchner, F. Lingg* 2 2247.
- p*-*i*-Phenyl-essigsäure (Cycloheptatriën- $\text{C}_7^{\text{H}_6}$ -carbonsäure), Bild. aus α - u. β -*i*-Phenylessigsäure, Ident. mit d. süss. *p*-Methyldihydrobenzoesäure von Einhorn u. Willstätter, Eig., Amid *E. Buchner* 2 2242; *E. Buchner, F. Lingg* 2 2249.
- β -*i*-Phenyl-essigsäure (Cycloheptatriën- $\text{C}_7^{\text{H}_6}$ -carbonsäure), Constitut., Ident. mit d. *p*-Methyldihydrobenzoesäure von Einhorn u. Tahara, Constitut., Eig., Amid *E. Buchner* 2 2242.
- ps*-Phenylessigsäure, Constitut. *E. Buchner* 2 2241. — Aethylester, Umw. in β -*i*-Phenylessigester *E. Buchner, F. Lingg* 1 402.
- p*-Tolylsäure, Bild. aus α -*i*-Phenylessigsäure u. Oxy-suberencarbonsäure *E. Buchner, A. Jacobi* 2 2006; Bild. aus *p*-Tolylsäuredihydrobromid, Eig., Anal., Ueberf. in Terephthalsäure *E. Buchner* 2 2246.
- Tropilidencarbonsäuren, Constitut. *R. Willstätter* 2 2503.
- C₈H₈O₃** Aceto-hydrochinon, Bild. aus Chinon u. Acetaldehyd im Sonnenlicht, Eig., Anal., Dibenzoat, Mono- u. Di-Acetat, Phenylhydrazon d. Monoacetats *H. Klinger, W. Kobenbach* 1 1214.
- o*-Kresotinsäure, Einw. von Formaldehyd *L. Kahl* 1 149.
- Mandelsäure, Einw.: von Phenol, *p*- u. *m*-Kresol *G. Cramer* 3 2813; von β -Naphthol, Resorein, Orcin *H. Simonis* 3 2821; Verb. d. inact. — bei d. Neutralisat. mit Brucin *W. Marchwald, A. Chwoles* 1 789. — Aethylester der *l*- u. *d*-Valerylverbind. dess., Verb. beim Aufbewahren *P. Walden* 2 1421.
- o*-Methoxy-benzoësäure (Methylsalicylsäure). — Methylester, Verb. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3274.
- p*-Methoxy-benzoësäure (Anissäure), Geschw. d. Esterificat. u. Amidbild. *N. Menshutkin* 2 1429. — Methylester, Verb. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3275.
- Orcylaldehyd, Darst., Eig. *L. Gattermann, W. Berchemann* 2 1768.
- p*-Oxy-*m*-methoxy-benzaldehyd, Darst., Eig. *L. Gattermann, W. Berchemann* 2 1767.
- Oxy-4-tolylsäure-3. — Anilid, Bild. aus d. Oxim d. *m*-Methyl-*o*-oxy-benzophenons, Eig., Anal., Phosphorsäureester *K. Auwers, H. Caerny* 3 2696.
- Resacetophenon. — Aethyläther, Condensat. mit Benzaldehyd, Bild. aus Aethoxy-3-flavon *T. Emiliewicz, St. v. Kostanecki* 1 698.
- Vanillin, Condensat. mit *p*-Aminophenol u. *p*-Anisidin *M. Rogow* 1 175; Condensat. mit Brom-2-indanon *W. Klobski, St. v. Kostanecki* 1 724.

- C₈H₈O₄** Dioxy-3,5-phenyllessigsäure, Bild. aus Orcinricarbon-
ester, Fig., Anal. d. Pb-Salzes *H. v. Pechmann, L. Wolmann*
2 2016.
Trioxy-1,2,6-hydrocumaron, Bild., Fig., Anal., krystallo-
graph. Untersuch. (Zirngiebl), Ueberf. in eine Verb.
C₈H₈O₃ *J. Hesse* 1 599.
- C₈H₈O₅** Furfuryl-bernsteinsäure, Darst., Fig., Anal., Ester, Anil,
Ueberf. in β -Furfural-propionsäure *S. Sandelin* 1 1120.
- C₈H₈O₆** Malid (Anhydrid d. Crassulaceen-Äpfelsäure), Bild.,
Fig., Anal., Ester, Ueberf. in eine Säure C₈H₁₀O₆, Constitut.
J. H. Aberson 2 1443.
- C₈H₈N₂** *p*-Amino-*o*-tolunitril, Bild., Fig., Anal., Salze *W. Lands-
berger* 3 2881.
Anilino-acetonitril, Condensat. mit Benzaldehyd *W. v.
Miller, J. Plöchl* 3 2709.
o-Cyan-benzylamin, Darst., Salze, Verb. gg. N₂O₃, Ueberf.
in Phtalimidin *S. Gabriel, W. Landsberger* 3 2737.
- C₈H₈Br₂** *o*-Xylylenbromid, Einw. prim., sec. u. tert. Amine *M.
Scholtz* 1 414; *A. Partheil, Th. Schumacher* 1 591; Einw.
von Anilin, substituiert. Anilinen, Aminobenzoësäuren *M.
Scholtz* 1 627; Einw. auf prim. aromat. Amine *ders.* 1 1154;
Ueberf. in *N*-Äthyl-dihydro-*i*-indol, Verwend. zur Cha-
rakterisir. von Basen, Einw. von Anilin *ders.* 2 1707,
1708 Anm.
- C₈H₈N** Äthyliden-anilin, Condensat. mit Benzaldehyd u. KCN
W. v. Miller, J. Plöchl 3 2716.
Benzal-methylamin, Condensat. mit Benzaldehyd u. KCN
W. v. Miller, J. Plöchl 3 2716.
Methylen-*p*-toluidin, Condensat. mit Benzaldehyd u. KCN
W. v. Miller, J. Plöchl 3 2711.
- C₈H₁₀O** *o*-Kresol-methyläther, Ueberf. in Methyl-3-methoxy-4-
benzaldehyd *L. Gattermann* 1 1150.
Methyl-Benzyl-Äther, Bild. aus Nitroso-benzylurethan,
Fig. *H. v. Pechmann* 3 2614.
Methyl-phenyl-carbinol, Bild. aus Acetophenon, Fig.,
Anal., Benzoësäureester, Phenylurethan *A. Klages, P. Allen-
dorf* 1 1003; Ueberf. in Styrol beh. H₃PO₄ *dis.* 2 1298.
Phenotol, Ueberf. in *p*-Äthoxy-benzaldehyd *L. Gattermann*
1 1151.
- C₈H₁₀O₂** Cycloheptadien-*β*^α-carbonsäure, Bild. aus Dibrom-
1,2-suberancarbonsäure, Fig. *E. Buchner* 2 2243.
Hydrotropilidencarbonsäure, Constitut., Darst., Reduct.
zu Cycloheptancarbonsäure *R. Willstätter* 2 1546, 2500, 2504.
β-Orcin, Bild. aus Rhizonsäure *O. Hesse* 1 664.
- C₈H₁₀O₃** Äthyliden-bis-malonsäure. — Tetraäthylester,
Darst., Fig., Anal., Ueberf. in β -Methyl-glutarsäure *E.
Knoevenagel* 3 2587.

- Butantetracarbonsäure-1,1,4,4. — Tetraäthylester, Darst., Ueberf. in *cyclo*-Pentamethylen-tetracarbonsäure-ester-1,1,3,3 *K. T. Pospischill* 3 1950.
- $C_8H_{10}O_2$ Säure $C_8H_{10}O_2$ (aus d. Dimethylester d. Malids), Bild., Eig., Anal. d. Ag-Salzes, Constitut. *J. H. Abersen* 2 1444.
- $C_8H_{10}N_2$ Benzal-methylhydrazin, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, T. Haga* 1 62.
- C_8H_9N Aethyl-anilin, Verh. gg. salpetrige Säure *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2531; Umsetz. mit α -Brombuttersäure-, α -Brom-*i*-buttersäure- u. α -Brom-*i*-valeriansäure-Aethylester bei 100° *C. A. Bischoff* 3 3026.
- Dimethyl-anilin, Einw. von NCl_3 *W. Hentschel* 1 246; Einw. von salza. Dichlormethylformamidin *L. Gattermann, K. Schnitzspahn* 2 1774; Condensat. mit Formaldehyd u. *p*-Nitrosodimethylanilin *R. Möhlau* 2 2252; Einw. von α -Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 3 3015; Einw. von Schwefel *R. Möhlau, V. Klopfer* 3 3164. — Bromhydrat, Bild., Eig. *C. A. Bischoff* 3 3015. — Chlorhydrat, Darst. d. Chlorjodides d. —, Eig., Anal. u. Umwändl. dess. in *p* Jod-dimethylanilin *A. Samtleben* 1 1143.
- α -Phenyl-äthylamin, Geschw. d. Umsetz. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 2 1426.
- β -Phenyl-äthylamin, Bild. aus *symm.* Triphenyl-glutar-säurenitril, Eig. d. Chlorhydrats *M. Henze* 3 3066.
- o*-Tolubenzylamin, Einw. auf *o*-Xylylendibromid *M. Scholtz* 1 1158.
- asymm.* *m*-Xylidin, Einw. auf *o*-Xylylendibromid *M. Scholtz* 1 415, 422; Einw. von SO_2 , Ueberf. in *as.-m*-Xylylulfaminsäure *A. Junghahn* 1 1234; Geschw. d. Umsetz. mit Brom-Allyl- u. -Methyl *N. Menschutkin* 2 1425; Ueberf. in *as.-m*-Methylxylidin *J. Finow, P. Oesterreich* 3 2930; Verkett. mit α -Bromfettsäurebromiden *C. A. Bischoff* 3 3237. — Chlorhydrat, Schmp., Sdp. *F. Ullmann* 2 1699.
- asymm.* *o*-Xylidin, Sdp. — Chlorhydrat, Smp., Sdp. *F. Ullmann* 2 1699.
- p*-Xylidin, Sdp. — Chlorhydrat, Smp., Sdp. *F. Ullmann* 2 1699.
- o-o*-Xylidin, Geschw. d. Umsetz. mit Brom-Allyl u. -Methyl *N. Menschutkin* 2 1425. — Chlorhydrat, Schmp., Sdp. *F. Ullmann* 2 1699.
- C_8H_8O Dimethyl-1,3-*dc*-*cyclo*-hexanon-5, Bild. aus β, β' -Di-aceto-dihydrocollidin u. β -Aceto-dihydrocollidin- β' -carbon-säureester *E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1032; Bild. aus Dihydrocollidin-dicarbon-säureester *O. Cohnheim* 1 1035.
- $C_8H_8O_2$ Aethyl-1,4- δ^1 -*cyclo*-pentencarbonsäure (von Einhorn u. Willstätter), Ident. mit Suberencarbonsäure *E. Buchner, A. Jacobi* 1 399, 2 2005; *E. Buchner* 2 2243.

- Dimethyl-1,4-diketo-2,5-hexamethylen, Bild. von 2 stereoisom. —, Fig., Anal., Reduct. zu Dimethyl-chinit N. Zelinsky, S. Naumow 3 3206.
- Suberencarbonsäure (*d*¹-cyclo-Hepten-methylsäure-1), Bild., Fig., Verb. gg. KMnO_4 , Reduct., Vergleich mit *d*¹-Aethyl-4-cyclo-penten-carbonsäure-1 E. Buchner, A. Jacobi 1 401; Bild. aus Chlor-suberencarbonsäure, Chlorid, Amid, Dibromid, Ueberf. in Suberencarbonsäure *dis.* 2 2007; E. Buchner 2 2243; Bezieh. zur *d*¹-1,4-Aethyl-cyclo-pentencarbonsäure R. Willstätter 2 1547; Bild. aus α -Brom-cyclo-heptancarbonsäure, Fig. *ders.* 2 2506. — Amid, Ident. mit d. Aethyl-cyclo-penten-carbonsäureamid von Einhorn u. Willstätter, Bild. aus Chlor-suberencarbonsäure, Fig., Anal. E. Buchner, A. Jacobi 2 2005; Bild., Fig., Anal. R. Willstätter 2 2506.
- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ *i*-Butyliden-acetessigsäure. — Aethyl ester, Bild., Fig. E. Knoevenagel 1 736.
- α -Diäthyl- γ -oxy-acetessigsäurelacton, Bild., Fig., Anal. M. Conrad, R. Gast 3 2954.
- α, α, γ -Trimethylglutarsäureanhydrid, Darst. mittels Essigsäureanhydrid bei Ggw. von Soda, Fig. K. Auwers 2 2113.
- Verb. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, Bild. aus *i*-Phenyllessigsäure-dihydrobromid, Fig., Anal., Ident. mit einer B. 30, 683 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ formulirt. Verb. E. Buchner 2 2244.
- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ α -Dimethyl- γ -acetyl-acetessigsäure (α -Dimethyl-triacetsäure, Dimethyl-2,2-hexandion-3,5-säure-1). — Methyl ester, Bild., Fig., Anal., Na- u. Cu-Salze, Monoxim, Constitut., Spalt., Einw. von NH_3 M. Conrad, R. Gast 2 1340.
- inact.* Terpenylsäure, Bild. aus *d*-Methyl-Homoterpanyl-Keton, Fig. A. Baeyer, C. Baumgärtel 3 3211, 3217.
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ Oxallessigester s. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, Oxallessigsäure.
- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$ *i*-Butyryl-Aepfelsäure. — Diäthylester, Verb. beim Aufbewahren P. Walden 2 1419.
- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$ *p*-Amino-dimethylanilin, Bild. aus Tetramethyl-diamino-Glyoxim-N-phenyläther H. v. Pechmann, W. Schmitz 1 295; Einw. von SOCl_2 A. Francke 2 2180; Condensat. mit Benzaldehyd, *p*-Aminobenzaldehyd, *p*-Dimethylaminobenzaldehyd R. Möhlau 2 2252.
- Methyl-*m*-toluylendiamin, Gemeinsame Oxydat. mit *p*-Phenylendiamin G. F. Jaubert 1 1179.
- N-Phenyl-äthylendiamin, Condensat. mit Benzoln S. Gabriel, G. Eschenbach 2 1581.
- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ Dihydrocollidin, Bild. aus Dihydrocollidin-dicarbonsäure-ester, Fig., Anal. d. Chlorhydrats, Salze O. Cohnheim 1 1035.
- Tropidin (Tropen), Constitut., Bild. von Methylidibrom-

- pyridin u. Dibrompyridin aus — *R. Willstätter* 2 1540; Bild. aus *t*-Tropylamin, Anal. d. Pt-Salzes *R. Willstätter, W. Müller* 3 2664.
- C₈H₁₄O** Azelaon (*cyclo*-Octanon), Darst., Eig., Anal., Oxim, NaHSO₃-Verb., Semicarbazon, Oxydat. zu Korksäure, Ueberf. in Azelaol *H. Derton* 2 1960.
- Methyl-2-hepten-2-on-6, Darst. aus Citral, Bild. aus Geraniumsäurenitril, Constat., Verb. gg. KMnO₄, CrO₃ + H₂SO₄, Synthesen von Barbier u. Bouveault, Verley, Condensat. mit Jodessigester *F. Tiemann* 1 817, 325; Vork., Verb., Constat. *ders.* 3 3286, 3289.
- C₈H₁₄O₂** Aethyl-*cyclo*-pentancarbonsäure (von Einhorn u. Willstätter), Ident. mit Suberancarbonsäure *E. Buchner, A. Jacobi* 2 2005; Constat. *R. Willstätter* 2 2500.
- Dibutyryl (von Freund) ist Di-*n*-propyl-acetylanglykoldi-*n*-butyrat *A. Basse, H. Klinger* 1 1217.
- cyclo*-Heptancarbonsäure (Hexahydro-*i*-phenyllessigsäure, Suberancarbonsäure), Bild. aus Suberancarbonsäure, Smp. d. Amids *E. Buchner, A. Jacobi* 1 399; Ident. mit d. Aethyl-*cyclo*-pentancarbonsäure von Einhorn u. Willstätter, Bild. aus Suberancarbonsäure, Eig., Amid *dis.* 2 2008; *E. Buchner* 2 2244; Bild. aus Hydrotropilidencarbonsäure, Eig., Bromir. *R. Willstätter* 2 2504. — Amid, Ident. mit d. Aethyl-*cyclo*-pentancarbonsäureamid von Einhorn u. Willstätter, Bild. aus Suberancarbonsäure, Eig., Anal. *E. Buchner, A. Jacobi* 2 2005, 2008; Bild., Eig., Anal. *E. Buchner* 2 2244; *R. Willstätter* 2 2504.
- Säure C₈H₁₄O₂, Bild. aus α -Tanacetogendicarbonsäure, Eig., Anal. *E. Fromm* 2 2031.
- C₈H₁₄O₃** Aethyl-oxy-*cyclo*-pentancarbonsäure (von Einhorn u. Willstätter), Ident. mit Oxy-suberancarbonsäure *E. Buchner, A. Jacobi* 2 2005.
- α -Diäthyl-acetessigsäure. — Aethylester, Derivate d. — *M. Conrad, R. Gast* 3 2954.
- Oxy-1-*cyclo*-heptancarbonsäure (Oxy-suberancarbonsäure, Suberylglykolsäure), Salze, Ueberf. in Chlor-suberancarbonsäure *E. Buchner, A. Jacobi* 1 400; Ident. mit d. Aethyl-oxy-*cyclo*-pentancarbonsäure von Einhorn u. Willstätter, Ueberf. in Chlor-suberancarbonsäure *dis.* 2 2005; Darst. aus α -Brom-*cyclo*-heptancarbonsäure, Eig., Anal., Ueberf. in Suberon *R. Willstätter* 2 2505.
- C₈H₁₄O₄** α -Diäthyl- γ -oxy-acetessigsäure. — Acetat d. Aethylesters, Bild., Eig., Anal., Umwandl. in d. Lacton d. Säure, Einw. von Br, Ueberf. in β -Diäthyläpfelsäure u. β -Diäthyläthylidenmilchsäure *M. Conrad, R. Gast* 3 2954.

- asymm.* α -Dimethyl-adipinsäure (Dimethyl-2-hexandisäure), Bild. aus γ -Geronsäure, *Eig., Anal., Ag-Salz F. Tiemann, R. Schmidt* 1 888.
- asymm.* β -(*gem*-)Dimethyl-adipinsäure (Dimethyl-3-hexandisäure), Bild. aus Jonon bzw. Geronsäure, *Eig., Anal., Ueberf. in *asymm.* α -Dimethylglutarsäure F. Tiemann* 1 860; Bild. aus β -Jonon *ders.* 1 873; Bild. aus Tetrahydroeucaron, *Eig., Anal., Salze A. Baeyer, V. Villiger* 2 2074.
- Korksäure (Suberinsäure), Darst., Trenn. von Azelainsäure, Bild. aus Azelaon *H. Derton* 2 1959; Ueberf. in d. Chlorid u. Amid *O. Aschan* 2 2850. — Diäthylester, *Relat. Verseifungsgeschw. Edv. Hjelt* 2 1846. — Diamid, Darst., *Eig., Anal. O. Aschan* 2 2350.
- β -*i*-Propyl-glutarsäure, Bild., *Eig., Anal. d. Ag-Salzes, Diäthylester E. Knoevenagel* 3 2589.
- α, α, γ -Trimethyl-glutarsäure, Ueberf. in d. Anhydrid dch. Essigsäureanhydrid bei Ggw. von Soda *K. Auwers* 2 2113.
- β -Diäthyl-äpfelsäure, Bild., *Eig., Anal., Ag-Salz M. Conrad, R. Gast* 3 2955.
- $C_6H_4O_6$ Dioxy-1,6-korksäure, Darst., *Eig., Anal., Einw. von PbO_2 A. Baeyer, H. v. Liebig* 2 2106.
- $C_6H_4Br_2$ Dimethyl-1,4-dibrom-2,5-hexamethylen, Bild., *Eig. von 2 stereoisom. — N. Zelinsky, S. Naumow* 3 3206.
- $C_6H_4J_2$ Dimethyl-1,4-dijod-2,5-hexamethylen, Bild., *Eig., Ueberf. in Dimethyl-1,4-hexamethylen N. Zelinsky, S. Naumow* 3 3206.
- $C_8H_{15}N$ Hydrotropidin (Tropan), Constit. *R. Willstätter* 2 1540. N-Methyl- α, β -äthylen-piperidin, Bild., Umwandl. in N-Methyl- β -äthyl-piperidin, Ident. mit d. N-Methyl- α -vinyl-piperidin von Lipp *A. Ladenburg* 1 289. N-Methyl- α -vinyl-piperidin (von Lipp), Auffass. als N-Methyl- α, β -äthylenpiperidin *A. Ladenburg* 1 289. Vinylacetonin, Bild., *Eig., Anal. d. mandels. Salzes H. Pauly, C. Harries* 1 668.
- $C_8H_{10}O$ Azelaol (*cyclo*-Octanol), Bild., *Eig., Anal. H. Derton* 2 1964. Methyl-2-hepten-2-ol-6, Bild. aus Geraniol, *Eig., Anal., Ident. mit d. von Barbier aus Geraniol erhalt. tert. Alkohol $C_8H_{16}O$ F. Tiemann* 3 2990.
- $C_8H_{16}O_2$ Butyrolin, Darst., *Eig., Anal., Ueberf. in Di- α -propylglykolsäure, Einw. von Phenylhydrazin, Thioharnstoff u. Harnstoff A. Basse, H. Klünger* 1 1218. *i*-Butyrolin, Bild., *Eig., Anal., Einw. von Thioharnstoff u. Harnstoff A. Basse, H. Klünger* 1 1221. Caprylsäure, Ueberf. in d. Chlorid (dch. PCl_5). — Darst. d. Amids *O. Aschan* 2 2348.

- Dimethyl-chinit (Dimethyl-1,4-dioxy-2,5-hexamethylen), Bild., Eig., Ueberf. in 2 stereoisom. Dimethyl-dibrom-hexamethylene u. in Dimethyl-dijodhexamethylen *N. Zelinsky, S. Naumow* 3 3206.
- $C_8H_{14}O_2$ Di-*n*-propyl-glykolsäure, Bild., Eig., Anal. d. Ba-Salze *A. Basse, H. Klünger* 1 1219.
- $C_8H_{16}O_4$ β -Diäthoxy-buttersäure. — Äthylester, Bild. *L. Claisen* 1 1012.
- $C_8H_{16}N_2$ Tropyllamin, Darst., Eig., Anal., Constitut., Salze, Einw. von CS_2 , Phenylthioharnstoff, Umlager. in ψ -Tropyllamin *H. Willstätter, W. Müller* 1 1211. — Au-Salz, Bild., Eig., Anal. — Phenylthioharnstoff, Anal. *dis.* 3 2663 Anm.
- i*-Tropyllamin, Bild. aus Hydrocegonidinamid u. Di-*i*-Tropyl-Harnstoff, Unterscheid. von d. Tropyllaminen, Einw. von N_2O_5 , Eig., Anal., Salze, Phenylthioharnstoff, Ueberf. in Tropicin *R. Willstätter, W. Müller* 3 2657, 2661, 2665.
- ψ -Tropyllamin, Darst., Eig., Anal., Constitut., Salze, Einw. von CS_2 , Phenylthioharnstoff *R. Willstätter, W. Müller* 1 1208.
- $C_8H_{16}N_4$ Diäthylentetramethyletetramin, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *C. A. Bischoff* 3 3254.
- $C_8H_{17}N$ N-Methyl- α -äthyl-piperidin, Darst., Eig., Salze *A. Ladenburg* 1 231.
- N-Methyl- β -äthyl-piperidin, Bild. aus d. N-Methyl- α - β -äthylpiperidin (d. N-Methyl- α -vinyl-piperidin von Lipp) *A. Ladenburg* 1 289.
- α -Propyl-piperidin (Coniin), Racem. Natur d. *inact.* — *A. Ladenburg* 1 527; Löslichk. in W , Existenz von *r*. — *F. W. Küster* 2 1850; Constitut. d. Einw.-prod. von H_2O_2 , Dithocarbamat *E. Maass, R. Wolfenstein* 3 2690.
- $C_8H_{10}N$ Di-*i*-butylamin, Einw. auf *o*-Xylylenbromid u. Xylylenalkylammoniumbasen *M. J. Scholtz* 1 419, 425.
- 8 III**
- C_8H_8ON Benzoylcyanid, Darst. aus Benzoylchlorid mittels HCN bei Ggw. *tert.* Amine *L. Claisen* 1 1024.
- o*-Cyan-benzaldehyd, Verss. zur Darst. aus *o*-Cyanbenzylamin *W. Landsberger* 3 2882.
- $C_8H_8O_2N$ Cumarazon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Oxybenzyliden-carbaminsäure *H. Cebrian* 2 1600, 1602.
- Phtalimid, Bild. aus Phtalonsäure bzw. Phtalonsäureoxim-anhydrid *C. Graebe, F. Trümpy* 1 378; Bild. aus N-Oxy-methyl-phtalimid *F. Sachs* 1 1231; Condensat. mit Form-aldehyd, Verh. gg. and. Aldehyde *ders.* 3 3230.
- $C_8H_8O_3N$ Oxalyl-*p*-aminophenol (von Wirths) ist Di-*p*-oxyphenyl-oxamid *A. Piutti, R. Piccoli* 1 332.
- $C_8H_8O_4N$ Nitro-5-phtalid, Bild. aus Cyan-2-nitro-5-benzylchlorid u.

- aus Nitro-5-*ps*-phthalimidin, *Fig.*, *Reduct. S. Gabriel, W. Landsberger* 3 2734.
- C₈H₅O₆N** Nitro-3-phthalsäure, Bild. aus Trinitro-2,4,8(?)-naphтол-1, *Fig. F. Kehrmann, W. Haberkant* 2 2421.
Nitro-4-phthalsäure, Bild. aus Trinitro-2,4,6(?)-naphтол-1, *Fig. Aethyläther F. Kehrmann, W. Haberkant* 2 2421.
- C₈H₅N₂Cl** *p*-Chlor-diazobenzolimidocyanid, *Fig. A. Hantsch* 1 637.
- C₈H₅N₂Br** *p*-Brombenzol-*anti*-diazimidocyanid, Bild., *Fig.*, *Anal. A. Hantsch* 1 637.
- C₈H₅O₂N₂** *p*-Nitro-benzylcyanid, Condensat. mit *o*-Acetamino-benzaldehyd *R. Pichorr* 2 1291.
p-Nitro-*m*-tolunitril, Bild., *Fig.*, *Anal. A. Reissert, J. Scherk* 1 390.
p-Nitro-*o*-tolunitril, Bild., *Fig.*, *Anal.*, *Verseif.*, *Reduct. W. Landsberger* 3 2850.
- C₈H₅O₂N₄** Phenyltetrazol-carbonsäure, Bild. aus *p*-Aminodiphenyltetrazol, *Fig.*, *Anal.*, *Ueberf. in d. Phenyltetrazol von Bladin E. Wedekind* 1 947.
- C₈H₅O₂Cl₂** Dichloracetyl-phenol, Bild., *Fig.*, *Anal. d. Methyl- u. Aethyl-Äthers F. Kunckell, F. Johannsen* 1 171.
Dichloressigsäure-phenylester, Bild., *Fig.*, *Anal. F. Kunckell, F. Johannsen* 1 171.
- C₈H₅O₃N₂** Nitro-5-*ps*-phthalimidin, Bild., *Fig.*, *Anal.*, Chlorhydrat *Ueberf. in Nitro-5-phthalid, Pikrat, Pt-Salz, Mol.-Gew. S. Gabriel, W. Landsberger* 3 2735.
- C₈H₅O₄N₂** *o*-*m*-Dinitro-styrol, Bild. aus *m*-Nitrobenzaldehyd u. Nitromethan, *Fig.*, *Anal. Th. Posner* 1 658.
o-*o*-Dinitro-styrol, Bild. aus *o*-Nitrobenzaldehyd u. Nitromethan, *Fig.*, *Anal.*, *Verh. bei d. Reduct. Th. Posner* 1 657.
- C₈H₅NCl** *o*-Cyan-benzylchlorid, *Einw. von KSH S. Gabriel, E. Leupold* 3 2646; *Darst., Nitrir. S. Gabriel, W. Landsberger* 3 2733; *Einw. von Anilin u. Na-Alkylsigsäuretern W. Landsberger* 3 2881.
- C₈H₇ON** Cumarazin, *Definit.*, Bild., *Fig.*, *Anal. von Derivaten F. Cebrian* 2 1595.
Mandelsäurenitril, Condensat.: mit Phenolen *A. Bistrzycki, H. Simonia* 3 2812; mit *β*-Naphтол *H. Simonia* 3 2822.
Phthalimidin, *Constitut.*, *Mol.-Gew.*, Bild. aus *o*-Cyanbenzylamin, *Salze S. Gabriel, W. Landsberger* 3 2732, 2737.
ps-Phthalimidin, *Constitut.*, *Mol.-Gew.*, Chlorhydrat *S. Gabriel, W. Landsberger* 3 2732, 2736.
- C₈H₇ON₂** Methyl-oxy-*β*-phenotriazin, Bild., *Fig. E. Baumberger, A. v. Goldberger* 3 2638.
- C₈H₇O₂N** Oxy-cumarazin, Bild., *Fig.*, *Anal.*, Acetylverb., Aethyläther, Oxydat. zu Cumarazon, *Constitut. F. Cebrian* 2 1602.

- C₈H₇O₂Cl** *p*-Chloracetyl-phenol (*p*-Oxy-*m*-chloracetophenon), Darst., Fig., Anal. *F. Kunckell, F. Johannsen* 1 169. Methoxy-4-chlor-3-benzaldehyd, Bild. aus *o*-Chloranisol *L. Gattermann* 1 1151. *d*-Phenyl-chlor-essigsäure. — Aethylester, Verh. beim Aufbewahren *P. Walden* 2 1420.
- C₈H₇O₂Br** Bromessigsäure-phenylester, Bild., Fig., Anal. *F. Kunckell, W. Scheven* 1 172. Oxy-2-brom-5-acetophenon, Bild. aus Brom-2-phenacylidonflavon, Fig., Anal., Condensat. mit Benzaldehyd *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 716; Bild. aus Brom-2-flavon, Fig. *St. v. Kostanecki, A. Ludwig* 3 2953. Phenyl-brom-essigsäure, Autoracemisir. d. *d*—, ihres Methyl- u. *i*-Butyl-Esters *P. Walden* 2 1420. — Aethylester, Verkett. mit: Benzylanilin *C. A. Bischoff* 3 2678; Diphenylamin *ders.* 3 2680; arom. Aminen *ders.* 3 3027.
- C₈H₇O₂N** Nitro-4-*m*-toluylaldehyd, Bild., Fig., Anal., Phenylhydrazon *A. Reissert, J. Scherk* 1 391. *o*-Oxybenzyliden-carbaminsäure, Bild., Fig., Anal. d. Ba-Salzes *F. Cehrian* 2 1600.
- C₈H₇O₄N** Lepidinsäure (Methyl-3-pyridin-dicarbon-säure-1,2). Darst. aus α -Chlorlepidinsäure *E. Besthorn, H. Byvanck* 1 797, 801. *o*-Nitro-phenylessigsäure. — Aethylester, Bild., Fig., Anal., Verb. gg. Oxalester *A. Reissert, J. Scherk* 1 395. *p*-Nitro-*m*-toluylsäure, Bild. aus Methyl-3-nitro-6-phenylbronstraubensäure *A. Reissert, J. Scherk* 1 392. *p*-Nitro-*o*-toluylsäure. — Amid, Bild., Fig., Anal., Verseif. *W. Landsberger* 3 2880. *p*-Oxyphenyl-oxaminsäure. — Aethylester, Bild., Fig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Scacchi), Spalt., Einw. von NH₃ *A. Piutti, R. Piccoli* 1 331. Salicylaldehyd-kohlensäure. — Aethylester, Bild., Fig., Anal. *H. Cajar* 3 2808.
- C₈H₇O₄N₃** Verb. C₈H₇O₄N₃. — Aethylester (aus Anilino-oximino-essigest. u. N₂O₂), Mol.-Gew., Verseif. *M. Z. Jovitschitch* 3 3036.
- C₈H₇O₅N** α -Oxy-lepidinsäure, Bild. aus Dioxy-lepidin, Fig., Anal. *E. Besthorn, H. Byvanck* 1 802.
- C₈H₇O₆N₃** Trinitro-*p*-xylol, Bild. aus Hexahydro-*p*-xylol *N. Zelinsky, S. Naumow* 3 3207.
- C₈H₇NS** *o*-Cyau-benzylmercaptan (Thiophthalimidin), Bild., Einw. von KSH *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2646. *i*- μ -Methyl-benzothiazol, Bild., Fig., Anal., Pt-Salz, Constitut., Ueberf. in Benzothiazol *R. Möhlau, V. Klopfer* 3 3165.
- C₈H₇NS₂** Base C₈H₇NS₂, Bild. bei d. Einw. von S auf Dimethyl-

- anilin, Fig., Anal. d. Pt-Salzes, Mol.-Gew., Constitut., Ueberf. in *i*-*p*-Methyl-benzothiazol *R. Mühlau, V. Klopfer* 3 3184.
- $C_6H_7N_2Cl$ N-Methyl-chlor-2-benzimidazol-5,6, Bild., Fig., Anal. d. $HgCl_2$ -Doppelsalzes *J. Pinnow* 3 2985.
- $C_6H_7N_2Br$ *p*-Brom-phenylhydrazin, Bild. aus *i*-Nitroso-*p*-brom-phenylhydroxylamin-Methyläther *K. Bamberger, Stiegelmann* 1 583 Anm.
- $C_6H_5O_2N_2$ Nitroso-acetanilid, Spectrochem. Verb., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1362.
- $C_6H_5O_2Br$ *i*-Phenyllessigsäuretetrabromid (Tetrabromocycloheptencarbonsäure), Bild. aus α - u. β -*i*-Phenyllessigsäure, Fig., Anal. *E. Buchner, F. Lingg* 2 2248.
II. Tetrabromid d. α -*i*-Phenyllessigsäure, Bild., Fig., Anal., Ident. mit d. Tetrabromid d. *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure von Einhorn u. Willstätter *E. Buchner, F. Lingg* 2 2249.
- $C_6H_5O_3N_2$ Anilino-oximino-essigsäure. — Aethylester, Prodd. d. Einw. von N_2O_3 *M. Z. Jovitschitsch* 3 3036.
p-Oxyphenyl-oxamid, Bild., Fig., Anal. *A. Pizzi, R. Piccoli* 1 332.
- $C_6H_5O_4N_2$ Dinitrobenzyl-aminoguanidinsäure, Bild., Fig., Anal. *E. Wedekind* 1 479.
- $C_6H_5O_4N_2$ *o,p*-Dinitro-Nitroso-äthylanilin, Bild., Fig. *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2531.
m,m'-Dinitro-Nitroso-methyl-*o*-toluidin, Bild., Fig., Anal.; Ueberf. in *m,m'*-Dinitro-Methyl-*o*-toluidin *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2534.
m,m'-Dinitro-Nitroso-methyl-*p*-toluidin, Bild. bei d. Einw. von salpetriger Säure auf Methyl-*p*-toluidin, Fig. Ueberf. in *m,m'*-Dinitro-Methyl-*p*-toluidin *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2535.
- $C_6H_5O_4N_2$ Methyl-Dinitro-3,5-tolyl-4-Nitramin, Bild. aus Dinitro-3,5-dimethyl-4-toluidin, Fig., Anal. *J. Pinnow, A. Matcovich* 2 2518.
- $C_6H_5O_5N_2$ Verb. $C_6H_5O_5N_2$ (Diimino-oxalyldimalonsäure?), Bild. aus d. Verb. $C_{10}H_{24}O_5N_2$ (ihrem Tetraäthylester?), Fig., Anal. *W. Traube* 1 193.
- C_6H_5ON Acetanilid s. C_6H_7N , Anilin, Acetylverb. d. —
Benzoylmethylamid, Verb. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3275.
Nitroso-4-xylol-1,3, Bild., Fig., Ueberf. in Glyoxim-*N*-4-xylol-1,3-äther *H. v. Peckmann, A. Nold* 1 560.
- C_6H_5OJ *o*-Jod-phenetol, Ueberf. in *o*-Äthyl-phenetol *P. Jannasch, W. Hinrichsen* 2 1824.
- $C_6H_5O_2N$ Anilino-essigsäure (Phenylglycin), Bild. aus Anilino-malonsäure, Fig., Anal. *A. Reissert* 1 384; Bild. aus d. Benzalverb. d. Amids u. α -Amino- α -oxy- β -anilino-propionsäure *W. v. Miller, J. Plöchl* 3 2711. — Aethylester

- Einw. von Phosgen *W. Hentschel* 1 509. — Amid, Bild.,
 Fig. Anal. d. Benzalverbb. *W. v. Miller, J. Pöchl* 3 2709.
 — Anilid, Bild. aus Anilicomalonanilsäure, Fig., Anal.
A. Reissert 1 386.
- Benzylformhydroxamsäure, Bild., Fig. *J. U. Ney,
 H. Biddle* 3 2721.
- Nitro-2-xylo-1,3, Darst., Ueberf. in Xylo-1,3-hydroxyl-
 amin-2 *H. v. Pechmann, A. Nold* 1 560.
- Nitro-4-xylo-1-3, Einw. von Oxalester *A. Reissert, J.
 Scherk* 1 388.
- C₇H₅O₂N₃** Nitro-acetaldehydrazon, Darst., Fig., Constat., Spalt.,
 Farbe d. Lsg. in conc. Schwefelsäure *E. Bamberger* 3 2629.
 2631 Anm.
- C₇H₅O₂N₃** *p*-Nitrobenzal-aminoguanidin, Einw. von Salpeter-
 säure *E. Wedekind* 1 479.
- C₇H₅O₂N** *o*'-Nitro-*m*-kresol. — Methyläther, Darst., Fig., Con-
 densat. mit Oxalester *A. Reissert* 1 397.
- p*-Nitro-*m*-kresol. — Methyläther, Darst., Fig., Anal.,
 Condensat. mit Oxalester *A. Reissert, J. Scherk* 1 393.
- C₈H₉O₂N₃** Methyl-Nitro-3-tolyl-4-Nitrosamin-1, Einw. von
 (NH₄)SH *J. Finnow, P. Oesterreich* 3 2928.
- p*-Nitro-Nitroso-äthylanilin, Bild., Fig., Ueberf. in
o,p-Dinitro-äthylanilin *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2531.
- o*'-Nitro-Nitroso-methyl-*m*-toluidin, Bild., Fig., Anal.,
 Ueberf. in *o*'-Nitro-Methyl-*m*-toluidin *R. Störmer, P. Hoff-
 mann* 2 2534.
- C₈H₉O₂N₃** *o,p*-Dinitro-äthylanilin, Bild. aus *p*-Nitro-Nitroso-äthyl-
 anilin, Fig., Ueberf. in d. Nitroverb. *R. Störmer, P.
 Hoffmann* 2 2531.
- m, m'*-Dinitro-Methyl-*o*-toluidin, Bild. aus d. Nitroso-
 verb., Fig., Anal. *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2534.
- m, m'*-Dinitro-Methyl-*p*-toluidin, Bild. aus d. Nitroso-
 verb., Fig. *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2535.
- Methyl-*p*-nitrobenzyl-nitramin (*p*-Nitrobenzyl-
 nitramin-*N*-methyläther), Bild., Fig., Ident. mit d.
 aus Methylnitramin u. *p*-Nitrobenzylchlorid erhalt. Aether
A. Hantzsch 1 181.
- Methyl-Nitro-2-tolyl-4-Nitramin-1, Einw. von
 NH₄.SH *J. Finnow, P. Oesterreich* 3 2927.
- p*-Nitrobenzyl-nitramin- α -(*N*-)methyläther, Spectro-
 chem. Verb., Constat. *J. W. Brühl* 2 1471.
- p*-Nitrobenzyl-nitramin- β -(*O*-)methyläther, Bild., Fig.,
 Anal., Verb. gg. Naphtylamin u. Naphtol, Umwandi. in d.
N-Aether, Verb. gg. Alkalien (Hilfand) *A. Hantzsch* 1
 182; spectrochem. Verb., Constat. *J. W. Brühl* 2 1471.
- p*-Nitrobenzyl-*i*-nitramin-methyläther, Bild., Fig.,
 Anal., Constat., Verb. gg. Alkalien u. conc. Schwefel-

- säure (Hilland), Molekularrefract. (Brühl), mol. Lösungsvol. (I. Traube) *A. Hantzsch* 1 183.
- β -*p*-Nitrobenzyl-*i*-nitramin-methyläther, Spectrochem. Verb., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1472.
- p*-Nitrobenzyl-nitroso-hydroxylamin-methyläther Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Schwefelsäure (Hilland), Molekularrefract. (Brühl), mol. Lösungsvol. (I. Traube) Constitut. *A. Hantzsch* 1 183.
- C₈H₁₀O₅N₂** Allocaffein, Ueberf. in Allocaffarsäure *H. A. Torrey* 2 2159.
- C₈H₉NS** Phenylacessigsäure-thioamid, Einw. von Hydrazin *A. Jungblut* 1 312.
- C₈H₁₀ON₂** Nitroso-dimethylanilin, Einw. von Diazomethan *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 293; Condensat. mit Formaldehyd u. Dimethylanilin, Diäthylanilin, Äthyl-*o*-toluidin *R. Mühlau* 2 2252; mit Tetramethyldiamino-benzhydrol. *ders.* 2 2252. — Chlorjodid d. Chlorhydrates, Bild., Eig., Anal. *A. Samtleben* 1 1145.
- Phenyläthylamidoxim, Einw. von Chlorfumaräure-ester *C. Wolf* 2 2112.
- m*-Xylol-diazoniumhydroxyd, Kuppel. mit Benzol-azoxy-2-dimethylamino-4-benzol u. *m*-Dimethylaminophenol *C. Bülow, H. Wolf* 1 493.
- C₈H₁₀ON₃** *o*-Oxybenzal-aminoguanidin, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in *o*-Oxy-guanazylbenzol *E. Wedekind* 2 2353. — Acetat, Bild., Eig., Anal., Einw. von Diazoniumchloriden *ders.* 1 945.
- C₈H₁₀O₂N₂** *p*-Nitro-dimethylanilin, Elektrolyt. Reduct. bei Ggw. von *m*-Nitrobenzoesäure *W. Löb* 2 2205.
- o*'-Nitro-Methyl-*m*-toluidin, Bild., Eig., Anal., Verh. bei d. Reduct. *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2535.
- N*-Nitroso- β -benzylhydroxylamin-Methyläther, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger* 1 585 Anm.
- β -Pyridyl-urethan, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β -Aminopyridin *Th. Curtius, E. Mohr* 2 2494.
- C₈H₁₀O₂N₄** Trimethyl-1,3,7-dioxy-2,6-purin (Caffein), Dialkylamino-8-Derivate d. — *A. Einhorn, E. Baumeister* 1 1140; Bild. aus Methyl-3-xanthin *E. Fischer, F. Ach* 2 1987; Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3269.
- C₈H₁₀O₂Br₂** β -*i*-Phenylacessigsäure-dihydrobromid (Dibrom-cycloheptencarbonsäure), Bild., Eig., Anal., Ident. mit d. aus α -*i*-Phenylacessigsäure erhalt. Dihydrobromid *E. Buchner, F. Lingg* 2 2248.
- i*-Phenylacessigsäure-dihydrobromid, Bild., Reduct. *E. Buchner* 2 2244.
- p*-Toluylsäuredihydrobromid (Dibrom-Tetrahydro-*p*-toluylsäure), Bild. aus α -*Isophenylacessigsäure*, Eig., Ueberf. in *p*-Toluylsäure *E. Buchner* 2 2246.

- $C_8H_{10}O_3N_2$ Aethyl-allyl-parabensaure, Bild., *Fig. R. Andreasch* 1 133.
- $C_8H_{10}O_3N$ Trimethyl-1,3,7-harnsäure (Hydroxy-caffein), Bild. aus Aethoxy-caffein, *Fig. E. Fischer* 3 2564; *Verh. gg. Alkali ders.* 3 3267.
- Trimethyl-1,3,9-harnsäure, *Verh. gg. Alkali E. Fischer* 3 3267.
- Trimethyl-1,7,9-harnsäure, *Verh. gg. Alkali E. Fischer* 3 3267.
- Trimethyl-3,7,9-harnsäure, *Verh. gg. Alkali E. Fischer* 3 3267.
- $C_8H_{10}NCl$ *m*-Chlor-athylanilin, Bild., *Fig.*, Einw. von salpetriger Säure *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2531.
- p*-Chlor-dimethylanilin, Einw. von N_2O_3 , Nitrir. *J. Pinnow* 3 2984.
- m'*-Chlor-Methyl-*o*-toluidin, Bild., *Fig.*, *Verh. gg. salpetrige Säure R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2532.
- $C_8H_{10}NBr$ *p*-Brom-dimethylanilin, Bild. d. Chlorjodides d. salz. u. d. Perjodides d. jodwasserstoffs. —, *Fig.*, *Anal. ders. A. Samtleben* 1 1144, 1146.
- $C_8H_{10}NJ$ *p*-Jod-dimethylanilin, Bild. aus d. Chlorjodid d. salz. Dimethylanilins; *Anal. d. Pt-Salzes A. Samtleben* 1 1143.
- $C_8H_{11}ON$ *m*-Aethylamino-phenol, Condensat. mit *p*-Nitroso-phenol u. *p*-Nitroso-anilin *G. F. Jaubert* 1 1183.
- o*-Aethylamino-phenol, Darst., Oxydat. zu *N*-Aethylphenoxazin-*o*-chinon *E. Diepolder* 1 495.
- m*-Dimethylamino-phenol, Primäre Disazofarbstoffe aus — *C. Bülow, H. Wolfs* 1 488, 3 2775.
- Hydroxylamino-2-xylo-1,3 (Xylyl-1,3-hydroxylamin-2), Bild., *Fig.*, *Anal.*, Ueberf. in Nitroso-2-xylo-1,3 *H. v. Pechmann, A. Nold* 1 560.
- Hydroxylamino-4-xylo-1,3 (Xylyl-1,3-hydroxylamin-4), Darst., *Fig.*, Ueberf. in Nitroso-4-xylo-1,3 *H. v. Pechmann, A. Nold* 1 559.
- o*-Phenetidin, Bild. aus Phenylhydroxylamin, *Fig.*, *Anal.*, Acetylverb. *E. Bamberger, J. Lagutt* 2 1501.
- p*-Phenetidin, Einw. von Oxalester *A. Piutti, R. Piccoli* 1 334; Condensat. mit Brenztraubensäure + Formaldehyd *O. Döbner, O. Kaltwasser* 1 693; Bild. aus Phenylhydroxylamin, *Fig.*, *Anal.*, Chlorhydrat, Benzoyl- u. Acetylverb. *E. Bamberger, J. Lagutt* 2 1501; Einw. von Chloracetylchlorid *A. Bistrzycki, F. Uffers* 3 2788; Einw. von Formaldehyd *C. A. Bischoff* 3 3245. — Acetylverb. (Phenacetin), Ueberf. in Diacetphenetidid, *Fig.*, *Anal.*, physiolog. Wirk. d. letzt. *A. Bistrzycki, F. Uffers* 3 2788; Bild. aus Methylen-*di-p*-phenetidin u. Acetylchlorid od. -Bromid *C. A. Bischoff* 3 3246. — Benzoylverb., Bild., *Fig.*, *Anal. ders.* 3 3246. — Brompropionylverb., Bild., *Fig.*, *Anal. ders.* 3 3245.

- C₈H₁₁ON₃** Methyl-Amino-3-tolyl-4-Nitrosamin-1, Bild., Eig., Anal., Salze, Azofarbstoff mit β -Naphthylamin, Acetylverb., Einw. von Phenylsenföl *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 4928.
- C₈H₁₁O₂N** α, β', β' -Trimethyl- α, γ -diketo-tetrahydropyridin (α, β', β' -Trimethyl- α' -oxy- γ -keto-dihydropyridin; Lactam bzw. Lactim d. Dimethyl-2,2-amino-5-keto-3-hexen-4-säure-1), Bild., Eig., Anal., Constat., Phenylhydrason *M. Conrad, R. Gazt* 2 1343.
- C₈H₁₁O₂N₃** Methyl-Amino-2-tolyl-4-Nitramin-1, Bild., Eig., Anal., Einw. von Eisessig + HCl *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2927.
- C₈H₁₁O₂Br** Brom-cycloheptencarbonsäure, Krystallisirt, Bild., Eig., Salze. — Amid, Bild., Eig., Anal. *E. Buchner* 2 2246.
- C₈H₁₁O₂Br₃** *i*-Phenylacessigsäure-trihydrobromid (Tribromocycloheptencarbonsäure), Bild., Eig., Anal. *E. Buchner* 2 2247.
- C₈H₁₁O₂P** Methyl-*p*-tolyl-phosphinsäure, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz *A. Michaelis, G. Schlüter* 1 1046.
- m*-Xylylphosphin-dihydroxyd. — Chlorid (von Michaelis u. Panek, Weller), Constat., Einw. von Zinkmethyl *F. Conen* 3 2919.
- C₈H₁₁N₂Cl** *o*-Amino-*p*-chlor-dimethylanilin, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von Essigsäureanhydrid *J. Pinnow* 3 2984.
- p*-Amino-*m*-chlor-Methyl-*o'*-toluidin, Bild., Eig. *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2583.
- C₈H₁₁O₂Br₂** Suberencarbonsäure-dibromid (Dibrom-1,2-cycloheptencarbonsäure), Bild., Eig., Anal. *E. Buchner, A. Jacobi* 2 2008; Verh. gg. Alkali *E. Buchner* 2 2243.
- C₈H₁₁O₂Br₂** Dibrom-1,6-korksäure, Darst., Ueberf. in Dioxy-korksäure *A. Baeyer, H. v. Liebig* 2 2106.
- C₈H₁₃ON** Tropinon (Tropanon), Constat. *R. Willstätter* 2 1540; Oxydat. d. Dibenzalverb. zu Benzaltropinsäure *ders.* 2 1558; Bild. von Tropinpinacou bei d. Reduct. d. — *ders.* 2 1672; Bild. aus Ecgonin, Eig., Jodmethylät, Dibenzalverb., Anal. d. Pt-Salzes *R. Willstätter, W. Müller* 3 2658, 2666. — Oxim, Ueberf. in Tropylamin *des.* I 1205, 1208.
- C₈H₁₃O₂Cl** Chlor-suberencarbonsäure (Chlor-1-cycloheptencarbonsäure), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Suberencarbonsäure *E. Buchner, A. Jacobi* 1 401, 2 2007.
- C₈H₁₃O₂Br** Aethyl-brom-cyclopentancarbonsäure (von Einhorn u. Willstätter), Ident. mit Brom-suberencarbonsäure *E. Buchner, A. Jacobi* 2 2005.
- Brom-suberencarbonsäure (Brom-1-cycloheptencarbonsäure), Ident. mit d. Aethyl-bromcyclopentancarbonsäure von Einhorn u. Willstätter, Bild. aus Suberencarbonsäure, Eig., Anal. *E. Buchner, A. Jacobi* 2 2005, 2008; Bild., Eig., Anal. Ueberf. in α -Oxy-cycloheptencarbonsäure, β' -Cyclohepten-carbonsäure u. Suberon *R. Willstätter* 2 2505.

- C₈H₁₃O₂Br** α -Diäthyl- γ -brom-acetessigsäure. — Aethylester Bild., Eig., Einw. von K-Acetat *M. Conrad, R. Gazt* 3 2954.
- C₈H₁₃O₄N** α, α -Dimethyl-N-oxy- γ -piperidon- α -carbonsäure. — Oxim, Bild., Eig., Anal. *O. Döhner* 1 684.
Tropinsäure. Abbau zur n -Pimelinsäure, Bild. aus Tropin u. Egonin, Spalt. ihres Esterjodmethylenes in Adipinsäure, Ameisensäure u. Dimethylamin *R. Willstätter* 2 1534, 1540, 1547; Bild. d. Benzalverb. aus Dibenzal-tropinon *R. Willstätter* 2 1583.
- C₈H₁₅ON** N-Methyl- α -Pipecolein- β -alkin. Bild., Reduct., Ident. mit d. N-Methyl- α -Pipecolein-alkin von *Lipp A. Ladenburg* 1 288.
Piperino-aceton. — Oxim, Bild., Eig., Anal. *G. Matthaiopoulos* 2 2398.
Tropin (Tropanol), Zur Formulir. d. — *A. Ladenburg* 1 289; Constitut. *R. Willstätter* 2 1537.
 i -Tropin. Zur Bild. aus Egonin nach Calmels u. Gossin *R. Willstätter, W. Müller* 3 2656.
 φ -Tropin, Constitut. *R. Willstätter* 2 1540.
Vinyl-diacetonamin. Condensat. mit Aethyl- u. Phenyl-Mercaptan *H. Pauly* 3 3145.
- C₈H₁₅O₂N** α -Piperidino-propionsäure. Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 3 2841.
- C₈H₁₅O₂S** O-Aethylxanthogensäure-S- l -amylester, Opt. Verb. *L. Tschüggaff* 2 1780.
S-Aethylxanthogensäure-O- l -amylester, Opt. Verb. *L. Tschüggaff* 2 1780.
- C₈H₁₆NBr** γ -Brom-trimethyl-piperidin, Bild. aus Vinyl-diacetonalkamin, Eig., Anal. d. Bromhydrats u. Pikrats, Ueberf. in mandels. Vinyl-diacetonin *H. Pauly, C. Harries* 1 667.
- C₈H₁₆NJ** γ -Jod-trimethyl-piperidin, Bild. aus Vinyl-diacetonalkamin, Eig., Jodhydrat *H. Pauly, C. Harries* 1 667.
- C₈H₁₇ON** Dimethyl-2,5-nitroso-2-hexan (Nitroso-octan), Bild., Eig., Anal. *O. Piloty, O. Ruff* 1 457; Mol.-Gew. *O. Piloty* 1 456.
N-Methyl- α -Pipecolin- β -alkin, Bild., Ueberf. in N-Methyl- α - β -äthylenpiperidin *A. Ladenburg* 1 288.
 α -Propylpiperidin-N-oxyd (Propylaminovaleraldehyd), Constitut., Verb. gg. CS₂ *E. Maass, R. Wolfenstein* 3 2690.
Vinyl-diacetonalkamin, Ueberf. in γ -Brom- u. γ -Jod-Tri-methylpiperidin *H. Pauly, C. Harries* 1 666.
- C₈H₁₉ON** N-Methyl-pipecolin-methylhydroxyd. — Chlorid, Pt- u. Au-Salz *A. Ladenburg* 1 292.
- C₈H₂₁OS** Methyl-äthyl-ämyl-sulfhydroxyd. — Chlorid, HgCl₂-Doppelsalze, Bild., Eig., Anal., Verb. gg. Aether *D. Strömholm* 2 2286, 2298.
Methyl-äthyl- i -ämyl-sulfhydroxyd. — Jodid, Bild.

- aus Acetyl-*i*-amyl-sulfid + CH_3J u. aus Methyl-*i*-amyl-sulfid + $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, *Fig.*, *Anal.*, *opt. Verh.* *A. Bruchonenko* 3 3179.
- C₄H₁₁ON** Tetraäthylammoniumhydroxyd. — Cyanid, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Doppelsalz, *Bild.*, *Fig.*, *Anal.* *D. Strömholm* 2 2289. — Chlorid, Doppelsalz mit HgCl_2 , *Bild.*, *Fig.*, *Anal.*, *Verh.* *gg. Aether ders.* 2 2291, 2301.
- S IV
- C₇H₅O₂N₂Cl** Cyan-2-nitro-5-benzylchlorid, *Bild.*, *Fig.*, *Anal.*, *Uebers.* in Nitro-5-phtalid u. Nitro-*o*-chlor-*o*-toluylsäureamid *S. Gabriel, W. Landsberger* 3 2733.
- C₇H₅O₂NCl** α -Chlor-lepidinsäure, *Darst.*, *Fig.*, *Anal.*, *Uebers.* in Lepidinsäure *E. Besthorn, H. Bywanck* 1 300. Nitro-5-*o*-chlor-toluylsäure. — Amid, *Bild.*, *Fig.*, *Anal.*, *Uebers.* in Nitro-5-*ps*-phtalimidin *S. Gabriel, W. Landsberger* 3 2734.
- C₇H₅OClJ** Chlor-5-jod-2-phenetol, *Bild.*, *Fig.*, *Uebers.* in Chlor-5-phenetol-jodidechlorid-2 *P. Jannasch, M. Naphtali* 2 1715.
- C₇H₅OCl₂J** Chlor-5-phenetol-jodidechlorid-2, *Bild.*, *Fig.*, *P. Jannasch, M. Naphtali* 2 1715.
- C₇H₅O₂N₂Cl** *p*(?)-Nitro-*m*-chlor-Nitroso-äthylanilin, *Bild.*, *Fig.*, *Anal.*, *Uebers.* in *p*(?)-Nitro-*m*-chlor-äthylanilin *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2533. *p*(?)-Nitro-*m*-chlor-Nitroso-methyl-*o*'-toluidin, *Bild.*, *Fig.*, *Anal.*, *Uebers.* in *p*(?)-Nitro-*m*-chlor-Methyl-*o*'-toluidin *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2533.
- C₇H₅O₂N₂Cl** Dinitro-2,6(?) -chlor-4-dimethylanilin, *Bild.*, *Fig.*, *Anal.* *J. Pinnow* 3 2986.
- C₇H₅ONBr** Tetrabrom-tropinon, *Oxydat.* zu Tribrom-pyridin *R. Willstätter* 2 1541.
- C₇H₅ONS** *asymm.* *m*-Thionylxylylidin, *Einw.* auf Alphyhydroxylamine *A. Michaelis, K. Petow* 1 993.
- C₇H₅ON₂Cl** *m*-Chlor-Nitroso-äthylanilin, *Bild.*, *Fig.*, *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2532. *m*'-Chlor-Nitroso-methyl-*o*-toluidin, *Bild.*, *Fig.*, *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2532.
- C₇H₅OCl₂J** *o*-Phenetol-jodidechlorid, *Bild.*, *Fig.*, *Umwandl.* in Chlor-5-jod-2-phenetol *P. Jannasch, M. Naphtali* 2 1714.
- C₇H₅O₂N₂Cl** *p*(?)-Nitro-*m*-chlor-äthylanilin, *Bild.*, *Fig.*, *Verh.* bei *d. Reduct.* *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2533. Nitro-2-chlor-4-dimethylanilin, *Bild.* aus *p*-Chlor-dimethylanilin, *Fig.*, *Ident.* d. Nitro-chlor-dimethylanilins von *Koch* mit —, *Reduct.* *J. Pinnow* 3 2984. Nitro-3-chlor-4-dimethylanilin, *Bild.*, *Fig.*, *Anal.*, *J. Pinnow* 3 2986. Nitro-chlor-dimethylanilin (von *Koch*), *Constitut.* *J. Pinnow* 3 2982.

- $p(?)$ -Nitro-*m*-chlor-methyl-*o*'-toluidin, Bild., Eig., Anal., Verh. bei d. Reduct. *R. Stürmer, P. Hoffmann* 2 2533.
- $C_8H_9O_2N_2Cl$ Trimethyl-1,3,7-dioxy-2,6-chlor-8-purin (Chlorcaffein), Umsetz. mit Piperidin, Benzylamin u. secund. Aminen *A. Einhorn, E. Raumeister* 1 1139; Bild. aus Chlor-8-theobromin *E. Fischer, F. Ach* 2 1985.
- $C_8H_9O_2N_2Br$ Trimethyl-1,3,7-dioxy-2,6-brom-8-purin (Bromcaffein) Darst. aus Brom-xanthin, Eig., Ueberf. in Aethoxycaffein *E. Fischer* 3 2563; Verh. gg. Alkali *ders.* 3 3272.
- $C_8H_9O_4NS$ Nitro-*o*-methoxy-benzylsulfosäure. — Amid, Bild., Eig., Anal. *W. Marckwald, H. Frahme* 2 1861.
- $C_8H_{10}ON_2S$ *p*-Thionylamino-dimethylanilin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Dimethylamino-phenylthionaminsäure, Condensat. mit Dimethylanilin *A. Francke* 2 2180.
- $C_8H_{10}ON_4S$ Methyl-7-äthoxy-2-thio-6-purin, Bild., Eig., Anal., Salze, Verseif. *E. Fischer* 1 438.
- $C_8H_{10}O_2N_2S$ Aethyl-allyl-thioparabansäure, Bild., Eig., Ueberf. in Aethyl-allyl-parabansäure *R. Andreasch* 1 138.
- $C_8H_{11}O_2NS$ *as-m*-Xylol-sulfaminsäure, Bild., Eig., Anal., *as-m*-Xylidinsalz *A. Junghahn* 1 1235.
- $C_8H_{13}ON_2S$ Aethyl-allyl-thiohydantoin, Bild., Eig. *R. Andreasch* 1 137.
- $C_8H_{12}O_2N_2S$ *p*-Dimethylamino-phenylthionaminsäure, Bild., Eig., Anal., Einw. von Benzaldehyd *A. Francke* 2 2180.
- $C_8H_{11}ONBr$ α -Brompropionyl-piperidid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2845.

8 V

- $C_8H_8ON_3BrS$ Rhodan-brom-*p*-toluoldiazoniumhydroxyd. — Rhodanid. Bild., Eig. *R. Hirsch* 1 1262.

 C_9 -Gruppe.

- C_9H_{12} *m*-Aethyl-Toluol, Bild. aus einer Harzsäure aus Rübensaft, Eig., Anal. *E. O. v. Lippmann* 1 677.
Mesitylen; Bild. aus Benzoylmesitylen *A. Klages, P. Allendorf* 1 1001.

9 II

- C_9H_8O Phenylpropargylaldehyd, Darst., Eig., Verh. gg. Alkalien *L. Claisen* 1 1022.
Truxon, Bild. von polymer. — aus Allozimmtsäure u. Zimmtsäure, Eig., Anal. *C. Liebermann* 2 2095.
- $C_9H_8O_2$ Cumarin, Fluorescenz alkal. — Legg. *R. Meyer* 1 513; Bezeichn. als Cumarol, Fluorescenz d. — u. seiner Derivate, Einw. von Na + Alkohol *H. Kuns-Krause* 1 1189.
 α, γ -Diketohydrinden, Bild. aus Bisdiketohydrinden, Eig. *S. Gabriel, E. Leupold* 1 1166; Anhydroprodd. *W. Wislicenus* 3 2935.
- $C_9H_8O_3$ Homophthalsäure-anhydrid, Bild. aus Homophthalsäure,

- Ueberf. in Hydrodiphthallactonsäure u. β -Desoxybenzoin-carbonsäure *C. Graebe, F. Trümpy* 1 376.
- Oxy-4-cumarin (Umbelliferon), Zur Fluorescenz d. — *R. Mayer* 1 513; Fluorescenz, Einw. von Na + Alkohol *H. Kuns-Krause* 1 1190.
- C₈H₆O₄** Dioxy-3,4-cumarin (Daphnetin) Fluorescenz, Einw. von Na + Alkohol *H. Kuns-Krause* 1 1190.
- Dioxy-4,5-cumarin (Esculetin) Fluorescenz, Einw. von Na + Alkohol *H. Kuns-Krause* 1 1190.
- Phtalidocarbonsäure, Darst. aus Phtalonsäure, Ueberf. in Phtalid *C. Graebe, F. Trümpy* 1 373.
- C₈H₆O₅** Phtalonsäure (Phenäthylonsäure-1-methylsäure-2, Phenylglyoxyl-o-carbonsäure), Darst., Eig., Verh. beim Erhitzen, Unterscheid. von Phenylglyoxylsäure u. Phenylglyoxyldicarbonsäure, Einw. von NH₃, NH₂.OH, Ueberf. in Phtalidocarbonsäure, Phtalid, Phtalaldehydsäure u. Homophtalsäure *C. Graebe, F. Trümpy* 1 369, 376; Bild. aus Dioxy-bisdiketohydrinden, Anal. d. Phenylhydrurons *S. Gabriel, E. Leopold* 1 1165.
- C₈H₆O₆** Hemimellithsäure. — Triäthylester, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Diketohydrindendicarbonester *F. Ephraim* 2 2084.
- C₈H₆O₇** Oxy-trimesinsäure. — Triäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. K-Salz d. Säure, Eig., Anal. dess. *G. Errera* 2 1684.
- C₈H₆O₈** cyclo-Ketopentou-tetracarbonsäure. — Tetraäthylester, Bild., Eig., Anal. *W. Beckh* 1 49.
- C₈H₆N₂** o-Cyan-benzoylanid, Condensat. mit Benzaldehyd *S. Gabriel, E. Eschenbach* 2 1582.
- C₈H₂N** Chinolin. — Hyperchromat, Bild., Eig., Anal. *O. F. Wiede* 3 3142.
- C₈H₆O** Zimmtaldehyd; Condensat. mit Acetessigester *E. Knoevenagel* 1 734; Acetalisir. *L. Claisen* 1 1016; *E. Fischer, F. Hoffu* 2 1990; Condensat. mit: Hydrocotarnin *J. Kersten* 2 2102; Malonsäure deb. NH₂ u. Amine *E. Knoevenagel* 3 2616; Phenyl-toluido-acetonüril *W. v. Miller, J. Plüchl* 3 2718; Anlager. von schweflig. Säure *F. Tiemann* 3 3297, 3302.
- C₈H₆O₂** Alloximmsäure; Ueberf. in Truxon; Erkenn. von — Derivaten deb. Umwandl. in Indonverbb., Vers. zur Ueberf. in d. künstl. ϵ -Zimmsäure von Brienmeyer sen., gemeinsame Krystallisat. von Zimmsäure u. —, Haltbark. von — Derivaten *C. Liebermann* 2 2095.
- α -Truxillsäure, Constitut. *C. Liebermann* 2 2096.
- Zimmsäure, Vers. zur Ueberf. in Indon-Derivate *C. Liebermann* 2 2095; Bild. aus Benzylidenverbb. aromat. Amine, Benzyliden-bis-piperidin, Hydrobenzamid u. Malonsäure *E. Knoevenagel* 3 2596, 2602. — Aethylester,

- Anlager. von Malonsäuremethylanilid *D. Vorländer, P. Herrmann* 2 1828.
- C₇H₆O₃** Benzoyl-essigsäure. — Aethylester, Einw. von Benzalanilin, tautom. Formen *R. Schiff* 1 607; Condensat. mit β Jodpropionsäureester *F. Fichter, A. Bauer* 2 2001; Darst. d. neutral. u. bas. Cu-Verbb. d. —, *Fig., Anal. ders.* Einw. von Methylalkohol u. Benzol *W. Wislicenus* 3 3157. Furfuralacrolein-essigsäure, *Bild., Fig., Anal. H. Röhmer* 1 284.
- Phenyl-brenztraubensäure, Substitut.-prodd. *A. Reissert, J. Schenk* 1 387; *A. Reissert* 1 397; Condensat. mit Benzaldehyd *E. Erlenmeyer jun., M. Lus* 2 2222; Einw. von NH₃ *E. Erlenmeyer jun.* 2 2238.
- C₆H₆O₄** Acetondibrenztraubensäure-anhydrid, *Bild., Fig., Anal., Constitut., Ueberf. in Salze d. Acetondibrenztraubensäure, Einw. von NH₃, Na-Amalgam, Brom O. Döbner* 1 682. *o*-Aldehydphenoxycyessigsäure, Darst. — Methyl-ester, *Bild., Fig., Anal., Constitut., Einw. v. Hydrazin u. Hydroxylamin H. Cajar* 3 2809.
- Dioxy-3,4-zimmtsäure (Kaffeensäure), *Bild. aus einer Harzsäure aus Rübensaft, Fig., Anal., Ueberf. in Protocatechusäure, Hydrokaffeensäure: E. O. v. Lippmann* 1 676.
- Furfural-acetessigsäure. — Aethylester, *Bild., Fig. E. Knoevenagel* 1 734.
- Homophtalsäure (Phenathylsäure-1-methylsäure-2) Darst. aus Phtalsäure, *Fig., Ueberf. in Hydrodiphtal-lactonsäure u. β -Desoxybenzoincarbonsäure C. Graebe, F. Trümpy* 1 375.
- C₈H₈O₁₀** Butylopentacarbonsäure. — Pentaäthylester, *Bild., Fig., Anal., Einw. von Na-Aethylat, Ueberf. in cyclo-Ketopententetracarbonsäureester W. Beckh* 1 47.
- C₈H₈N₂** α -Amino-chinolin, *Bild. aus o-Amino- u. o-Acetamino-Zimmtsäurenitril, Fig., Anal., Salze R. Pschorr* 2 1297. *o*-Amino-zimmtsäurenitril, Darst., *Fig., Anal., Acetyl-verb., Ueberf. in α -Amino-chinolin R. Pschorr* 2 1296.
- C₈H₈N** Methylketol, Methylir. *K. Brunner* 1 612; *Constitut. d. Alkylierungsprodd. G. Plancher* 2 1488, 1493; *K. Brunner* 1 612, 2 1943.
- C₈H₁₀O** Hydrozimmtaldehyd, *Bild. aus d. Dimethylacetal, Fig., Anal., Condensat. mit Acetaldehyd F. Fischer, E. Hoffa* 2 1992.
- Methyl-*p*-tolyl-keton, Condensat. mit Brom-5-salicylaldehyd *W. Feuerstein, St. v. Kostanecka* 1 714 Anm.
- C₈H₁₀O₂** *p*-Aethoxy-benzaldehyd, *Bild. aus Phenetol, Fig. L. Gattermann* 1 1151.
- Dimethyl-1,3-benzoäure-5 (Mesitylensäure), *Bild., Fig. (Krystallwassergehalt!), Anal. d. Cu-Salzes Th. Sulzer* 1 504.

- Dimethyl-3,4-benzoësäure, Bild. aus Dimethyl-1,2-äthyl-4-benzol, *Fig. A. Baeyer, V. Viltiger 2 2078.*
p-Kresoxylaldehyd. — Oxim, Schmelzp. *J. Hesse 1 601 Ann.*
 Methyl-2-methoxy-4-benzaldehyd, Bild. aus *m*-Kresolmethyläther, *Fig. L. Gattermann 1 1151.*
 Methyl-3-methoxy-4-benzaldehyd, Bild. aus *o*-Kresolmethyläther, *Fig. Oxydat. zu p-Methoxy-m-toluylsäure L. Gattermann 1 1151.*
 Methyl-5-methoxy-2-benzaldehyd, Bild. aus *p*-Kresolmethyläther, *Fig. L. Gattermann 1 1151.*
 β -Phenyl-propionsäure, Geschw. d. Esterificat. u. Amidbild. *N. Menschutkin 2 1429.*
- C₈H₁₀O₃**
 Dimethoxy-2,4-benzaldehyd, Bild. aus Resorcin-dimethyläther, *Fig. L. Gattermann 1 1152.*
 Dimethoxy-3,4-benzaldehyd (Methyl-vanillin), Bild. aus Brenzcatechin-dimethyläther *L. Gattermann 1 1152.*
 Methyl-3-methoxy-4-benzoësäure, Bild. aus Methyl-3-methoxy-4-benzaldehyd, *Fig. L. Gattermann 1 1151.*
 Phenylglycerinaldehyd, Bild., *Fig., Anal. von polymerisirt. (?) —, Phenylhydrazon, NaHSO₃-Verb. E. Fischer, E. Hoffa 2 1996.*
 β -Phenyl- α -milchsäure, Bild. aus β,γ -Diphenyl- α -oxybutyrolacton, *Fig., Anal., Ag-Salz E. Erlenmeyer jun., M. Luz 2 2226.*
- C₈H₁₀O₄**
 Evernusäure, Bild. aus Evernsäure *O. Hesse 1 664.*
 Hydrokaffeesäure, Bild. aus Kaffeesäure, *[Fig., Anal. d. Ba-Salzes E. O. v. Lippmann 1 676.*
- C₈H₁₀O₅**
 Acetondibrenztraubensäure (Carbonyldimethacrylsäure), Bild., *Fig., Anal. von Salzen, Anhydrid, Phenylhydrazid, Einw. von NH₃.OH, NH₃, Reduct. O. Dübner 1 681.*
- C₈H₁₀O₆**
 Cyclopentan-tetracarbonsäure-1,1,3,3, Darst., *Fig., Anal., Ueberf. in d. Anhydrid d. cis-cis-Cyclopentandicarbonsäure-1,3 K. T. Pospischill 2 1951.*
- C₈H₁₀N₂**
 α -Anilino-propionitril, Condensat. mit Benzaldehyd *W. v. Miller, J. Plöchl 3 2716.*
 Phenyl-methylamino-acetonitril, Condensat. mit Benzaldehyd, Nitroserprod., Anlager. von H₂S *[W. v. Miller, J. Plöchl 3 2717.*
 μ -Toluido-acetonitril, Condensat. mit Benzaldehyd a. KCN, Darst., *Fig., Anal., Verseif. W. v. Miller, J. Plöchl 3 2713.*
- C₈H₁₁N**
 Dihydro-methylketol, Bild., *Fig., [Einw. von salp. Säure R. Störmer, K. Dragendorff 2 2540.*
 Tetrahydrochinolin, Ueberf. in Tetrahydrochinolin-*N*-phosphin u. Rückbild. aus letzt., Einw. von PSCl₃ *A. Michaelis, J. Grossheim 1 1038; Ueberf. in Phenyl- u.*

- p*-Tolyl-Ditetrahydrochinolin-*N*-phosphin *A. Michaelis, G. Schüttler* I 1045, 1047; Bild. bei d. elektrolyt. Oxydat. d. Nitrosoverb. *R. Widera* 2 2278; Einw. von salp. Säure *R. Stürmer, K. Dragendorff* 2 2536; Einw. auf Phthalimid u. Formaldehyd *F. Sachs* 3 3234.
- Tetrahydro-*i*-chinolin, Constitut. d. Einw.-prod. von H_2O , *E. Maass, R. Wolfenstein* 3 2689.
- $C_9H_{11}N_3$ Methyl-azimidoxylol-1,3,4,5, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2932.
- $C_9H_{12}O$ Aethyl-Benzyl-Aether, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann* 3 2645.
- $C_9H_{12}O_4$ Benzdimethylacetal, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer, G. Giebe* I 549.
- Hydrotoluchinon-dimethyläther; Ueberf. in Dimethoxy-2,5'-Ditolyl-3,3'-chinon-2,5 (Dityloxydriret.) *R. Nietski, R. Bernhard* 2 1334, 1338.
- $C_9H_{12}O_4$ Acetonpropionsäure-anhydrid, Bild., Eig., Anal. *O. Dübner* I 685.
- $C_9H_{13}N$ Aethyl-*o*-toluidin, Condensat. mit Formaldehyd u. Nitroso-dimethylamin *R. Mühlau* 2 2256.
- ps*-Cumidin, Einw. auf *o*-Xylylbromid *M. Scholtz* I 415, 422; Geschw. d. Umsetz. mit Brom-Allyl u. Methyl *N. Menschutkin* 2 1425.
- Dimethyl-*p*-toluidin, Ueberf. in Dinitro-3,5-dimethyl-4-toluidin *J. Pinnow, A. Matovich* 2 2518.
- Mesidin, Verh. gg. *o*-Xylyldibromid *M. Scholtz* I 1166.
- ω -Mesitylamin, Geschw. d. Umsetz. mit Brom-Allyl u. Methyl *N. Menschutkin* 2 1426.
- as-m*-Methylxylylidin, Bild., Eig., Anal., Nitroso- u. Acetyl-Verb. *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2930.
- $C_9H_{14}O$ Phoron, Verb. gg. $NH_4.OH$ *C. Harries, L. Jablonski* 2 1371.
- $C_9H_{14}O_2$ Furfuryl-diäthylacetal, Darst., Eig., Anal. *L. Claisen* I 1015.
- i*-Amyliden-acetessigsäure. — Aethyl-ester, Bild., Eig. *E. Knoevenagel* I 737.
- $C_9H_{14}O_4$ α -Tannacetogendicarbonsäure, Bild. aus Sabinol, Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in eine Säure $C_9H_{14}O_2$ *E. Fromm* 2 2080.
- $C_9H_{15}N_2$ Aethyl-*m*-toluylendiamin, Gemisches Oxydat. mit *p*-Phenylendiamin *G. F. Joubert* I 1179.
- Amino-2-dimethyl-4-toluidin, Einw. von diazotirt. Sulfamsäure *J. Pinnow, A. Matovich* 2 2514.
- Amino-3-dimethyl-4-toluidin, Ueberf. in Benzol-*p*-sulfosäure-azo-6-amino-3-dimethyl-4-toluidin *J. Pinnow, A. Matovich* 2 2514, 2522.
- Methylxylylendiamin (Dimethyl-1,2-methylamino-4-anilin-5), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-azimido-xytol, Diacetylverb. *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2932.

- C₈H₁₂N₂** Diamino-2,5-dimethyl-4-toluidin, Bild. aus Benzol-*p*-sulfosäure-azo-3-amino-6-dimethyl-4-toluidin u. Benzol-*p*-sulfosäure-azo-6-amino-3-dimethyl-4-toluidin, Eig., Anal., Salze, Diacetylverb., Ueberf. in Trimethyl-C-N-2-acetyl-amino-3-benzimidazol *J. Pinnow, A. Matcovich* 2 2515, 2522.
Diamino-3,5-dimethyl-4-toluidin, Bild., Eig., Anal., Salz, Diacetylverb., Ueberf. in Trimethyl-C-N-2-acetamino-4-benzimidazol *J. Pinnow, A. Matcovich* 2 2519.
- C₈H₁₆O₂** Dimethyl-2,6-heptanon-5-säure-1, Bild. aus Carvenon u. aus α -Oxy- α -*i*-propyl- α -methyl-adipinsäure, Eig., Anal., Oxim., Spalt. in Aceton u. α -Methyl-glutarsäure *F. Tiemann, F. W. Semmler* 3 2892.
Geronsäure (Dimethyl-4-heptanon-6-säure-1), Bild. aus Jonon, Eig., Constitut., Anal. d. Semicarbazons, Ueberf. in asymm. β -Dimethyl-adipinsäure *F. Tiemann* 1 859; Bild. aus β -Jonon *ders.* 1 873.
i-Geronsäure (Dimethyl-2-heptanon-6-säure-1), Bild., Eig., Anal. d. Semicarbazons, Oxydat. zu asymm. α -Dimethyl-adipinsäure *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 883.
- C₈H₁₆O₃** Azelainsäure, Darst., Eig., Anal., Tronn. von Korksäure, trockne Destill. d. Ca-Salzes *H. Derlon* 2 1958. — Diäthylester, Relat. Verseifungsgeschw. *Edv. Hjelt* 2 1846.
gem-Dimethyl-pimelinsäure, Bild. aus Tetrahydro-eucarvon, Eig. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2074.
i-Butyl-glutarsäure, Bild., Eig., Anal. d. Ag-Salzes, Diäthylester *E. Knoevenagel* 3 2590.
- C₈H₁₇N** Methyl-hydropotropidin, Bild. aus Hydropotropidin-methylammoniumhydroxyd *R. Willstätter* 2 1543.
- C₈H₁₈O** *tert.* Alkohol C₈H₁₈O (aus Geraniol), Ident. d. von Barbior erhalt. Prod. mit Methylheptanol *F. Tiemann* 3 2990.
- C₈H₁₈O₂** Lävulindiäthylacetal, Bild., Eig. *C. Harries* 1 43.
- C₈H₂₀O₂** β -(od. α -)Aethoxypropionaldehyd-diäthylacetal, Bild. aus Acrolein u. Formimidoäther, Eig., Anal. *L. Claisen* 1 1014.
- C₈H₂₁N** Tripropylamin, Einw. auf *o*-Xylylenbromid. *M. Scholte* 1 431.

9 III

- C₈H₈OBr₂** α, β -Dibrom-indon, Einw. von Malonester, Acetessigeste *C. Liebermann* 2 2082.
- C₈H₈O₂N** Phtalonsäureoxim-anhydrid, Bild., Eig., Anal., Umwandl. in Phtalimid *C. Graebe, F. Trümper* 1 373.
- C₈H₈O₂N₂** *o*-Nitro-Zimmtsäurenitril, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in *o*-Amino-zimmtsäurenitril *R. Pechor* 2 1295.
- C₈H₈O₂Br₂** α -Dibrom-zimmtsäure, Trenn. von d. β -Säure *C. Liebermann* 2 2096.
- C₈H₈NCl** α -Chlor-chinolin, Darst. aus *N*-Alkyl- α -chinolonen *O. Fischer* 1 612.
- C₈H₈N₂Cl₂** Phenyl-1-dichlor-3,5-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, H. Röhmer* 3 3009.

- C₈H₇OBr** Brom-2-indanon, Darst., Condensat. mit arom. Aldehyden *W. Klotzki, St. v. Kostanecki* 1 720.
- C₈H₇O₂N** *N*-Methyl-phthalimid, Darst., Eig., Einw. von Brom *F. Sachs* 1 1226, 1229; Bild. aus Phthalimid, Formaldehyd u. Piperidin, Eig., Anal. *ders.* 3 3334.
- C₈H₇O₂Br** α -Brom-allozimsäure, Vorb. gg. rauch. Schwefels. *C. Liebermann* 2 2096.
- C₈H₇O₂N** Indoxylsäure. — Aethylester, Darst. aus Anilinomalonsäureäthylester, Eig., Ueberf. in Indigo *R. Blank* 2 1316. Oxalyl-*p*-anisidin (von Wirths) ist *p*-Methoxy-phenyl-oxaminsäureäthylester *A. Piutti, R. Piccoli* 1 335. *N*-Oxymethyl-phthalimid, Bild., Eig., Anal., Jodhydrat, Einw. von POCl₃ *F. Sachs* 1 1227, 1231; Bild. aus Phthalimid u. Formaldehyd, Eig., Spalt., Einw. von Piperidin, Tetrahydrochinolin, Anilin. — Acetylverb. Bild., Eig., Anal. *ders.* 3 3232.
- C₈H₇O₂N** *m*-Nitro-zimmtsäure, Bild. aus *m*-Nitrobenzylidenanilin oder *m*-Nitrobenzaldehyd u. Malonsäure *E. Knoevenagel* 3 2610. *o*-Nitro-zimmtsäure, Ueberf. in d. Amid u. Nitril *R. Pschorr* 2 1295; Bild. aus *o*-Nitrobenzylidenanilin *E. Knoevenagel* 3 2609. — Amid, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in *o*-Nitro-zimmtsäurenitril *R. Pschorr* 2 1295. *p*-Nitrozimmtsäure, Bild. aus *p*-Nitrobenzaldehyd u. Malonsäure bei Ggw. von Anilin od. NH₃ *E. Knoevenagel* 3 2612. Verb. C₈H₇O₂N (Imino-phthalonsäure?) Bild. aus Phthalonsäure u. NH₃; Eig., Anal. *C. Graebe, F. Trümper* 1 371.
- C₈H₇O₂N₂** Phenyl-1-oxo-3-pyrazolon-5, Ident. mit d. Phenyl-1-pyrazolidon-3,5 von Michaelis u. Burmeister, Darst., Eig., Einw. von POCl₃ u. PCl₅, Methylir. *A. Michaelis, H. Roehmer* 3 3003, 3 3007. Phenyl-1-pyrazolidon-3,5 (von Michaelis u. Burmeister), Einw. von POCl₃, Erkenn. als Phenyl-1-oxo-3-pyrazolon-5 *A. Michaelis, H. Roehmer* 3 2907, 3003.
- C₈H₇O₂Cl₂** Chlor-methyl-*p*-Chlor-anisyl-Keton, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, F. Johannsen* 1 170. *p*-Dichloracetyl-anisol, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, F. Johannsen* 1 171.
- C₈H₇O₂Br₂** Zimmtsäuredibromid, Spalt. mittels Strychnin *W. Marckwald, A. Chwolles* 1 785.
- C₈H₇O₂N₂** Cyan-2-nitro-3-phenetol, Ueberf. in Nitro-6-salicylnitril *K. Auevers, A. J. Walker* 3 3043.
- C₈H₇O₂N₂** Methyl-nitro-oxo-cumarazin, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *F. Cebrian*, 2 1599.
- C₈H₇O₂Br₄** Acetondibrenztraubensäureanhydrid-tetrabromid, Bild., Eig., Anal. *O. Dübner* 1 686.
- C₈H₇O₂N₂** *o*-Nitro-*p*-tolylloxaminsäure, Bild., Eig., Anal., Na-Salz *A. Reiser, J. Scherk* 1 395.

- C₇H₅O₂N₃** *o*-Nitrophenylhydrazinoglyoxyl-amino-ameisensäure, Bild., Fig., Anal. *O. Kühling* 2 1975.
p-Nitrophenylhydrazinoglyoxyl-amino-ameisensäure, Bild., Fig., Anal. *O. Kühling* 2 1976.
- C₇H₅ON** *p*-Methyl-oxindol, Bild., Fig., Anal., Acetylprod. *A. Reissert, J. Scherk* 1 393.
- C₇H₅ON₂** Dimethyl-oxy- β -phenotriazin, Bild., Fig. *E. Bamberger, A. v. Goldberger* 3 2638.
 Phenyl-nitrosomethylamino-acetonitril, Bild., Fig. *W. v. Miller, J. Plöchl* 3 2717.
- C₇H₅OCl** *p*-Methyl- ω -chlor-acetophenon, Darst., Fig., Ueberf. in *p*-Methyl- ω -amino-acetophenon *H. Ryan* 2 2132.
- C₇H₅O₂N** Methyl-oxy-cumarazin, Darst., Fig., Anal., Ba-Salz, Acetylverb. u. Mol.-Gew., Benzoylverb., Aethyl- u. Benzyl-Aether, Nitroprod., Oxydat. zu Cumarazon, Spalt., dch. KOH *F. Cebrian* 2 1596.
- C₇H₅O₂Br** *p*-Brom-hydrozimmtsäure, Darst., Ueberf. in Brom-2-indanon *W. Klobski, St. v. Kostanecki* 1 720.
 Brom-methyl-*p*-Anisyl-Keton, Bild., Fig., Anal. *F. Kunckell, W. Scheven* 1 173.
- C₇H₅O₂N** Hippursäure, s. C₇H₅O₂N, Aminoessigsäure, Benzoylverb. d. —
- C₇H₅O₂N₂** *o*-Nitro-Nitroso-Dihydromethylketol, Bild., Fig., Anal. *R. Störmer, K. Dragendorff* 2 2540.
p-Nitro-Nitroso-Dihydromethylketol, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in *p*-Nitro-Dihydromethylketol *R. Störmer, K. Dragendorff* 2 2540.
o-Nitro-Nitrosotetrahydrochinolin, Bild., Fig., Anal. Ueberf. in *o*-Nitro-tetrahydrochinolin *R. Störmer, K. Dragendorff* 2 2536.
p-Nitro-Nitrosotetrahydrochinolin, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in *p*-Nitro-tetrahydrochinolin *R. Störmer, K. Dragendorff* 2 2537.
 Phenylhydrazinoglyoxyl-aminoameisensäure, Bild., Fig., Anal. *O. Kühling* 2 1973.
- C₇H₅O₄N** *o*-Aldoximphenoxyessigsäure. — Aethylester, Bild., Fig., Anal., Verseif. *H. Cajar* 3 2810.
 Anilinoessigsäure-*N*-carbonsäure. — Chlorid d. Monoäthylesters, Bild., Fig., Anal., Einw. von Anilin *W. Hentschel* 1 509.
 Anilino-malonsäure, Bild. aus Dioxyweinsäure, Fig., Anal., Ueberf. in Anilino-essigsäure, Salze *A. Reissert* 1 383. — Aethylester, Darst., Fig., Anal., Ueberf. in Indoxylsäureäthylester u. Indigo *R. Blank* 2 1815. — Dianilid, Bild. aus Aethoxymalonester, Fig., Anal. *W. Wislicenus, M. Münzesheimer* 1 554.
p-Methoxy-phenyl-oxaminsäure. — Aethylester, Bild., Fig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Scacchi), Spalt.,

- Einw. von NH_3 , Ident. mit d. Oxalyl-*p*-anisidin von Wirths
A. Putti, R. Piccoli 1 393.
- o*-Nitro-phenacetol, Reduct. zu Phenmorpholinderivaten
R. Stürmer, M. Franke 1 753, 754 Anm., 758.
- Nitro-4-*m*-tolylessigsäure, Bild., Eig., Anal., Salze
A. Reissert, J. Scherk 1 391.
- $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ Aethyl-*o*-nitrophenyl-carbonat, Reduct. J. H. Ransom
1 1055, 1061.
- Aethyl-*p*-nitrophenyl-carbonat, Bild., Eig., Anal.
J. H. Ransom 1 1064.
- $\text{C}_9\text{H}_9\text{NS}$ μ -Phenyl-thiazolin, Bild. aus Aethylen-*ps*-thioharnstoff.
Eig., Anal. von Salzen S. Gabriel, E. Leopold 3 2833.
- $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$ *N*- α -Dimethyl-chlor-2-benzimidazol-5,6, Bild., Eig.,
Anal., Salze J. Pinnow 3 2985.
- $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2$ Nitroso-tetrahydrochinolin, Vorh. bei d. elektrolyt.
Oxydat. R. Widera 2 2278.
- $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ Acetondibrenztraubensäureanhydrid-diimid, Bild.,
Eig., Anal., Constitut. O. Döbner 1 684.
- p*-Nitro-Dihydromethylketol, Bild., Eig., Anal. R.
Stürmer, K. Dragendorff 2 2540.
- o*-Nitro-tetrahydrochinolin, Bild. aus d. Nitrosoverb.,
Eig., Anal. R. Stürmer, K. Dragendorff 2 2537.
- p*-Nitro-tetrahydrochinolin, Bild. aus d. Nitrosoverb.,
Eig., Anal. R. Stürmer, K. Dragendorff 2 2537.
- $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$ Dichlor-2,5-benzdimethylacetal, Bild., Eig., Anal.
E. Fischer, G. Giebe 1 516.
- $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ *p*-Methoxyphenyl-oxamid, Bild., Eig., Anal. A. Putti,
R. Piccoli 1 334.
- $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$ Caffeïn-carbonsäure-8, Ueberf. d. Amids in Caffeïndi-
dicarbonsäure A. Einhorn, E. Raumeister 1 1138.
- $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2$ α -Acetyl- α' -carboxyl- β, β' -diimino-adipinsäure. —
Triäthylester, Bild. Eig., Anal. W. Fraube 3 2948.
- $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$ Tetrahydro-*i*-chinolin-*N*-oxyd (Aminomethyl-
phenylacetaldehyd), Constitut. E. Maass, R. Wolfen-
stein 3 2689.
- p*-Dimethylamino-benzaldehyd, Condensat. mit *p*-Phe-
nylendiamin R. Möhtau 2 2255.
- p*-Methyl- ω -amino-acetophenon, Bild., Eig., Anal. von
Derivaten u. Salzen H. Ryan 2 2132.
- Methyl-3-methoxy-4-benzaldehyd-aldim, Bild., Eig.,
Anal. d. Chlorhydrats, Ueberf. in Methyl-3-methoxy-4-
benzaldehyd I. Gattermann 1 1150.
- Methyl-2-phenmorpholin, Darst., Eig., Methylier. R.
Stürmer, M. Franke 1 753, 754 Anm.
- Nitroso-mesitylen, Bild., Eig., Anal., Vorh. gg. Diazo-
methan H. v. Pechmann, A. Nold 1 561.
- $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_2$ α -Amino- α -oxy- β -anilino-propionitril, Bild., Eig.,
Anal. d. Benzalverb. W. v. Miller, J. Pöchl 3 2710.

- Verb. $C_9H_{11}ON_2$, Bild. aus Mesoxalsäuremethylamid-phenylhydrazon, Fig., Anal. *H. A. Torrey* 2 2162.
- $C_9H_{11}OCl$ Phenyl- γ -Chlorpropyl-Aether, Darst., Ueberf. in γ -Phenoxy-propyl-malonester *A. Günther* 2 2136.
- $C_9H_{11}O_2N$ α -Anilino-propionsäure, Benzalverb. d. Amids, Einw. von Benzaldehyd auf d. Nitril *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2716; — Amid, Bild., Fig., Anal. d. Benzalverb. *dis.* 3 2716.
- Phenyl-methylamino-essigsäure (Phenylarconsäure) Bild. aus d. Benzalverb. d. Amids *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2717. — Amid, Bild., Fig., Anal., Spalt. d. Benzalverb. *dis.* 3 2717.
- p -Toluido-essigsäure, Bild. aus d. Benzalverb. d. p -Toluidoacetamids, Darst., Fig., Anal. *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2712, 2715. — Amid, Bild., Fig., Anal., Spalt. d. Benzalverb., Nitrosoderivat, Verseif. *dis.* 3 2711, 2714.
- $C_9H_{11}O_2N_3$ Nitro-propionaldehydrazon, Darst., Fig., Constitut., Spalt. *E. Bamberger* 3 2631.
- Nitroso- p -toluido-acetamid, Bild., Fig., Anal. *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2715.
- $C_9H_{11}O_2N$ Aethyl- o -aminophenyl-carbonat (von Bender) (o -Oxyphenyl-urethan), Bild. aus Aethyl- o -nitrophenyl-carbonat u. aus o -Amino-phenol-chlorkohlensäureester, Fig., Anal., Constit., Benzoylir., Methyläther *J. H. Ransom* 1 1055, 1061.
- Aethyl- p -aminophenyl-carbonat, Bild., Fig., Anal. d. Chlorhydrats u. Pt-Salzes, Phenylharnstoff, Verh. gg. HCl. *J. H. Ransom* 1 1066.
- Tyrosin, Abscheid. aus Hefepresssaft *L. Geret, M. Hahn* 1 202; *A. Wróblewski* 3 3223.
- $C_9H_{11}O_2N_3$ Methyl-Nitro-5- m -xylyl-1,3-Nitrosamin-4, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in Nitro-5-methylxylylidin, Einw. von $(NH_4)SH$ *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2931.
- $C_9H_{11}O_4N$ m -Nitrobenzaldehyd-dimethylacetal, Darst., Fig., Anal. *L. Claisen* 1 1016.
- $C_9H_{11}O_4N_3$ Dinitro-3,5-dimethyl-4-toluidin, Darst., Fig., Anal., Ueberf. in Methyl-Dinitro-3,5-tolyl-4-Nitramin, Reduct. zu Nitro-3-acetylamino-5-dimethyl-4-toluidin u. Diamino-3,5-dimethyl-4-toluidin *J. Pinnow, A. Matcovich* 2 2518.
- $C_9H_{13}ON_3$ ps -Cumenoldiazoniumhydroxyd. — Cyanid, Bild., Fig., Anal. *A. Hantzsch* 1 686.
- Methyl- m -Xylyl-1,3-Nitrosamin-4, Bild., Fig., Anal., Nitrir. *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2930.
- β -Propionyl-phenylhydrazin, Bild. aus Nitro-propionaldehydrazon, Fig., Anal. *E. Bamberger* 3 2632.
- $C_9H_{12}O_2N_2$ Nitro-5-Methylxylylidin-1,3,4, Bild., Fig., Anal., Reduct. *P. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2931.
- $C_9H_{13}O_3N_2$ α -Amino- α -oxy- β -anilino-propionsäure, Bild., Fig., Anal. d. Benzalverb. *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2709.

- C₄H₁₂O₂N₄** Tetramethylharnsäure, Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3268.
Trimethyl-1,3,7-dioxy-2,6-methoxy-8-purin (Methoxycafein), Verh. gg. Alkali *E. Fischer* 3 3269.
- C₈H₁₂O₂N₄** Caffeiindicarbonsäure, Bild. aus Coffeincarbonsäureamid, Fig., Anal., Salze, Ueberf. in Caffein *A. Einhorn, E. Baumeister* 1 1138.
- C₈H₁₃ON** *o*-Aethylanisidin (*o*-Aethylamino-anisol), Bild., Fig., Anal., Chlorhydrat, Ueberf. in *o*-Aethylamino-phenol *E. Diepolder* 1 495.
Hydroxylamino-mesitylen (Mesitylhydroxylamin), Bild., Fig., Anal., Ueberf. in Nitroso-mesitylen u. Rückbild. aus letzt. *H. v. Pechmann, A. Noll* 1 561.
- C₈H₁₃ON₂** Methyl-Amino-5-xylyl-1,3-Nitrosamin-4, Bild., Fig., Anal., Salze, Azofarbstoff mit β -Naphthylamin, Acetylverb., Einw. von Phenylseesöl *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2933.
- C₈H₁₂O₂N** Anhydroecgonin, Constitut. *R. Willstätter, W. Müller* 3 2659.
Dithoxy-2,4-pyridin, Bild., Fig., Anal., Salze *G. Errera* 2 1689.
Dihydrocollidin- β -carbonsäure. — Aethylester, Bild. aus β -Aceto-dihydrocollidin- β -carbonsäureester, Fig., Anal. *E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1032; Bild. aus Dihydrocollidin-dicarbonsäureester *O. Cohnheim* 1 1034.
- C₈H₁₃O₂N₃** Amino-3-nitro-5-dimethyl-4-toluidin, Bild., Fig., Chlorhydrat. — Acetylverb., Bild., Fig., Anal. *J. Pinnow, A. Matcovich* 2 2519.
- C₈H₁₃O₃N** Verb. C₈H₁₃O₃N (vgl. B. 30, 1640) ist Methyl-2-chlor-5-phenomorpholin *R. Störmer, M. Franke* 1 753.
- C₈H₁₁ON** Hydroecgonidin-azid, Bild., Ueberf. in Di-*i*-tropyllarnstoff *R. Willstätter, W. Müller* 3 2665.
- C₈H₁₁O₂N₂** Trimethyl-nitrophenyl-ammoniumhydroxyd. — Nitrat, Bild., Fig., Anal. *J. Tafel, W. Brendler* 1 1152.
- C₈H₁₁ON** Trimethyl-phenyl-ammoniumhydroxyd. — Bromid, Bild., Fig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3017; Ueberf. in ein Perbromid, Fig., Anal. dess. *J. Tafel, Brendler* 1 1349. — Chlorid, Kryoskop. Verh. in Essigsäure *A. Hantsch* 2 2057. — Jodid, Einw. von ClJ, Bild. eines Perjodides u. Dichlorjodides, Fig., Anal. ders. *A. Samleben* 1 1146. — Salze, Verh. gg. Cl, Br, HNO₃ *J. Tafel, W. Brendler* 1 1152.
- C₈H₁₁O₂N** Hydroecgonidin, Ueberf. in Suberon *R. Willstätter* 2 2501; Ueberf. in *i*-Tropylamin *R. Willstätter, W. Müller* 3 2657. — Aethylester, Ueberf. in d. Amid u. Hydrazid, Azid, Di-*i*-tropyllarnstoff u. *i*-Tropylamin *R. Willstätter, W. Müller* 3 2660, 2665. — Amid, Darst., Fig., Anal., Ueberf. in *i*-Tropylamin *R. Willstätter, W. Müller* 3 2660. — Hydrazid s. u. C₈H₁₇ON₃.

- β -Piperino-crotonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Benzaldehyd u. Acetessigester *E. Knoevenagel* 1 747.
- C₉H₁₁O₃N** Egonin, Constitut. *R. Willstätter* 2 1540; Abbau zum Suberonders. 2 2498; Oxydat. zu Tropinon, Auffass. als Tropin- β -carbonsäure *R. Willstätter, W. Müller* 3 2655, 2666.
 α -Egonin, Constitut. *R. Willstätter, W. Müller* 3 2659.
Triacetonylamin. — Trioxim, Bild., Eig., Anal., Jodmethylat u. Jodäthylat *G. Matthaiopoulos* 2 2396.
- C₉H₁₁O₃N** *N*-Methyl-cincholoiponsäure, Bild. aus Methyl-deso-cinchonidin, Diäthylester u. Jodmethylat dess. *W. Königs, M. Hüppner* 2 2356.
- C₉H₁₁ON** α, β -Di-*i*-propyl-imidazolon (α, β -Di-*i*-propyl-acetylen-monoureid), Bild., Eig., Anal. *A. Basse, H. Klinger* 1 1221.
 α, β -Di-*n*-propyl-imidazolon (Di-*n*-propyl-acetylen-monoureid), Bild., Eig., Anal. *A. Basse, H. Klinger* 1 1220.
Imino-triacetonamin, Bild., Eig., Anal., Salze, Constitut. *H. Pauly* 1 672.
- C₉H₁₆O₃N₂** *symm.* Dinitroso-di-*i*-propyl-aceton, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, L. Jablonski* 1 550, 2 1379.
- C₉H₁₆N₂S** α, β -Di-*i*-propyl- μ -merkpto-imidazol, Bild., Eig., Anal. *A. Basse, H. Klinger* 1 1221.
 α, β -Di-*n*-propyl- μ -merkpto-imidazol, Bild., Eig., Anal. *A. Basse, H. Klinger* 1 1220.
- C₉H₁₇ON** Triacetonamin, Einw. von Br *H. Pauly* 1 668; Condensat. mit Aethyl- u. Phenyl-Merkptan *ders.* 3 3145.
- C₉H₁₇ON₃** Hydroecgonidin-hydrazid, Bild., Eig., Anal. d. Pikrats, Ueberf. in d. Azid *R. Willstätter, W. Müller* 3 2665.
- C₉H₁₇O₂N** α -Piperidino-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 3 2842.
 α -Piperidino-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 3 2842.
- C₉H₁₇NS₂** Coniylidithiocarbaminsäure. — Coniinsalz, Bild., Eig., Anal. *E. Maass, R. Wolfenstein* 3 2690.
- C₉H₁₈O₂N₂** Triacetondihydroxylamin-anhydrid, Verk. gg. NH₂. OH, Oxydat. zu *symm.* Dinitroso-di-*i*-propyl-Aceton *C. Harries, L. Jablonski* 2 1371, 1379.
- C₉H₁₈O₁S₂** cyclo-Pentanonsulfonat, Bild., Eig., Anal. *O. Wallach, W. Borsche* 1 338.
- C₉H₁₉ON** Triacetonalkamin, Ueberf. in Perbromtriacetonalkamin-bromhydrat u. *N*-Brom-triacetonalkamin, Eig., Anal. *ders. A. Samtleben* 1 1147.
Hydrotropidin-methyl-ammoniumhydroxyd, Umwandl. in Methyl-hydrotropidin *R. Willstätter* 2 1543.
- C₉H₂₀O₃N₂** Triacetondihydroxylamin, Bild., Verk. gg. NH₂. OH, Oxydat. zu *symm.* Dinitroso-di-*i*-propyl-aceton *C. Harries, L. Jablonski* 1 550, 2 1371, 1379.

- C_9H_9ON Triäthyl-äthyl-ammoniumhydroxyd. — Bromid, Verb. gg. Brom *J. Tafel, W. Brendler* 1 1153.
- $C_9H_{22}OS$ Methyl-äthyl-hexyl-sulfinhydroxyd. — Chlorid, $HgCl_2$ -Doppelsalze, Bild., Eig., Anal., Verb. gg. Aether *D. Strömholm* 2 2286, 2299.
- Methyl-di-*i*-butyl-sulfinhydroxyd. — Chlorid, $HgCl_2$ -Doppelsalze, Bild., Eig., Anal., Verb. gg. Aether *D. Strömholm* 2 2287, 2300.
- 9 IV
- $C_9H_9ON_5S_3$ Trirhodan-2,4,6-beuzoldiazoniumhydroxyd. — Rhodanid, Darst., Eig., Anal. *B. Hirsch* 1 1265.
- $C_9H_9O_2NCl$ N-Chlormethyl-phtalimid, Bild., Eig., Anal. *F. Sachs* 1 1232.
- $C_9H_9O_2NBr$ N-Brommethyl-phtalimid, Darst., Eig., Anal., Einw. von HBr, Alkoholen, Wasser *F. Sachs* 1 1227, 1229; Einw. von Anilin u. Phenylhydrazin *ders.* 3 3235.
- $C_9H_9O_2N_3Cl$ Phenyl-1-*i*-nitroso-4-chlor-3-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, H. Röhmer* 3 3009.
- $C_9H_7ON_3Cl$ Phenyl-1-chlor-3-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal., Einw. von Aldehyden, N_2O_2 *A. Michaelis, H. Röhmer* 3 3008.
- $C_9H_7O_4N_4Cl$ Base $C_9H_7O_4N_4Cl$ (od. $C_{10}H_9O_4N_4Cl$), Bild. aus d. Verb. $C_9H_8O_3N_3Cl$ ($C_9H_{10}O_3N_3Cl$?) aus Pikrylchlorid, Eig., Anal., Salze, Acetylverb. *J. L. Heinke* 2 1400.
- $C_9H_9O_2ClBr$ Chlor-methyl-*p*-Brom-anisyl-Keton, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckel, F. Johannsen* 1 171.
- $C_9H_9O_3NCl$ Anilinoessigsäure-*N*-carbonsäurechlorid (*N*-Äthylsäure-phenylcarbaminsäurechlorid). — Äthylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Anilin *W. Hentschel* 1 509.
- $C_9H_9O_4NCl$ Nitro-2-chlor-5-phenacetol, Bild., Eig., Semicarbazon, Ueberf. in Methyl-2-chlor-5-phenmorpholin *R. Störmer, M. Franke* 1 758.
- $C_9H_9O_4N_2Cl$ Verb. $C_9H_9O_4N_2Cl$ (od. $C_9H_{10}O_4N_2Cl$), Bild. aus Pikrylchlorid u. Diazomethan, Eig., Anal., Einw. alkohol. HCl *J. L. Heinke* 2 1399.
- $C_9H_9ON_3S$ Phenyl-amino-thiohydantoin, Bild., Eig., Anal. *W. Traube, E. Hoffa* 1 169.
- $C_9H_9O_2N_2Cl$ Methyl-2-nitroso-1-chlor-5-phenmorpholin, Bild., Eig., Anal. *R. Störmer, M. Franke* 1 757.
- $C_9H_9O_3N_2Br$ α -Brompropionyl-*m*-nitranilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3238.
- α -Brompropionyl-*o*-nitranilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3237.
- α -Brompropionyl-*p*-nitranilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3238.
- $C_9H_9O_4NCl_2$ Nitro-2-dichlor-3,6-benzodimethylacetal, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer, G. Giese* 1 547.
- $C_9H_9O_4NBr_2$ Verb. $C_9H_9O_4NBr_2$ (od. $C_9H_{11}O_4NBr_2$?) (aus α, γ -Dioxybrom- α -picolin-carbonsäureäthylester), Bild., Eig., Anal. *E. Knoevenagel, A. Fries* 1 771.

- C₉H₉O₄N₄Cl** Verb. C₉H₉O₄N₄Cl s. Base C₉H₇O₄N₄Cl (aus der Verb. C₉H₉O₆N₅Cl).
- C₉H₁₀ONCl** Methyl-2-chlor-5-phenmorpholin, Bild., Eig., Anal., Ident. mit d. Verb. C₉H₁₃O₃N od. (C₉H₁₂O₃N)₂ von B. 30, 1640, Phenylharnstoff, Nitrosoverb., Chlorhydrat R. Störmer, M. Franke 1 753, 756, 758.
- C₉H₁₀ONBr** *o*-Oxybenzal-bromäthylamin, Bild., Eig., Anal. S. Gabriel, E. Leopold 3 2832.
- C₉H₁₀O₆N₅Cl** Verb. C₉H₁₀O₆N₅Cl (aus Pikrylchlorid) s. C₉H₉O₆N₅Cl.
- C₉H₁₁ONS** Phenyl-methylamino-thioessigsäure, Bild. u. Eig. d. Amids W. v. Miller, J. Plöchl 3 2717.
Thionyl-*ps*-cumidin, Einw. auf Alphyhydroxylamine A. Michaelis, K. Petow 1 394.
- C₉H₁₁O₂N₂S** Phenyl-amino-thiohydantoinsäure, Bild., Eig., Anal., Einw. von Benzaldehyd, Ueberf. in Phenyl-amino-thiohydantoin W. Traube, E. Hoffa 1 168.
- C₉H₁₁O₁NBr₆** Verb. C₉H₁₁O₁NBr₆ (od. C₉H₉O₁NBr₆?) (aus α' , γ -Dioxybrom- α -picolincarbonsäureäthylester), Bild., Eig., Anal. E. Knoevenagel, A. Fries 1 771.
- C₉H₁₁ONBr₃** Tribrom-triacetonamin, Bild., Eig., Anal. H. Pauly 1 671.
- C₉H₁₃ONBr₂** Dibrom-triacetonamin, Bild., Eig., Anal., Bromhydrat, Einw. von Wasser, NH₃, Constitut. H. Pauly 1 670.
isom. Dibrom-triacetonamin, Bild., Eig., Anal., Constitut. H. Pauly 1 672.
- C₉H₁₁ONBr** α -Brombutyrylpiperidid, Bild., Eig., Anal. C. A. Bischoff 3 2846.
 α -Brom-*i*-butyrylpiperidid, Bild., Eig., Anal. C. A. Bischoff 3 2846.
N-Brom-triacetonamin, Bild., Eig., Anal. H. Pauly 1 669.
- C₉H₁₁O₂NBr** Oxy-brom-triacetonamin. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal. H. Pauly 1 672.
- C₉H₁₁ONBr₂** Triacetonamin-perbromid, Bild., Eig., Anal. d. Bromhydrats, Umwandl. in Dibrom-triacetonamin H. Pauly 1 669.
- C₉H₁₃ONBr** *N*-Brom-triacetonalkamin, Bild., Eig., Anal. A. Santleben 1 1148.
- C₉H₂₁ONBr₂** Triäthyl-dibrompropyl-ammoniumhydroxyd. — Bromid u. Tribromid, Bild., Eig., Anal. J. Tafel, W. Brendler 1 1154.

C₁₀-Gruppe.

- C₁₀H₈** Naphthalin, Z. Ueberf. von — in Phtalsäure (Entgegn. an J. Procházka) J. Tcherniac 1 139; Darst. von Phtalonsäure aus — C. Graebe, F. Trümpy 1 370.
- C₁₀H₁₄** *m*-Cymol; Bild. aus Carvestron, Oxydat. A. Baeyer, V. Villiger 2 1403; Bild. aus Sylvestron, Eig., Ueberf. in Oxy-*i*-propyl-benzoësäure dies. 2 2068.

- p*-Cymol, Bild. aus Dipentendihydrobromid bzw. Limonen, Oxydat. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1402.
- Dimethyl-1,2-äthyl-4-benzol, Bild. aus Euterpen, Eig., Anal., Oxydat. zu Dimethyl-3,4-benzoësäure, Bromir. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2077.
- C₁₀H₁₆** Carvestron, Ueberf. in d. Dihydrobromid, Bromir. dess. u. Reduct. zu *m*-Cymol, Bezieh. zum Caron. Constitut. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1402, 1405.
- Euterpen (Methyl-*gem*-dimethyl-cycloheptadiën od. Dimethyl-*gem*-dimethyl-cyclohexadiën?), Darst. aus Dihydroencarveol, Eig., Constitut., Ueberf. in ein Dihydrobromid u. in Dimethyl-1,2-äthyl-4-benzol *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2075.
- Limonen, Bild. von *d*- aus Carvon *L. Claisen* 1 1012; Ueberf. in Dipentendihydrobromid u. *p*-Cymol *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1402.
- Sylvestron, Darst. aus d. Dihydrochlorid, Eig., Ueberf. in *m*-Cymol *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2067.
- C₁₀H₁₈** Linaloolen, Bild. aus Linalool *F. Tiemann* 1 838.
- 10 II
- C₁₀H₆O₂** (α -)Naphtochinon-1,4, Einw. von Essigsäureanhydrid *J. Thiele* 1 1249; Condensat. mit Benzhydrol u. Tetramethyldiaminobenzhydrol *R. Möhtau* 2 2351; Oxy- u. Amino-Derivate *F. Kehrman, F. Zimmerli* 2 2407; *F. Kehrman, W. Haberkant* 2 2422; Einw. von Malonester *C. Liebermann* 3 2906.
- (β -)Naphtochinon-1,2, Einw. von Essigsäureanhydrid *J. Thiele* 1 1249; Derivate d.: Acetamino-3- β -naphtochinons *F. Kehrman, F. Zimmerli* 2 2405; Acetamino-6- β -naphtochinons *F. Kehrman, M. Matis* 2 2413; Einw. von Malonester *C. Liebermann* 3 2906; Condensat. mit *o*-Amino-*p*-nitro-diphenylamin *F. Kehrman, A. Levi* 3 3097.
- C₁₀H₆O₁** Cumarin- β -carbonsäure, Bild. aus d. Aethylester *E. Knoevenagel* 3 2593; Bild. aus Salicyliden-anilin bzw. Salicylaldehyd + Anilin u. Malonsäure *ders.* 3 2618; Bild. aus *o*-Aldehydphenylkohlenstureester u. Malonsäure, Eig., Anal. *H. Cojar* 3 2809. — Aethylester, Bild. aus Salicylaldehyd u. Malonester, Eig., Verseif. *E. Knoevenagel* 3 2593.
- Diketohydrinden-*o*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. d. Dioxims d. Aethylesters; Ueberf. in Anhydro- u. Dianhydro-Bisdiketohydrindendicarbonsäure *F. Ephraim* 2 2087.
- C₁₀H₆O₅** Phtalidoxalsäure. — Aethylester, Verh. beim Erhitzen *W. Wislicenus, M. Münzesheimer* 1 556.
- C₁₀H₆O₇** Phenylglyoxyldicarbonsäure, Farbreact. *C. Gräbe, F. Trünky* 1 371 Anm.
- C₁₀H₆Cl₂** Dichlor-1,6-naphtalin, Bild. aus Diamino-1,6-naphtalin, Eig. *F. Kehrman, M. Matis* 2 2419.

- C₁₀H₈O** α -Naphthol, Ueberf. in *ar*-Tetrahydro- α -naphthol *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 897; Ueberf. in Oxy-naphthaldehyd-1,4 *L. Gattermann, W. Berchelman* 2 1767; Verh. gg. Hg-Acetat *E. Bamberger* 3 2626; Einw. von Hydrazin *L. Hoffmann* 3 2909.
- β -Naphthol, Einw. von PSCl₂ auf was.-alkal. — -Lsgg. *W. Aulenrieth, O. Hildebrand* 1 1098, 1110; Bild. von Dinitro-1,6-naphthol-2 beim Nitriren von — *F. Kehrman, M. Matin* 2 2418; Einw. von Hg-Acetat *E. Bamberger* 3 2624; Condensat. mit Mandelsäurenitril *H. Simonis* 3 2822; Einw. von Hydrazin *L. Hoffmann* 3 2909.
- C₁₀H₆O₂** Dioxy-1,8-naphthalin (Naphtoresorcin), Condensat. mit Formaldehyd *L. Kahl* 1 146.
- β -Methyl-diketohydrinden, Ueberf. in Dimethyl-bisdiketohydrinden *S. Gabriel, E. Leupold* 1 1163.
- C₁₀H₆O₃** Trioxy-1,2,4-naphthalin. — Triacetat, Bild. aus α - u. β -Naphtochinon *J. Thiele* 1 1249.
- C₁₀H₆O₄** Acetophenonoxalsäure (Benzoylbrenztraubensäure-säure). — Aethylester, Einw. von Chloral *R. Schiff* 2 1306; Condensat. mit Benzal-Anilin u. β -Naphtylamin *R. Schiff, L. Gygli* 2 1308.
- Benzal-malonsäure, Darst., Eig., Ueberf. in Zimmtsäure *E. Knoevenagel* 3 2605. — Diäthylester, Condensat. mit β -Amino-crotonester *E. Knoevenagel, A. Fries* 1 762; Darst. mittels Piperidin od. NH₃, Eig. *E. Knoevenagel* 3 2591.
- Furfuralacrolein-brenztraubensäure, Bild., Eig., Anal. *H. Röhmer* 1 285.
- Oxy-4-methoxy-5-cumarin (Chrysatropasäure, β -Methyl-aesculetin), Fluorescenz, Einw. von Na + Alkohol, Verb. mit Pyridin *H. Kunz-Krause* 1 1189; Vork. in d. Mandragoras-Wurzel *H. Thoms, M. Wentzel* 2 2034.
- Piperonyl-acrylsäure, Bild. aus Piperonal u. Malonsäure bei Ggw. von Aminen od. NH₃ *E. Knoevenagel* 3 2607.
- C₁₀H₆O₅** Benzoylmalonsäure. — Diäthylester, Sdp., Condensat. mit Benzalacetessigester *E. Knoevenagel, W. Faber* 3 2771.
- Furfuralacrolein-malonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *H. Röhmer* 1 284.
- Hemipinsäureanhydrid, Condensat. mit Anisol *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2796.
- C₁₀H₆O₆** Orcinricarbonsäure (Dioxyphenyllessigsäuredicarbonsäure). — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Amid. — Triäthylester, Darst., Eig., Anal., Constitut., Verseif., Verh. gg. alkoh. NH₃ u. Amine *H. v. Pechmann, L. Wolmann* 2 2014.
- C₁₀H₆O₇** cyclo-Ketohexentetracarbonsäure. — Tetraäthylester, Bild., Eig., Anal. *W. Beckh* 1 51.

- $C_{10}H_8N_2$ γ -Dipyridyl, Bild. aus d. $\alpha, \alpha', \alpha''$ -Tetracarbonsäure, *Eig. F. Huth* 2 2282.
- $C_{10}H_8N$ α -Methyl-chinolin (Chinaidin), Ueberf. in Dihydrochinolin *O. Doebner, O. Kaltwasser* 1 691.
 γ -Methyl-chinolin (Lepidin), Bild. aus γ -Methyl- α -jodchinolin, *Eig., Salze H. Byvaack* 2 2153; Bild. aus Methyl-desoxycinehonidin u. Sulfocinchen *W. Koenigs, M. Hoepfner* 2 2356, 2363; Verh. gg. Chloral, Einw. von Br, Condensat. mit Paraldehyd u. Formaldehyd *W. Koenigs* 2 2365.
 α -Naphthylamin, Einw. auf *o*-Xylylbromid *M. Scholtz* 1 417, 423, 1158; Einw. auf Salicylsäure-azo-4-brom-3-toluol u. Phenol-azo-*m*-brom-*p*-toluol *J. T. Hewitt, H. E. Stevenson* 2 1785, 1787 Anm.; Verkett. mit α -Brom-*i*-valerylbromid *C. A. Bischoff* 3 3237.
 β -Naphthylamin, Einw. auf Glyoxal-Na-Bisulfid *O. Hinsberg, A. Simcoff* 1 250; Condensat. mit Brenztraubensäure + Formaldehyd *O. Doebner, O. Kaltwasser* 1 694; Einw. auf *o*-Xylyldibromid *M. Scholtz* 1 1158; Verkett. mit α -Brom-*i*-valerylbromid *C. A. Bischoff* 3 3237; Einw. von Citral + Brenztraubensäure (Doebner'sche Citralprobe) *O. Doebner* 2 1888, 3 3197, *F. Tiemann* 3 3288, 3324.
- $C_{10}H_8N_2$ β -Diazoaminopyridin, Bild., *Eig., Anal., Verh. beim Erhitzen mit Anilin u. dessen Chlorhydrat E. Mohr* 2 2495.
- $C_{10}H_{10}O$ Benzal-aceton, Verh. gg. Na-Aethylat. *R. Schiff* 2 1394.
- $C_{10}H_{10}O_2$ Benzoyl-aceton, Tautom. Formen, Condensat. mit Benzalanilin *R. Schiff* 2 1393.
 Furfuralacrolein-Aceton, Bild., *Eig., Anal., Oxim H. Roehmer* 1 283.
 Oxy-2-benzalaceton, Condensat. mit Benzaldehyd u. Piperonal *St. v. Kostanecki, D. Maron* 1 728.
 Tetrahydro- α -naphthochinon, Bild., *Eig., Anal. P. Jacobson, A. Turnbull* 1 398.
- $C_{10}H_{10}O_2$ Benzyl-brenztraubensäure, Bild., *Eig., Anal., Phenylhydrazon u. Umwandl. dess. in Benzyliindolcarbonsäure-ester W. Wislicenus, M. Münzschelmer* 1 555; Darst. aus Benzyloxalessigester, *Eig., Anal., Ident. mit d. — von Fittig aus Phenylxyrocotonsäure W. Wislicenus* 3 3133.
 p -Methoxy-zimmtsäure, Bild. aus Anisylidenanilin od. Anisaldehyd mittels Malonsäure *E. Knoevenagel* 3 2606.
 α -Phenylacetessigsäure. — Aethyl ester, Darst., *Eig., Anal., Na-Verb. — Phenylhydrazon d. Aethyl esters; Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-3-diphenyl-1,4-pyrazolon-5 W. Beckh* 3 3161.
- $C_{10}H_{10}O_1$ Benzyl-malonsäure. — Diäthylester, Bild. aus Benzyl-oxalessigester *W. Wislicenus, M. Münzschelmer* 1 555.
- $C_{10}H_{10}O_3$ Dimethoxy-5,6-*o*-phthalaldehydsäure (Opiansäure), Verwend. z. Reindarst. d. Rhodins *E. Erdmann* 1 358; Condensat. mit Hydrocotarnin *J. Kersten* 2 2098.

- $C_{10}H_{10}O_6$ *o*-Dimethoxy-phtalsäure (Hemipinsäure). — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *o*-Dimethoxydiketohydrindoncarbonsäure *J. Landau* 2 2090.
- $C_{10}H_{10}O_{10}$ Amylonpentacarbonsäure. — Pentaäthylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Na-Aethylat, Ueberf. in *cyclo*-Keto-hexontetracarbonsäureester *W. Beckh* 1 50.
- $C_{10}H_{10}N_2$ Diamino-1,6-naphtalin, Bild. aus Dinitro-1,6-naphtalin, Chlorhydrat, Ueberf. in Dichlor-1,6-naphtalin *F. Kehrman, M. Matis* 2 2419.
 α -Naphtylhydrazin, Bild. aus α -Naphtol, Eig., Anal. d. Chlorhydrats *L. Hoffmann* 3 2909.
 β -Naphtylhydrazin, Bild. aus β -Naphtol, Eig., Anal. d. Aceton- u. Brenztraubensäure- β -Naphtylhydrazons *L. Hoffmann* 3 2909.
 Nicotyrin, Reduct., Ueberf. in Jod-nicotyrin *A. Pictet, P. Crépieux* 2 2018.
- $C_{10}H_{11}N$ Dihydrochinaldin, Bild. aus Hydroglauconinsäure, Darst. aus Chinaldin, Eig., Anal. d. Pt.-Salzes *O. Doebner, O. Kaltwasser* 1 690.
- $C_{10}H_{11}N_3$ *ps*-Cumol-diazoocyanid, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch* 1 636.
- $C_{10}H_{11}Br_3$ Dimethyl-1,2-äthyl-4-tribrom-benzol, Bild. aus Dimethyl-1,2-äthyl-4-benzol, Eig., Anal. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2078.
- $C_{10}H_{12}O$ Aceto-*p*-xylol, Sdp. — Verb. mit H_3PO_4 , Bild., Eig., Anal. *A. Klages, P. Allendorf* 2 1800.
 α -Aethoxy-styrol, Bild., Eig. *L. Claisen* 1 1020.
 Cuminol, Condensat. mit Acetessigester *E. Knoevenagel* 1 731; Acetalisir. *L. Claisen* 1 1015; Condensat. mit: Malonester *E. Knoevenagel* 3 2592; Malonsäure *ders.* 3 2615; Einw. von Benzyliden-anilin u. KCN, Condensat. mit Phenyl-anilins-acetonitril *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2702.
 ar -Tetrahydro- α -naphtol, Darst., Ueberf. in Benzolazo- ar -Tetrahydro- α -naphtol *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 896.
 Trimethyl-2,4,6-benzaldehyd, Acetalisir. *E. Fischer, G. Giebe* 1 548.
- $C_{10}H_{12}O_2$ Mesitylcarbonsäure. — Methylester, Darst. mittels Diazomethan, Verk. gg. Na-Aethylat *H. v. Pechmann* 1 501, 504.
 Methyl-3-äthoxy-4-benzaldehyd, Bild. aus *o*-Kresol-äthyläther, Eig. *L. Gattermann* 1 1151.
- $C_{10}H_{12}O_3$ *m*-Oxy-*i*-propyl-Benzoesäure, Bild. aus *m*-Cymol, Eig., Ueberf. in *t*-Phtalsäure *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1404.
 p -Oxy-*i*-propyl-Benzoesäure, Bild. aus *p*-Cymol, Eig. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1402.
 Rosacetophenon-äthyläther, Ueberf. in Aethoxy-3-flavon u. Rückbild. aus letzter.; Condensat. mit Piperonal *T. Emiliewicz, St. v. Kostanecki* 1 698, 704.

- C₁₀H₁₂O:** Physicianin, Constitut. *O. Hesse* 1 664.
Piperonal-dimethylacetal, Bild., Eig., Anal. *L. Claisen* 1 1016.
Rhizoninsäure, Bild. aus Rhizonsäure; Constitut. *O. Hesse* 1 664.
- C₁₀H₁₂O₄:** Dimethyl-1,4-succinylobernsteinsäure. — Diäthyl-ester, Bild. von 2 stereoisom. Dimethyl-diketohexamethylenen aus — *N. Zelinsky, S. Naumow* 3 3206.
- C₁₀H₁₂N₂:** Dihydronicotyrin (*N*-Methyl- α,β -pyridylpyrrolin), Bild., Eig., Anal., Constitut., Salze, Dijodmethylat, Pt-Salz d. Dichlormethylates, Umerscheid. vom Dehydronicotin. *A. Pictet, P. Crépieux* 2 2020.
Methyl-3-phenyl-1-pyrazolin. Bild., Eig. *A. Michaelis, H. Röhmer* 3 2908.
- C₁₀H₁₃N:** *N*-Aethyldihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal., Salze, Jodmethylat *M. Scholtz* 2 1706.
Tetrahydro-chinaldin, Einw. von salpitriger Säure *R. Störmer, K. Dragendorff* 2 2539.
Tetrahydro-*o*-toluchinolin, Einw. von salpitriger Säure *R. Störmer, K. Dragendorff* 2 2539.
Tetrahydro-*p*-toluchinolin, Einw. von salpitriger Säure *R. Störmer, K. Dragendorff* 1 2538.
- C₁₀H₁₃N₃:** Trimethyl-C,N,2-amino-3-benzimidazol, Bild., Eig., Anal., Salze, Acetylverb., Azofarbstoff mit β -Naphthylamin *J. Pinnow, A. Matcovich* 2 2517.
Trimethyl-C,N,2-amino-4-benzimidazol, Bild., Eig., Anal., Salze, Acetylverb., Azofarbstoff mit β -Naphthylamin *J. Pinnow, A. Matcovich* 2 2521.
- C₁₀H₁₁O:** *o*-Aethyl-phenetol, Darst., Eig., Anal. *P. Jannasch, W. Hinrichsen* 2 1824.
Carvon (Carvol), Verh. $\mu\mu$. salz. Formimidoäther u. Alkohol *L. Claisen* 1 1012; Verh. d. Oxaminoxime d. — $\mu\mu$. HgO *C. Harries, L. Jablonski* 2 1334; Reduct. zu α -Dicarvelon *C. Harries, F. Kaiser* 2 1807; Ueberf. in Oxamino-carvoxim *C. Harries* 2 1810.
Eucarvon, Constitut., Verh. bei d. Oxydat. u. Reduct. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2069.
Thymol, Verh. im Organ. d. Kaninchens *K. Katsuyama, S. Hata* 3 2583; Geschw. d. Esterificat. *N. Menschutkin* 2 1428.
- C₁₀H₁₁O₂:** Acetophenon-dimethylacetal, Darst. *L. Claisen* 1 1012.
Campherchinon, Einw. von conc. Schwefelsäure *O. Manasse, E. Samuel* 3 3258.
Methyl-2-propenyl-5-dihydroresorcin-1,3 (?), Bild., Eig., Anal., Dioxim *C. Harries* 2 1311.
Phenylacetaldehyd-dimethylacetal, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer, E. Hoffa* 2 1990.
Verb. C₁₀H₁₁O₂, Bild. aus Campherchinon, Eig., Anal., Mol.-Gew., Constitut., Spalt. *O. Manasse, E. Samuel* 3 3259.

- $C_{10}H_{14}O_2$ Anisaldehyd-dimethylacetal, Bild., Fig., Anal. *L. Claisen* 1 1016.
- $C_{10}H_{14}O_2$ Aethyliden-diacetessigsäure. — Diäthylester, Darst., Fig. d. Enol- u. Keto-Form *R. Schiff* 2 1338.
- $C_{10}H_{14}O_2$ *t*-Butyliden-bis-malonsäure. — Tetraäthylester, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in β -*t*-Propyl-glutarsäure *E. Knoevenagel* 3 2589.
- $C_{10}H_{11}N_2$ Nicotin, Verseif. von *d*- u. *l*-Weinsäureestern dech. — *W. Marckwald, A. Chwoles* 1 788; Vers. zur Darst. aus Nicotyrin *A. Pictet, P. Crépieux* 2 2018.
- $C_{10}H_{11}N$ Diäthyl-anilin, Einw. von ClJ, Bild., Fig., Anal. d. Perbromides d. bromwasserstoffs. —, Umw. d. letzt. in *p*-Bromdiäthylanilin *A. Samtleben* 1 1144; Condensat. mit Formaldehyd u. *p*-Nitrosodimethylanilin *R. Mühlau* 2 2253.
- Geraniumsäurenitril, Ueberf. in *i*-Geraniumsäurenitril, Verb. gg. Brom *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 887.
- i*-(Cyclischos) Geraniumsäurenitril, Darst. aus Geraniumsäurenitril u. aus Oxy-Dihydro-*i*-geraniumsäurenitril, Fig., Constitut., Verb. gg. Br, Verseif. *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 886.
- $C_{10}H_{13}P$ Dimethyl-*m*-Xylyl-Phosphin, Bild., Fig., Anal., Oxyd., Verb. mit CS₂, Jodmethylat u. Zerleg. dess. in d. 1,3,4- u. 1,3,5-Derivat *F. Conen* 3 2919.
- $C_{10}H_{16}O$ Allo-Limonal (von Stiehl). Nachweis als Gemisch von Citral mit opt.-act. Verbb. *F. W. Semmler* 3 3003; *O. Döbner* 3 3196.
- Caron, Uebergang in Oxy-tetrahydrocarvon, Dihydrocarvon, Carylamin, Vestrylamin, Carvestron, Constitut. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1405; Constitut., Verb. bei d. Oxydat. u. Reduct. *dies.* 2 2069.
- Carvenon, Bild., Fig., opt. u. kryoskop. Verb., Bezieh. zum Carvotanacetou, Abbau, Constitut., Einw. von Hydroxylamin (Harries), Entsteh. aus Dihydrocarvon u. Terpeneol bezw. Trioxy-hexahydrocymol *F. Tiemann, F. W. Semmler* 3 2889.
- Carvotanacetou, Bild., Fig., Bezieh. zu Carvenon *F. Tiemann, F. W. Semmler* 3 2889.
- Citral (Geranial, Dimethyl-2,6-octadien-2,6-di-*al*-*8*), Ueberf. in *ps*-Jonon u. Jonon, Constitut., Vork., Reing., Nachweis, Ueberf. in Geraniumsäurenitril, Citryl- β -naphthocinchoninsäure, Oxim, Semicarbazone, Bild. aus Geraniumsäure, Reduct. zu Geraniol u. Bild. aus letzt. u. aus Linalool, Condensat. mit Acetessigester *F. Tiemann* 1 811, 815, 820, 827, 836, 866; Gehalt äther. Oele an —, Nachweis dech. Ueberf. in α -Citryl- β -naphthocinchoninsäure u. *ps*-Jonon *O. Döbner* 2 1888; Vork., Isolir. aus Lemongrasöl, Fig., Verb. gg. alkoh. KOH, Ueberf. in α -Citryl- β -naphthocinchoninsäure, NaHSO₃-Verb., Semicarbazone, techn. Darst.

- aus Lemongrasöl, Ueberf. in *ps*-Jonon nach Tiemann u. nach Ziegler *F. Tiemann* 2 2313; Vork. im Lemongrasöl, Ident. d. Citriodoraldehyds u. Allolemonsols von Stiehl mit — *F. W. Semmler* 3 3001; Vork. im Lemongrasöl, Bezieh. zu Citriodoraldehyd u. Allolemonal (Kntgogo. an W. Stiehl) *O. Döbner* 3 3195; z. Geschichte d. —, Vork., Bereit. aus Geraniol u. Linalool. Ident. mit Licarhol, Rhodinal, Citriodoraldehyd, Allolemonal; Döbner'sche Citralprobe, Constitut., Semicarbazone *F. Tiemann* 3 3278; Anlager. von schweflig. Säure, Regenerir. aus d. Hydro-sulfonsäurederivaten, Eig. ders. 3 3297, 3310; Nachweis u. quantit. Bestimm., Döbner'sche Citralprobe, Condensat. mit Cyanessigsäure, Einw. von Semicarbazid, N-Sulfit ders. 3 3324. — Semicarbazone, Existenz von 2 —, Bild., Eig., Anal. ders. *F. Tiemann* 3 3333.
- Citriodoraldehyd, Ident. mit Citral *F. W. Semmler* 3 3002; Ident. mit Citral; Verh. gg. Brenztraubensäure + β -Naphthylamin *O. Döbner* 3 3196.
- Dihydrocarvon, Constitut. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1405; Uebergang in Carvenon *F. Tiemann, F. W. Semmler* 3 2898; Ueberf. von *inaet.* — in Oxy-brom-tetrahydrocarvon, Keton terpin, Trioxy-1,2,3-terpan, Methyl-Homoterpenyl-Keton *A. Baeyer, C. Baumgärtel* 3 3217.
- Dihydroeucarvon (Methyl-*gem*-dimethyl-cycloheptenon), Bild. aus Eucarvon, Constitut., Oxydat. zu *asym.* Dimethylbernsteinsäure; Oximhydrojodid u. Reduct. dess. zu Tetrahydroeucarvon *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2071.
- Licarhol (von Barbier), Ident. mit Citral *F. Tiemann* 3 3283.
- Pulegon, Einw. von Hydroxylamin, Reduct. zu einer Verb. (C₁₀H₁₇O)₂ *C. Harries, G. Röder* 2 1809.
- Sabinöl, Vork., Darst., Eig., Anal., Acetat, Oxydat, Unterscheid. vom Tanaceton, Constitut. *E. Fromm* 2 2029.
- C₁₀H₁₆O₂** Geraniumsäure (Dimethyl-2,6-octadien-2,6-säure-8). Bild. aus Citral u. Methylheptenon, Constitut., Ueberf. in Citral u. *i*-Geraniumsäure *F. Tiemann* 1 823, 827; Umwandl. in Citronellsäure, Eig. ders. 3 2899; Bild. aus Geraniol u. Citral, Constitut. ders. 3 3279.
- i*-(*cycl.*-)Geraniumsäure (Methyl-1-dimethyl-5-cyclohexen-6-methylsäure-6), Bild. aus Oxy-dihydrogeraniumsäure u. Geraniumsäure, Smp. *F. Tiemann* 1 827, 828; Constitut., Abbau *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 881. — Amide, Bild., Eig., Anal., Constitut. d. beiden Isom. dies. 1 889
- d*-Oxycaron, Constitut., Bild., Eig., Anal., Oxim, Semicarbazon, Phenylurethan, Reduct. zu *l*-Ketoterpin, Oxydat. zu *d*-Methyl-Homoterpenyl-Keton *A. Baeyer, C. Baumgärtel* 3 3210.

- $C_{10}H_{16}O_2$: *d*-Methyl-Homoterpenyl-Keton, Bild. aus *l*-Trioxy-1,2,8-terpan u. *d*-Oxycaron, Constitut., Oxydat. zu *inact*-Terpenylsäure *A. Baeyer, C. Baumgärtel* 3 3211, 3216.
inact-Methyl-Homoterpenyl-Keton, Bild., Fig. *A. Baeyer, C. Baumgärtel* 3 3217.
 Oxy-jonolacton, Bild. aus Ionon, Fig., Anal., Constitut., Einw. von HBr, Ueberf. in Dioxy-dihydro-cyclo-geranium-säure *F. Tiemann* 1 857; Bild. aus β -Jonon *ders.* 1 872.
- $C_{10}H_{16}O_1$: Camphersäure, Verh. gg. Essigsäureanhydrid bei Gzw. von Soda, Constitut. *K. Auwers* 2 2112.
 α -Diäthyl- γ -acetyl-acetessigsäure. — Aethyl ester, Bild., Fig., Anal.; Bild., Fig., Anal. d. $HgCl_2$ - u. Cu-Verb. *M. Conrad, R. Gast* 3 2956.
 Lactonsäure $C_{10}H_{16}O_1$, Bild. aus α -Oxy- α -*i*-propyl- α' -methyl-adipinsäure, Fig., Anal. *F. Tiemann, F. W. Semmler* 3 2894.
- $C_{10}H_{15}N_2$: *p*-Amino-diäthylanilin, Einw. von $SOCl_2$, *A. Francke* 2 2181.
- $C_{10}H_{17}Cl$: Geranylchlorid (von O. Jacobsen), Zusammensetz. *F. Tiemann* 1 831.
- $C_{10}H_{18}O$: Borneol, Opt. Verh. d. *l*—. D. Kp. d. — u. seiner Ester *L. Tschugaeff* 2 1775.
 Citronellal, Vork. im Lemongrasöl *F. Tiemann* 2 2317; Bild. aus Citronellsäure, Fig., Ueberf. in Citronellyl-naph-tocinchoninsäure *ders.* 3 2902; Anlager. von schweflig. Säure *ders.* 3 3297, 3305. — Semicarbazon. Bild., Fig., Anal. *ders.* 3 3307.
 Dihydroeucarveol, Ueberf. in Euterpen *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2075.
 Geraniol (Rhodinol), Darst. d. Buttersäure-, *i*-Buttersäure-, *i*-Valeriansäure-, Palmitinsäure- u. Opiansäure-Esters, Reindarst. mittels d. letzt. Esters *E. Erdmann* 1 356; geg. d. Gebrauch d. Bezeich. Rhodinol für — *J. Bertram, E. Gildemeister* 1 749; *F. Tiemann* 1-830 Anm.: Bild., Fig., Reinig., Verb. mit $CaCl_2$, Ueberf. in Diphenyl- u. Di- β -naphthyl-Carbaminsäuregeranylester, Geranylchlorid, Entsteh. aus Linalool, Oxydat. zu Citral, Trenn. von Citronellol *ders.* 1 828, 835; Ueberf. in Methylheptenol *ders.* 3 2989; Isolic. aus Lemongrasöl *ders.* 2 2316; Bild. von Citral aus —, Oxydat. zu Geraniumsäure, Ident. mit Rhodinol u. Licarhodol, Constitut. *ders.* 3 3279.
 Linalool (Dimethyl-2,6-octdien-2,7-ol-6.), Constitut., Ident. von Aurantiol, Lavendol, Nerolol mit Gemischen von *d*- u. *l*—, von Coriandrol mit *d*—, von Licarveol mit *l*—, Fig., von *d*- u. *l*—, Einw. von Essigsäureanhydrid, verdd. Säuren, Umwandl. in Geraniol u. Citral, Verh. gg. Phtal- u. Campher-Säureanhydrid, Inversion d. act. Configurat., Verb. gg. Na, Darst. von Na-Linaloolat, Linaloyl-acetat u. Linaloylphtalestersäure *F. Tiemann* 1 832; Bild. von *inact*— aus dem Geranylchlorid von O. Jacobsen

- F. Tiemann, F. W. Semmler* I 832; Ueberf. in Citral, Ident. mit Licarheol, Coriandrol, Aurantiol, Lavendol u. Nerofol, *Constitut. F. Tiemann* 3 3283.
- Rhodinol, Zur —Frage *Th. Poleck* I 29; vgl. u. Geraniol. Terpineol, Bild. aus Linalool, zum Abbau d. — *F. Tiemann* I 834, 878.
- Tetrahydrocarvon (Methyl-*gem*-dimethyl-cycloheptanon), *Constitut.*, Bild. aus Dihydrocarvonoximhydrojodid, *Eig.*, Verh. gg. Amylnitric + HCl, Oxydat. zu einer Keton-säure $C_{10}H_{18}O_3$, zu *gem*-Dimethyl-Pimelin-, Adipin-, Glutar-, -Bernstein-, -Malon- u. Oxal-Säure *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2070.
- $C_{10}H_{18}O_2$ Citrouellsäure, Bild. aus Geraniumsäure, *Eig.*, *Anal.*, Vergl. mit aus Citronelhal gewonn. —, Ueberf. in Citronellal. — Amid, Bild., *Eig.*, *Anal.* *F. Tiemann* 3 2899.
- Divaleryl (von Bruhl) ist Di-*i* butyl-acetylglykol-di-*i*-valeriat *A. Basse, H. Klinger* I 1222.
- Oxy-tetrahydrocarvon, Bild. aus Caron, *Constitut.* *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1405.
- $C_{10}H_{18}O_3$ Keton-säure $C_{10}H_{18}O_3$, Bild. aus Tetrahydrocarvon, *Eig.*, *Anal.* d. Semicarbazons u. Oxims, Verh. gg. alkal. Bromhg. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2073.
- l*-Ketoterpin, Bild. aus *d*-Oxy-caron u. Oxy-*l*-brom-8-tetrahydrocarvon, *Eig.*, *Anal.*, Na-Salz, Oxim, Semicarbazon, Phenylhydrazon, Reduct. zu *l*-Trioxy-1,2,8-terpan *A. Baeyer, C. Baumgärtel* 3 3209, 3214.
- Oxy-dihydro-geraniumsäure (Dimethyl-2,6-octen-2-ol-6-säure-8), *Darst.*, *Eig.*, *Anal.*, Aethylester, Ueberf. in Geranium- u. *i*-Geranium-Säure *F. Tiemann* I 826.
- $C_{10}H_{18}O_4$ Dioxy-Dihydro-*i*-(cyclo-)geraniumsäure (Methyl-1-dimethyl-5-cyclohexandiol-1,6-methylsäure-6), *Bild.*, *Eig.*, *Anal.*, *Constitut.* *F. Tiemann* I 858; *Bild.* aus *i*-Geraniumsäure, Ueberf. in *i*-Geronsäure, *Constitut.* *F. Tiemann, R. Schmidt* I 882, 865.
- Sebacinsäure, Ueberf. in d. Chlorid (dch. PCl_3) u. Amid, *Darst.*, *Eig.*, *Anal.* d. letzt. *O. Aschan* 2 2350. — Diäthylester, *Relat. Verseifungsgeschw.* *Edo. Hjelt* 2 1846.
- $C_{10}H_{18}O_5$ α -Oxy- α -*i*-propyl- α' -methyl-adipinsäure (Dimethyl-2,6-heptanol-5-säure-1-methylsäure-5), *Bild.* aus Carvenon, *Eig.*, *krystallograph.* *Untersuch.* (Descke). *Anal.*, Ag-Salz, Ueberf. in eine Lactonsäure $C_{10}H_{16}O_4$ u. Dimethyl-2,6-heptanon-5-säure *F. Tiemann, F. W. Semmler* 3 2893.
- $C_{10}H_{18}N_2$ Base $C_{10}H_{18}N_2$ (aus Nitroso-piperindio), *symm.* Diphenylthioharnstoff, Verh. gg. Benzolsulfchlorid, Benzoylverb., *Reduct.*, *Constitut.* *F. B. Ahrens* 2 2272.
- $C_{10}H_{19}N$ Carylamin, *Bild.* aus Caron, Uebergang in Vestrylamin u. Carvestren, *Constitut.* *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1405.

- Vestrylamin, Bild. aus Carylamin, Ueberg. in Carvestren, Constant. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1405.
- $C_{10}H_{20}O$ Citronellol, Ueberf. in Citronellylphalestersäure, Trenn. von Geraniol *F. Tiemann* 1 837.
Menthol, Darst., opt. Verh. d. Ester *L. Tschüggeff* 1 363. 2 1778; Prüf. d. Ester auf Associat. ders. 2 2452.
Rhodinol s. u. $C_{10}H_{18}O$.
- $C_{10}H_{20}O_2$ Terpinhydrat, Bild. aus Limool *F. Tiemann* 1 835.
i-Valeroin, Bild., Eig., Anal., Einw. von Phenylhydrazin; — Thiobarnstoff u. — Harnstoff, Oxim, Ueberf. in Di-*i*-butylglykolsäure *A. Basse, H. Klünger* 1 1222.
- $C_{11}H_{20}O_3$ Di-*i*-butylglykolsäure, Bild., Eig., Anal., *A. Basse, H. Klünger* 1 1224.
inact. Trioxy-1,2,8-terpan, Bild., Eig. *A. Baeyer, C. Baumgürtel* 3 3217.
l-Trioxy-1,2,8-terpan, Bild. aus *l*-Ketoterpin, Eig., Anal., Ueberf. in *d*-Methyl-Homoterpenyl-Keton *A. Baeyer, C. Baumgürtel* 3 3211, 3216.
- $C_{11}H_{20}N_2$ γ -Dipiperidyl, Bild. bei d. elektrolyt. Oxydat. von Nitroso- u. Benzoyl-Piperidin, Mono- u. Dibenzoyl-Prod., Salze u. Anal. ders. *F. B. Ahrens* 2 2279.
- $C_{10}H_{21}N$ *l*-Menthylamin [α]_D u. [M]_D d. Formyl-, Acetyl-, α -Propionyl- u. n -Butyryl-Prod. *L. Tschüggeff* 1 305.
- $C_{11}H_{22}O_3$ β -(od. α -) Aethoxybutyraldehyd-Diäthylacetal, Bild., Eig., Anal. *L. Claisen* 1 1015.
- $C_{10}H_{23}N_2$ Diamino-3,4-hexahydrocymol, Bild., Eig., Salze, Einw. von N_2O_3 *M. Konowalow, W. Tschewski* 2 1430.
- 10 III
- $C_{10}H_7O_2Br_2$ Dibrom-2,3- α -naphthochinon, Einw. von Malonester *C. Liebermann* 3 2904.
- $C_{10}H_5O_2N_3$ Trinitro-2,4,6(?)-naphthol-1, Bild., Eig., Anal., Constitut., Oxydat. zu Nitro-4-phthalsäure, Ueberf. in Triamino-2,4,6(?)-naphthol-1 u. Diamino-2,6(?)-naphthochinonimid-1,4 *F. Kehrman, W. Haberkant* 2 2421.
Trinitro-2,4,8(?) - naphthol-1 (Naphtopikrinsäure), Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Nitro-3-phthalsäure, Constitut., Reduct. zu Diamino-2,8(?) - naphthochinonimid-1,4 *F. Kehrman, W. Haberkant* 2 2421.
- $C_{10}H_7O_3N_2$ Nitro-*p*-chinolinaldehyd, Bild., Eig., Anal., Einw. von HCN *W. Koenigs* 2 2369.
- $C_{10}H_7O_2N_2$ Dinitro-1,6-naphthalin, Bild. aus Dinitro-1,6- β -naphthylamin, Ueberf. in Diamino-1,6-naphthalin *F. Kehrman, M. Matis* 2 2419.
- $C_{10}H_7O_2N_2$ Dinitro-1,6-naphthol-2, Ueberf. in Diamino-1,6-naphthol-2 *F. Kehrman, M. Matis* 2 2413; Bild. beim Nitriren von β -Naphthol, Ueberf. in Dinitro-1,6- β -naphthylamin *dis.* 2 2418.
Dinitro-2,4-naphthol-1, Ueberf. in 2 isom. Trinitro- α -
228*

- naphtole u. Constitut. ders. *F. Kehrman, W. Haberkant* 2 9420.
- C₁₀H₇O₂S** Naphtochinon-1,2-sulfosäure-4, Azoniumverb. aus Phenyl-*o*-phenylendiamin u. — *F. Kehrman, C. Locher* 2 2428, 2436.
- C₁₀H₇O₂S₂** Oxy-8-naphtochinon-1,2-disulfosäure-3,6, Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes, Condensat. mit *o*-Tolylendiamin *L. Hantwer, E. Tüber* 2 2158.
- C₁₀H₇ON** Naphtochinonimid-1,4, Bild. d. Diamino-2,8-(?)- u. Diamino-2,6(?)-Derivates *F. Kehrman, W. Haberkant* 2 2422.
- C₁₀H₇O₂N** Amino-3-naphtochinon-1,2. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. Einw. von Salzsäure, NH₃ u. Aminen, Ueberf. in Acetamino-5-naphtophenazin *F. Kehrman, F. Zimmerli* 2 2406.
- Amino-4-naphtochinon-1,2. — Acetylverb., Condensat. mit *o*-Amino-*p*-nitro-diphenylamin u. Methyl-*o*-Amino-*p*-nitro-phenyl-Amin *F. Kehrman, H. Jacob* 3 3037, 3092. — Oxim. Constitut. d. hoid. Modificationen *F. Kehrman, M. Matis* 2 2417.
- Amino-6-naphtochinon-1,2. — Acetylverb., Darst., Eig., Ueberf. in Acetylamino-8-naphtophenazin, Einw. von Aminen, Oxim. *F. Kehrman, M. Matis* 2 2414.
- Oxy-2-naphtochinonimid-1,2, Condensat. mit Methyl-*o*-Amino-*p*-nitro-phenyl-Amin *F. Kehrman, H. Jacob* 3 3093.
- Oxy-2-naphtochinonimid-1,4, Condensat. mit *o*-Amino-*p*'-nitro- u. *o,p*'-Diamino-*p*-nitro-Diphenylamin *F. Kehrman, Rademacher, Feder* 3 3032.
- C₁₀H₇O₂N** Cyan-phenyl-brenztraubensäure. — Aethylster. Ueberf. in Phenyl-brenztraubensäure, Condensat. mit Benzaldehyd *E. Erlenmeyer jun., M. Luz* 2 2222.
- Amino-3-oxy-2-naphtochinon-1,4. — Acetylverb., Bild. aus Acetamino-3-chlor-4-naphtochinon-1,2 u. Amino-3-methylamino-4-naphtochinon-1,2 *F. Kehrman, F. Zimmerli* 2 2407.
- Amino-8(?)-oxy-2-naphtochinon-1,4, Bild., Eig., Anal. Salze, Diacetylverb. *F. Kehrman, W. Haberkant* 2 2423.
- α*-Nitro-*β*-naphtol, Ueberf. in *α*-Nitro-*β*-naphtacetol *R. Stürmer, M. Franke* 1 758.
- C₁₀H₇O₂N₂** Dinitro-1,6-naphtylamin-2, Bild. aus Dinitro-1,6-*β*-naphtol, Ueberf. in Dinitro-1,6-naphtalin *F. Kehrman, M. Matis* 2 2419.
- Dinitro-2,4-naphtylamin-1. — Acetylverb., Ueberf. in Amino-4-*μ*-methyl-naphtimidazol *O. Marckfeldt* 1 1174.
- C₁₀H₇O₂N₂** Allozan-*o*-nitrophenylhydrazon, Darst., Eig., Anal. Reduct., Einw. von Soda *O. Kühling* 2 1974.
- Allozan-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. Einw. von Soda *O. Kühling* 2 1976.
- C₁₀H₇O₂N** *m*-Nitrobenzal-malonsäure, Bild. aus Nitro-benzaldehyd

- u. Malonsäure mittels NH_3 , Eig., Ueberf. in *m*-Nitrozimmsäure *E. Knoevenagel* 3 2611.
- p*-Nitrobenzal-malonsäure, Bild. aus *p*-Nitrobenzaldehyd u. neutral. malons. NH_3 *E. Knoevenagel* 3 2613. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *ders.* 3 2593.
- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ON}_2$ α -Naphthalin-diazoniumhydroxyd, Bild. d. Nitrates aus α -Dinaphthylquecksilber u. N_2O_2 , Kuppel. mit β -Naphthol *J. Kunz* 2 1530.
- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OHg}$ α -Naphthyl-quecksilberhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig. *J. Kunz* 2 1530.
- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$ Amino-4-naphtochinon-1,2-oxim, Constitut. d. beid. Modificat. *F. Kehrman, M. Matis* 2 2417.
- Amino-6-naphtochinon-1,2-oxim, Bild., Eig., Anal. Existenz in 2 Modificat., Constitut. *ders.*, Acetylverb. *F. Kehrman, M. Matis* 2 2416.
- Diamino-2,8(?)-naphtochinon-1,4, Bild., Eig., Anal., Salze *F. Kehrman, W. Haberkant* 2 2423.
- Diamino-3,4-naphtochinon-1,2. — Acetylverb.-3, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, M. Zimmerli* 2 2408.
- Nitro-lepidin, Einw. von Brom *W. Koenigs* 2 2365, 2368.
- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{Hg}$ β -Oxy-naphthylquecksilberhydroxyd. — Acetat, Bild., Eig., Anal. Verh. gg. Alkalien, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, HCl , Diazoniumchloride *E. Bamberger* 3 2624.
- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$ Methyl-phenyl-parabansäure, Bild., Eig. *R. Andrausch* 1 138.
- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ Alloxan-Phenylhydrazon, Darst. aus Barbitursäure, Eig., Anal., Einw. von Soda, Reduct. *O. Köhling* 2 1973.
- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$ Diketoximhydrinden-*o*-carbonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *F. Ephraim* 2 2087.
- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{S}$ Oxy-1-naphthalin-sulfosäure-3, Constitut. d. sich von — ableit. Azofarbstoffe *L. Hantower, E. Täuber* 2 2157.
- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{S}_2$ Dioxy-1,8-naphthalin-disulfosäure-3,6 (Chromotrop-säure), Constitut. d. sich von — ableit. Azofarbstoffe *L. Hantower, E. Täuber* 2 2156.
- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NCl}$ γ -Methyl- α -chlor-chinolin (α -Chlor-lepidin), Bild. aus Amino- α -chlor-lepidin *F. Besthorn, H. Byvanck* 1 799; Ueberf. in γ -Methyl- α -jod-chinolin *H. Byvanck* 2 2152.
- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NJ}$ γ -Methyl- α -jod-chinolin, Bild., Eig., Anal., Reduct. zu γ -Methyl-chinolin *H. Byvanck* 2 2152.
- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_2$ Methyl-4-phenyl-1-dichlor-3,5-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, H. Röhner* 3 3014.
- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ON}$ Acetyl-benzoylanid (α -Phenylacetoessigsäurenitril), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-acetoessigester *W. Beckh* 3 3160.
- Amino-1-naphthol-2, Condensat. mit *p*-Nitrobenzaldehyd *R. Möhlau* 2 2258.
- Amino-2-naphthol-1, Condensat. mit *p*-Nitrobenzaldehyd *R. Möhlau* 2 2259.

- Amino-4-naphтол-1, Condensat. mit *p*-Nitrobenzaldehyd
R. Mühlau 2 2258.
- N-Methyl- α -chinolin, Darst., Eig., Ueberf. in α -Chlor-
chinolin *O. Fischer* 1 612.
- C₁₀H₈ON:** Diamino-2,6(?)-naphtochinonimid-1,4, Bild., Eig., Anal.
von Salzen *F. Kehrman, W. Haberkant* 2 2424.
- Diamino-2,8(?)-naphtochinonimid-1,4, Bild., Eig. d.
Chlorhydrats, Ueberf. in Amino-8(?)-oxy-2-naphtochinon-1,4
u. Diamino-2,8,?)-naphtochinon-1,4 *F. Kehrman, W. Haberkant* 2 2422.
- C₁₀H₈O₂N** N-Aethyl-phtalimid, Darst., Eig., Einw. v. Brom *F. Sachs*
1 1225, 1233.
- Amino-3-dioxy-1,2-naphthalin. — Acetylverb. (Acet-
amino-3-hydro- β -naphtochinon), Darst., Eig., Anal.,
Ueberf. in Acetamino-3-naphtochinon-1,2 *F. Kehrman,*
F. Zimmerli 2 2405.
- Dioxy-lepidin, Darst. aus Amino- α -oxy-lepidin, Eig.,
Anal., Ueberf. in α -Oxy-lepidinsäure *E. Besthorn, H. Byuanc*
1 802.
- Succin anil. Bild. aus Succinanilid *H. v. Pechmann, W. Schmitz*
1 337.
- C₁₀H₈O₂N** N-Methoxymethyl-phtalimid. Bild., Eig., Anal. *F. Sachs*
1 1230.
- Oxalyl-*p*-phenetidid (von Wirths), ist *p*-Acetoxy-*p*-
phenyl-oxaminsäureäthylester *A. Piutti, R. Piccoli* 1 336.
- p*-Tolyliodoxylsäure. — Äthylester, Darst., Eig.,
Anal., Ueberf. in *p*-Tolyliindigo *R. Blank* 2 1816.
- Py*-3-Bz-2,4-Trioxo-chinoidin. Bild., Eig., Anal. *F. Knoevenagel, A. Fries* 1 775.
- C₁₀H₈O₅N** Methyl-3-nitro-6-phenylbrenztraubensäure, Bild.,
Eig., Anal., Salze, Phenylhydrazon, Einw. von N₂O₅, Oxy-
dat., Reduct. *A. Reissert, J. Scherk* 1 388.
- C₁₀H₈O₅N:** Acetessigsäure-azo-*p*-nitrobenzol, Bild., Eig., Anal.,
Na-Salze. — Äthylester, Bild. aus *p*-Nitro-*i*-diazobenzolsalzen,
Eig., Anal., Constitut., Verh. gg. Essigsäureanhydrid, Alkalien,
Salzsäure: Phenylhydrazon — Amid, Methylamid. Bild.,
Eig., Anal. *C. Bülow* 3 3423.
- C₁₀H₈O₅Br** Brom-3-opiansäure, Einw. von PCl₅, Chlorid, Amid,
Umwandl. in Brom-opiazon *A. Bistrzycki, E. Fynn* 1 923;
Constitut. *A. Bistrzycki, E. Fink* 1 936. — Amid, Bild.,
Eig., Anal., Constitut., Einw. von NH₂, OH. Verh. gg.
Phenylhydrazin u. Hydrazin. Diacetylverb. *A. Bistrzycki,*
E. Fynn 1 923; Einw. von POCl₃ *A. Bistrzycki, E. Fink*
1 930.
- C₁₀H₈O₆N** Nitro-2-methoxy-5-phenylbrenztraubensäure,
Darst., Eig., Anal., Salze *A. Reissert, J. Scherk* 1 394.
- Nitro-4-methoxy-3-phenylbrenztraubensäure, Bild.,
Eig., Anal., Äthylester, Phenylhydrazon *A. Reissert* 1 398.

- C₁₀H₉O₇N** Dioxy-3,5-phenylacetamid-dicarbonensäure, Bild., Eig., Anal. des Mono- u. Diäthylesters *H. v. Pechmann, L. Wolmann* 2 207.
Nitro-3-opiansäure, Einw. von POCl₃; Chlorid, Amid *A. Bistrzycki, E. Fynn* 1 924. — Amid, Bild., Eig., Anal., Verb. gg. NH₃. OH dies. 1 924; Einw. von POCl₃ *A. Bistrzycki, E. Fink* 1 934.
- C₁₀H₉N₂Cl** Amino-α-chlor-lepidin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in α-Chlor-lepidin, Oxy-α-chlor-lepidin u. Dioxy-lepidin *E. Besthorn, H. Byvanck* 1 799.
Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-3-phenyl-1-pyrazolin *A. Michaelis, H. Röhmer* 3 2908.
- C₁₀H₉N₂J** Jod-nicotyrin, Eig., Bild., Anal., Constitut., Salze, Jodmethylat, Reduct. *A. Picet, P. Crépeux* 2 2019.
- C₁₀H₁₀O₂N₂** Amino-α-oxy-lepidin, Darst. aus *m*-Phenylendiamin u. Acetessigestor, Eig., Anal., Ueberf. in Amino-α-chlor-lepidin *E. Besthorn, H. Byvanck* 1 798.
Diamino-1,6-naphtol-2, Darst. d. Chlorhydrats, Ueberf. in d. symm. Triacetylderivat u. Diacetamino-1,6-naphtol-2, Eig., Anal. u. Oxydat. d. letzt. zu Acetamino-6-naphtochinon-1,2 *F. Kehrmann, M. Matis* 2 2413.
Methyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5, Verb. gg. PCl₃ u. POCl₃ *A. Michaelis, H. Röhmer* 3 2908.
- C₁₀H₈O₂Cl₂** *p*-Dichloracetyl-phenetol, Bild., Eig., Anal. *F. Kunczell, F. Johannsen* 1 172.
- C₁₀H₈O₄N₄** Verb. C₁₀H₈O₄N₄ (od. C₁₀H₁₂O₄N₄), Bild. aus der Verb. C₁₀H₁₁O₆N₅ (aus Trinitro-1,3,5-benzol), Eig., Anal. *J. L. Heine* 2 1398.
- C₁₀H₁₀O₂N₂** Methyl-2-acetyl-3-diimino-4,5-cyclopentan-dicarbonensäure-1,3. — Äthylester, Bild., Eig., Anal. *W. Traube* 3 2943.
- C₁₀H₁₁ON₂** Triamino-2,4,6(?) - naphtol-1. — Trichlorhydrat, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Diamino-2,6(?) - naphtochinonimid-1,4 *F. Kehrmann, W. Haberkant* 2 2423.
- C₁₀H₁₁O₃N** Aethoxy-cumarazin, Bild., Eig., Anal. *F. Cebrian* 2 1602.
- C₁₀H₁₁O₂Br** Brom-methyl-*p*-Phenetyl-Keton, Bild., Eig., Anal. *F. Kunczell, W. Scheven* 1 173.
- C₁₀H₁₁O₂N** Hemipin-*i*-imidin, Defuit., Brom-Derivat *A. Bistrzycki, E. Fink* 1 934.
Phenacetursäure (Phenylacetyl-glycocoll), Condensat. mit Benzaldehyd *E. Erlenmeyer jun., Kunlin* 2 2239.
m-Xylyl-*i*-nitroso-essigsäure, Darst., Eig., Anal., Ag-Salz *H. Ryan* 2 2130.
- C₁₀H₁₁O₃N₂** Mesoxalsäuremethylamid-phenylhydrazon, Bild., Eig., Anal., Einw. von Alkali *H. A. Torrey* 2 2162.
o-Nitro-Nitroso-tetrahydrochinaldin, Bild., Eig., Anal. *R. Störmer, K. Dragendorff* 2 2539.

- p*-Nitro-Nitroso-tetrahydrochinaldin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Nitro-tetrahydrochinaldin *R. Stürmer, K. Dragendorff* 2 2539.
- o*-Nitro-Nitroso-tetrahydro-*p*-toluchinolin, Bild., Eig., Anal. *R. Stürmer, K. Dragendorff* 2 2538.
- p*-Nitro-Nitroso-tetrahydro-*o*-toluchinolin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Nitro-Tetrahydro-*o*-toluchinolin *R. Stürmer, K. Dragendorff* 2 2539.
- C₁₀H₁₁O₄N** *p*-Aethoxyphenyl-oxaminsäure. — Aethylester. Bild., Eig., Anal., kristallograph. Untersuch. (Scacchi). Einw. von NH₃, Ident. mit d. Oxalyl-*p*-phenetidin von *Wirths A. Piutti, R. Piccoli* 1 334.
- p*-Toluido-malonsäure. — Aethylester. Bild., Eig., Ueberf. in *p*-Tolylindoxylsäureäthylester u. *p*-Tolylindigo *R. Blank* 2 1815.
- C₁₀H₁₁O₄N₂** *p*-Nitrobenzyl-nitro-urethan, Bild., NH₄-Salz, Ueberf. in *p*-Nitrobenzyl-nitramin *A. Hantzsch* 1 180.
- Verb. C₁₀H₁₁O₄N₂ (aus Nitro-3-opiansäureamid u. NH₂.OH), Bild., Eig., Anal., Acetylprod. *A. Bistrzycki, E. Fynn* 1 928.
- C₁₀H₁₁O₆N₃** Verb. C₁₀H₁₁O₆N₃, Bild. aus Trinitro-1,3,5-benzol u. Diazomethan, Eig., Anal., Einw. von NaOH *J. L. Heinke* 2 1398.
- Verb. C₁₀H₁₁O₆N₃, Bild. aus *symm.* Trinitro-toluol u. Diazomethan, Eig., Anal. *J. L. Heinke* 2 1399.
- C₁₀H₁₁NS** *γ*-Methyl-*p*-phenyl-thiazolin, Bild. aus Propylen-thioharnstoff, Eig., Anal. d. Pikrats *S. Gabriel, F. Leupold* 3 2835.
- C₁₀H₁₂O₂N₂** *p*-Nitro-tetrahydrochinaldin, Bild. aus d. Nitrosoverb., Eig., Anal. *R. Stürmer, K. Dragendorff* 2 2540.
- m*- (od. *ana*-)Nitro-tetrahydro-*p*-toluchinolin, Bild., Eig., Anal. *R. Stürmer, K. Dragendorff* 2 2538.
- o*-Nitro-Tetrahydro-*p*-toluchinolin, Bild., Eig., Anal. *R. Stürmer, K. Dragendorff* 2 2538.
- p*-Nitro-Tetrahydro-*o*-toluchinolin, Bild. aus d. Nitrosoverb., Eig., Anal. *R. Stürmer, K. Dragendorff* 2 2539.
- C₁₀H₁₂O₃N₂** *p*-Aethoxyphenyl-oxamid, Bild., Eig., Anal. *A. Piutti, R. Piccoli* 1 335.
- Amino-Hemipin-*ε*-imidin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Diacetylprod., Ueberf. in Brom-Hemipin-*ε*-imidin *A. Bistrzycki, E. Fink* 1 935.
- Nitroso-benzylurethan, Bild., Eig., Verh. gg. alkoh. KOH *H. v. Pechmann* 3 2644.
- C₁₀H₁₂O₄N₂** *p*-Nitrobenzyl-urethan, Bild., Eig. *A. Hantzsch* 1 180.
- Ureidophenyläthylcarbonat, Bild., Eig. *J. H. Ransom* 1 1066.
- C₁₀H₁₂O₄N₄** Verb. C₁₀H₁₂O₄N₄ (aus d. Verb. C₁₀H₁₁O₄N₂) s. Verb. C₁₀H₁₀O₄N₄.

- $C_{10}H_{12}O_2N_2$ α, α' -Diacetyl- β, β' -diimino-adipinsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Alkali *W. Traube* 3 2939, 2942.
- $C_{10}H_{12}ON$ Dimethyl-1,2-piperimorpholin, Bild., Eig., Anal., Jodmethylat, Salze *R. Störmer, M. Franks* 1 755.
- $C_{10}H_{12}O_2N$ Benzyl-urethan, Darst., Eig., Verh. gg. Salpetersäure *A. Hautsch* 1 180; Bild. aus Nitroso-äthylurethan u. Benzylamin, Eig., Anal., Nitrosoverb. *H. v. Pechmann* 3 2643, α -Methylanilino-propionsäure, Bild., Eig., Anal. — Äthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3018.
- $C_{10}H_{12}O_2N$ Phenacetin, s. $C_8H_{11}ON$, Phenetid. Acetylverb. d. — α -Methoxyphenyl-urethan, Darst., Eig., Anal. *J. H. Ransom* 1 1063.
- $C_{10}H_{12}O_4N$ Dihydrocollidin-dicarbonensäure. — Diäthylester, Bild. aus Acetessigest. u. Aldehydammoniak *E. Knoevenagel* 1 744; Einw. von conc. KOH *O. Cohnheim* 1 1034.
- $C_{10}H_{11}ON_2$ Nitroso-2-dimethyl-*m*-xylylidin-1,3,5, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Diazomethan *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 565.
- $C_{10}H_{11}O_2N_2$ α -Amino- α -oxy- β -anilino-buttersäure, Bild., Eig., Anal. d. Benzalverb. *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2716.
- α -Amino- α -oxy- β -phenyl- β -methylamino-propionsäure, Bild., Eig., Anal. d. Benzalverb. *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2717.
- α -Amino- α -oxy- β -*p*-toluido-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Spalt. d. Benzalverb. *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2712.
- $C_{10}H_{11}O_2N_1$ Trimethyl-1,3,7-dioxy-2,6-äthoxy-8-purin (Äthoxycaffein), Darst. aus Bromcaffein, Eig., Ueberf. in Hydroxycaffein *E. Fischer* 3 2564.
- $C_{10}H_{11}NBr$ *p*-Brom-diäthylanilin, Bild. aus Perbromdiäthylanilinbromhydrat, Eig., Anal. *A. Samtleben* 1 1145.
- $C_{10}H_{11}NJ$ *p*-Jod-diäthylanilin, Bild. aus d. Einw.-prod. von Cl₂ auf Diäthylanilin, Eig., Anal. *A. Samtleben* 1 1144.
- $C_{10}H_{11}OP$ Dimethyl-Xylyl-Phosphinoxyd, Bild., Eig., Anal. d. HgCl₂-Doppelsalzes d. Hydroxyds *F. Conen* 3 2920.
- $C_{10}H_{15}O_2N$ *i*-Nitroso-campher. Reduct. zu Amino-borneol *P. Duden, A. E. Macintyre* 2 1902.
- $C_{10}H_{15}O_2Br$ Lacton $C_{10}H_{15}O_2Br$, Bild. aus Oxy-jonolacton, Umwandl. in Dioxy-dihydro-cyclo-geraniumsäure *F. Tiemann* 1 858.
- $C_{10}H_{15}OBr_2$ Dibrom-1,8-tetrahydrocarvon, Constitut., Ueberf. in Oxy-1-brom-8-tetrahydrocarvon *A. Haeyer, C. Baumgärtel* 3 3208, 3211.
- $C_{10}H_{15}O_2N_2$ Methyl-2-propenyl-5-dihydrorosorcin-1,3-dioxim(?), Bild. aus Oxaminocarvoxim, Eig., Anal.; Einw. von Schwefelsäure *C. Harries* 2 1811.
- $C_{10}H_{15}O_2Br_2$ Dibrom-Dihydro-*i*-geraniumsäure, Bild., Eig., Constitut. *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 838.

- C₁₀H₁₆O₂Cl₂** *symm.* Dioxäthyltetrachlordimethyl-tetroxan, Bild., Fig., Anal. *A. Finner* 2 1932.
- C₁₀H₁₇ON** Amino campher, Berichtig. bez. d. Schmp. d. Formyl-, Acetyl u. Benzoyl-Verb. *O. Manasse* 3 3260.
- Oxy-Dihydro-*l*-geraniumsäurenitril, Bild., Fig., Anal. Constitut., Ueberf. in *l*-Geraniumsäurenitril *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 887.
- C₁₀H₁₇OJ** Dihydrocarvon-hydrojodid, — Oxim, Bild., Fig., Anal., Reduct. zu Tetrahydrocarvon *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2071.
- C₁₀H₁₇O₂N** Nitroso-*S*-menthon, Bild. aus Pulegonoxim-hydrat. Fig. *C. Harries, G. Röder* 2 1809.
- Oxamino-carvon. — Oxim, Darst., Fig., Salze, Ueberf. in Carvoxim, Oxydat. zu einem Dioxim C₁₀H₁₆O₂N₂ *C. Harries* 2 1810.
- C₁₀H₁₇O₂Br** Oxy-1-brom-8-tetrahydrocarvon, Bild., Fig., Anal., Na-Salz, Ueberf. in Oxy-caron u. *l*-Ketoterpin *A. Baeyer, C. Baumgürtel* 3 3211.
- C₁₀H₁₇O₂P** Dimethyl-Xylyl-Phosphindihydroxyd, Bild., Fig., Anal. d. HgCl₂ Doppelsalzes *F. Conen* 3 2920.
- C₁₀H₁₇O₂N** Nitro-4-menthon, Darst., Fig., Reduct. *M. Konowalow, W. Ischewski* 2 1478.
- Nitro-*S*-menthon, Bild., Fig. *C. Harries, G. Röder* 2 1809.
- C₁₀H₁₇O₂Cl** *d*-Chlorbernsteinsäure-di-*i*-propylester, Verb. beim Aufbewahren *P. Walden* 2 1419.
- C₁₀H₁₆O₂S** Citralhydrosulfonsäure, Bild., Fig., Anal. d. Na-Salzes. Constitut. *F. Tiemann* 3 3322.
- norm.* Schwefligsäureverbindung d. Citrals, Bild., Fig., Anal. d. Na-Salzes *F. Tiemann* 3 3311; quantit. Bestimm. d. Citrals mittels d. — ders. 3 3334.
- C₁₀H₁₇ON** Amino-borneol, Bild. aus *l*-Nitroso-campher, Fig., Anal., Salze, Harnstoff, Acetylverb., Jodmethylat *P. Duden, A. E. Macintyre* 2 1903.
- Amino-4-menthon, Bild., Fig., Anal., Salze, Oxim, Semicarbazon, Benzoylverb. *M. Konowalow, W. Ischewski* 2 1479. — Oxim-3, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in Diamino-3,4-hexahydrocymol-dies. 2 1480.
- Amino-8-menthon, Bild. aus Pulegonoximhydrat *C. Harries, G. Röder* 2 1809.
- C₁₀H₁₉O₂N** Hydroxylamino-8-menthon (Pulegonoxim-hydrat von Beckmann u. Fleissner), Bild., Fig., Oxalat, Oxydat., Reduct., Constitut. *C. Harries, G. Röder* 2 1809.
- Hydroxylamino-dihydrocarvon. — Oxim, Bild., Fig., Constitut. *F. Tiemann, F. W. Semmler, C. Harries* 3 2896.
- α*-Piperidino-*s*-valeriansäure, Bild., Fig., Anal., Aethyl-ester *C. A. Bischoff* 3 2843.
- C₁₀H₁₇O₂N** Methyl-triacetyl-ammoniumhydroxyd. — Jodid

- d. Trioxims, Bild., Eig., Anal., Reduct. *G. Matthiopoulos* 2 2397.
- $C_{10}H_{12}O_3S$ Citronellalhydrosulfonsäure, Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes, Constitut. *F. Tiemann* 3 3309.
norm. Schwefligsäureverbindung d. Citronellals, Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes, Ueberf. in Citronellal-Phenylhydrazon u. Semicarbazon *F. Tiemann* 3 3306.
- $C_{10}H_{12}O_3S_2$ Methyl-cyclo-pentanon-sulfonal, Bild., Eig., Anal. *O. Wallach, W. Borsche* 1 339.
- $C_{10}H_{16}O_3S$ Citraldihydrosulfonsäure, Labile —, Bild., Eig., Anal. d. Dinatriumsalzes, Constitut., Semicarbazon *F. Tiemann* 3 3315; quantit. Bestimm. d. Citrals mittels d. — — *ders.* 3 3336.
- $C_{10}H_{16}ON$ Citraldihydrosulfonsäure, Stabile —, Bild., Eig., Anal. d. Dinatriumsalzes, Constitut. *F. Tiemann* 3 3313.
- Amino-4-menthol, Bild., Eig., Anal., Salze *M. Konowalow, W. Ischewski* 2 1480.
- Methylhydrotropidin-methyl-ammoniumhydroxyd, Umwandl. in Hydrotropiliden *R. Willstätter* 2 1543.
- N-Methyl-triacetonalkamin, Ueberf. in Perbrom-N-methyltriacetonalkamin-bromhydrat, Eig., Anal. dess. *A. Santleben* 1 1148.
- $C_{10}H_{22}O_3S$ Schwefligsäure-l-amylolester, Bild., Eig., opt. Verb. *L. Tschügajeff* 2 1780.
- $C_{10}H_{22}O_3S_2$ Citronellaldihydrosulfonsäure, Bild., Eig., Anal. d. Dinatriumsalzes *F. Tiemann* 3 3308.
- 10 IV
- $C_{10}H_5O_2N_2Br_3$ Nitro-tribrom-lepidin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Nitrocinchoninsäure (?) *W. Koenigs* 2 2369.
- $C_{10}H_6O_2NCl$ Amino-3-chlor-4-naphtochinon-1,2. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Acetamino-5-chlor-6-naphtophenazin u. Acetamino-3-oxy-2-naphtochinon-1,4 *F. Kehrmann, F. Zimmerli* 2 2407.
- $C_{10}H_6O_2NBr_3$ N-Tribromäthyl-phtalimid, Bild., Eig., Anal., Einw. von HBr *F. Sachs* 1 1225, 1233.
- $C_{10}H_6O_2N_2Br_2$ Nitro-dibrom-lepidin, Bild., Eig., Anal., Bromhydrat, Ueberf. in Nitro-p-chinolinald-hyd. *W. Koenigs* 2 2368.
- C_9H_7ONS Thionyl- α -naphtylamin, Einw. auf Alphyhydroxylamine *A. Michaelis, K. Petow* 1 994.
- $C_{10}H_7ONCl$ Oxy- α -chlor-lepidin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in α -Chlor-lepidinsäure *E. Besthorn, H. Byvanck* 1 800.
- $C_{10}H_7O_2N_2S$ Methyl-phenyl-thioparabansäure, Bild., Eig., Spaltch. $BaCO_3$, Ueberf. in Methyl-phenyl-parabansäure *R. Andreasch* 1 138.
- $C_{10}H_7O_2NBr$ Dimethoxy-5,6-brom-3-phtalsäureanhydrid-oxim (?), Bild., Eig., Anal., Constitut., Acetylverb. *A. Bistrzycki, E. Fynn* 1 927.

- $C_{10}H_9O_2N_2Br$ Brom-3-opiazon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *J. Bistrzycki, E. Fynn* 1 925.
- $C_{10}H_7O_3SP$ β -Naphtoxyl-sulfophosphorsäure, Bild., Eig., Anal. Diamids; Dichlorid *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1110.
- $C_{10}H_7O_2NS_2$ Amino-2-dioxy-1,8-naphthalin-disulfosäure-3,6, Bild., Eig., Oxydat. zu Oxy-3-naphtochinon-1,2-disulfosäure-3,6 *L. Hantower, E. Tüber* 2 2158.
- $C_{10}H_{10}O_2ClBr$ *p*-Chloracetyl- α -brom-phenetol (Chloracetyl-*p*-bromäthylenphenoläther), Bild., Eig., Anal. *F. Kunkell, F. Johannsen* 1 171.
- $C_{10}H_{10}O_2NBr$ Brom-Hemipin-*i*-imidin, Bild. aus Nitro-opiansäureamid u. Amino-Hemipin-*i*-imidin, Eig., Anal., Constitut., Acetylprod. *A. Bistrzycki, E. Fink* 1 933.
- $C_{10}H_{11}O_2NCl$ Methyl- β -äthyl- α -chlor-pyridin- α,β -dicarbonsäure (β -Äthyl- α -chlor-lepidinsäure), Bild., Eig. *H. Bycanck* 2 2152.
- $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$ Chloracetoxim-phenylcarbaminsäureester, Bild., Eig., Anal. *G. Matthaiopoulos* 2 2396.
- $C_{10}H_{11}O_2N_2Br$ α -Brom-butryl-*m*-nitranilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3238.
 α -Brombutryl-*o*-nitranilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3238.
 α -Brombutryl-*p*-nitranilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3238.
 α -Brom-*i*-butryl-*m*-nitranilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3238.
 α -Brom-*i*-butryl-*o*-nitranilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3238.
 α -Brom-*i*-butryl-*p*-nitranilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3238.
- $C_{10}H_{11}O_2N_2Br$ Verb. $C_{10}H_{11}O_4N_2Br$ (aus Brom-3-opiansäureamid + $NH_2 \cdot OH$), Bild., Eig., Anal., Acetylprod. *A. Bistrzycki, E. Fynn* 1 926.
- $C_{10}H_{11}ONBr$ α -Brompropionylbenzylamid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3236.
 α -Brompropionyl-*m*-toluid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3237.
- $C_{10}H_{12}O_2NCl$ Chloracet-*p*-phenetidid, Bild., Eig., Anal. *A. Bistrzycki, F. Ulfers* 3 2790.
- $C_{10}H_{12}O_2NBr$ *o*-Methoxy-brom-phenylurethan, Bild., Eig., Anal. *J. H. Ransom* 1 1064.
- $C_{10}H_{13}O_2NS$ *p*-Toluolsulfosäuretrimethylenimid, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Ueberf. in Trimethylenimin, Einw. von Säuren *W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Huelshoff* 3 3264.
- $C_{10}H_{11}ON_2S$ *p*-Thionylamino-diäthylanilin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Diäthylamino-phenylthionaminsäure, Chlorhydrat *A. Francke* 2 2181.

- $C_{10}H_{16}O_2N_2S$ *p*-Diäthylamino-phenylthionaminsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Franke* 2 2182.
- $C_{10}H_{11}ONBr$ α -Brom-*i*-valeryl-piperidid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2847.
- $C_{10}H_{17}ONJ$ Dihydroocarcarvonoxim-hydrojodid, Bild., Eig., Anal., Reduct. zu Tetrahydroocarcarvon *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2071.
- 10 V
- $C_{10}H_{11}ON_2SP$ β -Naphtoxyl-sulfophosphor-diamid, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, O. Hiltelbrand* I 1110.

C₁₁-Gruppe.

- $C_{11}H_{14}$ Trimethyl-1,2,4-vinyl-5-benzol (Trimethyl-2,4,5-styrol), Bild., Eig., Anal., Polymerisat., Dibromid *A. Klages, P. Allendorf* I 1007.
- Vinyl-mesitylen, Bild., Eig., Anal., Polymere *A. Klages, P. Allendorf* I 1009, 1010.
- $C_{11}H_{16}$ *m-tert.*-Butyl-toluol, Acetylir., Ueberf. in Ketonmoschus *A. Baur-Thurgau* 2 1345.
- 11 II
- $C_{11}H_{16}O_2$ Diketohydrinden-dicarbonensäure. — Diäthylester, Darst., Eig., Anal., Na-Salz, Ueberf. in Diketohydrinden-o-carbonsäure. — Monoäthylester, Bild., Eig., Anal., d. Dinatriumsalzes *F. Ephraim* 2 2085.
- $C_{11}H_{16}O_2$ α -Naphthoösaure, Darst., Reduct. zu β - u. β^2 -Dihydro- α -naphthoösaure *P. Rabe* 2 1898.
- β -Naphthoösaure, Bild. aus Naphtacenchinon *S. Gabriel, E. Leopold* 2 1278.
- Oxy-naphthaldehyd-1,4, Darst., Eig., Anal. *L. Gattermann, W. Berchemann* 2 1767.
- $C_{11}H_{16}O_2$ Aceto-cumarin, Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon, Oxim *E. Knoevenagel* I 732.
- $C_{11}H_{16}O_2$ Piperonal-malonsäure, Bild., Eig., Ueberf. in Piperonyl-acrylsäure *E. Knoevenagel* 3 2608. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *ders.* 3 2594.
- $C_{11}H_{16}O_2$ Cinnamyliden-acrylsäure, Bild. aus Zimtaldehyd u. Malonsäure bei Ggw. von Basen *E. Knoevenagel* 3 2616.
- β^1 -Dihydro- α -naphthoösaure, Darst., Eig. — Äthylester, Darst., Eig., Anal., Condensat. mit Acetessigester *P. Rabe* 2 1899.
- β^2 -Dihydro- α -naphthoösaure, Bild. aus α -Naphthoösaure *P. Rabe* 2 1899.
- $C_{11}H_{16}O_2$ Benzyliden-acetessigsäure. — Äthylester, Bild. *E. Knoevenagel* I 730 Anm.; Condensat. mit Acetessigester bei Ggw. von NH_3 u. mit Aminocrotonsäureester *ders.* I 743; Bild. aus Acetessigester u. Benzaldehyd bei Ggw. von Benzyliden-bis-piperidin bzw. aus Acetessigester u. Benzyliden-bis-piperidino, Einw. von β -Piperino-acetessigester *ders.* I 747; Condensat. mit Amino-acetylaceton *E.*

- E. Knoevenagel, W. Ruchhaupt* 1 1027; Condensat. mit acetylirt. Malonestern *E. Knoevenagel, W. Faber* 3 2768; Ueberf. in Benzal-bis-acetessigsäure dch. Diäthylamin *ders.* 3 2773.
- C₁₁H₁₀O₄** *o*-Dimethoxy-diketohydrinden, Bild., Eig., Anal. Ueberf. in Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden *J. Landau* 2 2092.
- C₁₁H₁₀O₃** Anisyliden-malonsäure, Bild. aus Anisaldehyd u. neutral. malons. NH₂, Eig. *E. Knoevenagel* 3 2607. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *ders.* 3 2594.
Benzyl-oxallessigsäure (Oxalhydrozimmtsäure). — Diäthylester, Bild., Eig., Cu-Verb., Spalt., Einw. von Phenylhydrazin *W. Wislicenus, M. Münzesheimer* 1 554, Ueberf. in Benzylbrenztraubensäure *W. Wislicenus* 3 3134.
o-Methoxybenzyliden-malonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *E. Knoevenagel* 3 2594.
- C₁₁H₁₁N** Methyl- β -naphthylamin, Condensat. mit Nitrosophenol *O. Fischer, E. Hepp* 2 2479.
- C₁₁H₁₂O** Hydrocinnamyliden-acetaldehyd (Phen-1- Δ^3 -pentenat), Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon, Oxim *E. Fischer, E. Hoffa* 2 1993.
- C₁₁H₁₂O₂** δ -Phenyl- γ, δ -pentensäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Reduct., Verb. gg. NaOH, Addit. von Br u. HBr *F. Fichter, A. Bauer* 2 2002.
- C₁₁H₁₂O₃** γ -Benzoyl-buttersäure, Bild. aus α -Benzoylglutarsäure-ester *F. Fichter, A. Bauer* 2 2001.
- C₁₁H₁₂O₄** ω -Dimethyl-homophtalsäure, Bild. aus Iron u. Jonen *F. Tiemann* 1 810, 813.
 α -Methyl-hydrozimmt-*o*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz *W. Landsberger* 3 2887.
Phenylcarbinol-acetessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. d. Enol-, Keto- u. Mich Form, Acetylprod. *R. Schiff* 1 605.
 β -Phenyl-glutarsäure. — Methylester, Bild., Eig., Anal. *D. Vorländer, P. Herrmann* 2 1828.
- C₁₁H₁₂N₂** Methyl-phenyl-dihydropyridazin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *C. Harries* 1 45.
- C₁₁H₁₃N** α, β, γ -Trimethyl-indolenin (γ -Dimethyl-dihydrochinolin?), Constitution, Bild. aus α, β, γ -Trimethyl-indolin u. aus d. Phenylhydrazon d. Methyl-*i*-propyl ketons, Eig., Salze, Mol.-Gew., Einw. von CH₃J *G. Plancher* 2 1491, 1496.
- C₁₁H₁₄O** Aceto-*ps*-cumol, Darst., Eig., Oxim, Ueberf. in Methyl-Trimethyl-1,2,4-phenyl- δ -Carbinol *A. Klages, P. Allendorf* 1 1005. — Verb. mit H₃PO₄, Bild., Eig., Anal. *ders.* 2 1301.
Aceto-mesitylen, Eig., Einw. von Na u. Alkohol *A. Klages, P. Allendorf* 1 1008.

- C₁₁H₁₄O₂** δ -Phenyl-valeriansäure, Bild. aus δ -Phenyl- γ , δ -pentensäure *F. Fichter, A. Bauer* 2 2003.
p-Thymotinaldehyd, Darst., *Eig. L. Gattermann, W. Berchemann* 2 1767.
 Zimmtaldehyd-dimethylacetal, Darst., *Eig., Anal., Verb. gg. Phenylhydrazin L. Claisen* 1 1016; Bild., *Eig., Anal., Reduct. E. Fischer, E. Hoffa* 2 1990.
- C₁₁H₁₄O₃** Benzaldehyd-äthylacetat, Bild., *Eig., Anal. L. Claisen* 1 1019.
- C₁₁H₁₅N** α , β , γ -Trimethyl-indolin (γ -Dimethyl-tetrahydrochinolin?), Oxydat. zu α , β , γ -Trimethylindolenin *G. Plancher* 2 1496.
- C₁₁H₁₅Cl** α -Chloräthyl-*ps*-cumol (Trimethyl-1,2,4- α -chloräthyl-5-benzol), Bild., *Eig., Ueberf. in Trimethyl-1,2,4-vinyl-5-benzol A. Klages, P. Allendorf* 1 1006.
 α -Chloräthyl-mesitylen, Bild., *Eig., Anal., Ueberf. in Vinyl-mesitylen A. Klages, P. Allendorf* 1 1009.
- C₁₁H₁₆O** *t*-Amyl-Phenyl-Aether, *Opt. Verh. L. Tschügäeff* 2 1779.
 Methyl-Mesityl-Carbinol, Darst., *Eig., Anal., Acetat. Phenylurethan, Chlorid A. Klages, P. Allendorf* 1 1008.
 Methyl-Trimethyl-1,2,4-phenyl-5-Carbinol, Darst., *Eig., Anal., Acetat, Phenylurethan, Chlorid A. Klages, P. Allendorf* 1 1005.
- C₁₁H₁₆O₂** Benzdiäthylacetal, Bild. bei gew. Temp. *E. Fischer, G. Giehe* 1 543; Darst. mittels Formimidoäther, Einw. von Essigsäureanhydrid *L. Claisen* 1 1013, 1018.
 Hydrozimmtaldehyd-dimethylacetal, Bild., *Eig., Anal., Ueberf. in Hydrozimmtaldehyd u. Phenylglycerinaldehyd-dimethylacetal E. Fischer, E. Hoffa* 2 1992.
- C₁₁H₁₆O₄** Methylen-bis-acetylaceton, *Eig. E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1025 Ann.
 Phenylglycerinaldehyd-dimethylacetal, Bild., *Eig., Anal., Verseif. E. Fischer, E. Hoffa* 2 1995.
- C₁₁H₁₆O₅** *i*-Amyliden-bis-malonsäure. — Tetraäthylester, Bild., *Eig., Anal., Ueberf. in i-Butyl-glutarsäure E. Knoevenagel* 3 2590.
- C₁₁H₁₇N** Aethyl-*i*-propyl-anilin, *Eig., PtCl₄- u. HgCl₂-Doppelsalz, Eig., Anal. ders., Verb. d. letzt. gg. Aether D. Strömholm* 2 2293, 2304.
 Diäthyl-*o*-toluidin. — Perjodid, Bild., *Eig., Anal. A. Samleben* 1 1145.
- C₁₁H₁₈O₂** *l*-Borneol-formiat [α]_D, [M]_D, D₄²⁰, K_p₁₅ *L. Tschügäeff* 2 1775.
- C₁₁H₁₈O₃** Oenanthyliden-acetessigsäure. — Aethylester, Bild., *Eig. E. Knoevenagel* 1 737.
- C₁₁H₂₀O₂** Menthol-formiat, Bild., [α]_D, [M]_D, D₄²⁰, K_p₁₅ *L. Tschügäeff* 1 364.

- Undecylensäure, Ueberf. in d. Chlorid (deh. PCl₅). —
Darst., Eig., Anal. d. Amids *O. Aschán* 2 2349.
- C₁₁H₂₃N₂** Methylen-bis-piperidin, Darst. aus Piperidin u. Form-
aldehyd, Eig., Anal., Ueberf. in Methylen-bis-malonester
E. Knoevenagel 3 2586.
- C₁₁H₂₁O₂** Oenanthol-diäthylacetal, Darst. mittels Formimjoloäther.
Eig. *L. Claisen* 1 1014.
- II III
- C₁₁H₁₃O₁N₂** Benzonylamidoximfumarensäure, Esoanhydrid d. —
Bild., Eig. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Constitut.,
Ag-Salz, *N-Methyläther C. Wolf* 2 2111.
- C₁₁H₁₃ON** Furfural-anilin, Bild., Eig., Einw. von Malonsäure *E.*
Knoevenagel 3 2613.
- C₁₁H₁₃O₂N** Cinchoninsäure, Bild. aus Methyl-desoxycinchonidin u.
Sulfocinchen *W. Königs, M. Hüppner* 2 2356, 2363; Nitrir.,
Bild. aus γ -Chinoly-propandiol *W. Königs* 2 2369, 2372.
- C₁₁H₁₃O₂N₂** Pyridin- β -azo-resorcin, Bild., Eig., Anal. *E. Mohr*
2 2495.
- C₁₁H₁₃O₂N** *m*-Nitrobenzyliden-acetessigsäure. — Aethylester,
Bild., Eig. *E. Knoevenagel* 1 731.
- Trioxy- α -chinaldin-carbonsäure. — Aethylester,
Bild., Eig., Anal. Verseif. *E. Knoevenagel, A. Fries* 1
765, 773.
- C₁₁H₁₃ON₁** Di- β -pyridyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in
 β -Amino-pyridin *Th. Curtius, E. Mohr* 2 2494.
- C₁₁H₁₃O₂N₂** Amino- β -methylamino-4-naphtochinon-1,2. — Acety-
verb.- β , Bild., Eig., Ueberf. in Acetamino- β -oxy-2-
naphtochinon-1,4 u. C.N-Dimethyl-imidazolo-5,6-naphto-
phenazin *F. Kehrman, F. Zimmerli* 2 2409.
- C₁₁H₁₃O₂N₂** Aethyl-phenyl-parabansäure, Bild., Eig. *R. Andreasch*
1 138.
- C₁₁H₁₃O₂Br₂** Di-bromacetyl-anisol (Di-brommethyl-anisyl-dike-
ton) Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, W. Scheven* 1 173.
- C₁₁H₁₃ON** γ -Chinolyl-äthanol (Lepidinalkin), Darst., Eig., Anal.
von Salzen *W. Königs* 2 2370.
- C₁₁H₁₃O₂N** α -Methyl-*o*-cyan-hydrozimmtsäure, Bild., Eig., Anal.,
Ag-Salz, Aethylester, Verb. gg. Salzsäure *H. Landsberger*
3 2886.
- N-Propyl-phtalimid, Darst., Sdp. *F. Sachs* 1 1223.
- C₁₁H₁₃O₂N₂** N-*i*-Propyl-phtalimid, Darst., Sdp. *F. Sachs* 1 1228.
- C₁₁H₁₃O₂N₂** Nitroso-antipyrin, Verb. gg. Diazomethan *H. v. Pech-*
mann, A. Nold 1 558.
- C₁₁H₁₃O₂N** N-Aethoxymethyl-phtalimid, Bild., Eig., Anal. *F. Sachs*
1 1230.
- C₁₁H₁₃O₂N₂** Verb. C₁₁H₁₃O₂N₂, Bild. aus Trinitro-2,4,6-phenylacetat u.
Diazomethan, Eig., Anal. *J. L. Heink* 2 1400.
- C₁₁H₁₃N₂Cl** Dimethyl-3,4-phenyl-1-chlor-5-pyrazol, Bild., Eig.,
Anal. *A. Michaelis, H. Röhmer* 3 3193.

- Dimethyl-phenyl-chlor-pyrazol (Antipyrinchlorpyrazol), Bild., Eig., Anal., Einw. von Brom *A. Michaelis, H. Röhrer* 3 3194.
- $C_{11}H_{13}ON_2$ Dimethyl-2,3-phenyl-1-pyrazolon-5 (Antipyrin), Einw. von $POCl_3$ *A. Michaelis, H. Röhrer* 3 3194.
- Dimethyl-3,4-phenyl-1-pyrazolon-5, Einw. von $POCl_3$ *A. Michaelis, H. Röhrer* 3 3193.
- Methyl-amino- α -oxy-lepidin, Darst. aus *m*-Toluylen-diamin u. Acetessigsäure, Eig., Anal. *E. Besthorn, H. Byvack* 1 798.
- $C_{11}H_{13}O_2Br_2$ β -Phenyl- γ , δ -dibrom-valeriansäure, Bild., Eig., Anal. *F. Fichter, A. Bauer* 2 2003.
- $C_{11}H_{17}O_4N_2$ Methyl-2-diacetyl-3,3-dimino-4,5-cyclopentan-carbonsäure-1. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *W. Traube* 3 2945.
- $C_{11}H_{13}O_4N_4$ Acetessigsäuremethylamid-azo-*p*-nitrobenzol, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* 3 3127.
- $C_{11}H_{13}O_2N$ Hydrohydrastinin, Elektrolyt. Bild. aus Hydrastinin *E. Bandow, R. Wolfenstein* 2 1578; Verh. *anon conc*

- C₁₁H₁₅O₅P** Trimethyl-dicarboxy-1,3-phenyl-4-phosphoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Pt- u. Au-Doppelsalz, Ueberf. in Trimethyl-phosphortolubetaïn-3,4-carbonsäure-1 *F. Conen* 3 2922.
- C₁₁H₁₆ON₂** β -Valeryl-phenylhydrazin, Bild. aus α - u. β -Nitrovalerianaldehydrazon, Eig., Anal. *E. Bamberger* 3 2635.
- C₁₁H₁₇ON** N-Aethyl-dihydro-*i*-indol-Methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* 2 1706.
- C₁₁H₁₇O₂N** Trimethyl-1,1,2-phenmorpholin-hydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *R. Stürmer, M. Franke* 1 755.
- C₁₁H₁₇O₂N** Mezcalin, Vork., Darst., Eig., Salze, Constitut., Jodmethylat, Oxydat., physiol. Wirk. *A. Hefter* 1 1194.
- C₁₁H₁₇O₅P** Trimethyl-carboxy-3-tolyl-4-phosphonium-hydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Pt- u. Au-Doppelsalz, Ueberf. in Trimethyl-toluphosphorbetaïn-1,3,4 *F. Conen* 3 2921.
- C₁₁H₁₉OP** Trimethyl-Xylyl-1,3,4-Phosphoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Au- u. Pt-Salz, Oxydat. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *F. Conen* 3 2921.
- Trimethyl-Xylyl-1,3,5-Phosphoniumhydroxyd. — Chlorid, Eig., Oxydat. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *F. Conen* 3 2920, 2923.
- C₁₁H₂₀ON₂** α, β -Di-*i*-butyl-imidazol (α, β -Di-*i*-butyl-acetylenmonoureid) Bild., Eig., Anal. *A. Basse, K. Klünger* 1 1223.
- C₁₁H₂₀O₂N₂** Harnstoff des Amidoborneols, Bild., Eig., Anal. *P. Duden, A. E. Macintyre* 2 1904.
- C₁₁H₂₀N₂S** α, β -Di-*i*-butyl- α -merkapto-imidazol, Bild., Eig., Anal. *A. Basse, H. Klünger* 1 1223.
- C₁₁H₂₁O₁N** Aethyl-triacetonyl-ammoniumhydroxyd. — Jodid d. Trioxims, Bild., Eig. *G. Matthaopoulos* 2 2398.
- C₁₁H₂₁O₅N** Tropinsäuremethylester-methylhydroxyd. — Jodid, N-Methylbestimm. (Herzig) *R. Willstätter* 2 1547.
- C₁₁H₂₁NS** Aethyl-Triacetonin-Sulfid, Eig. — Chlorhydrat. Bild., Eig., Anal. *H. Pauly* 3 3150.
- C₁₁H₂₂O₄S₂** cyclo-Heptanonsulfonal, Bild., Eig., Anal. *O. Wallach, W. Borsche* 1 339.
- Methyl-cyclo-hexanon-sulfonal, Bild., Eig., Anal. *O. Wallach, W. Borsche*, 1 339.
- C₁₁H₂₂O₃N** Piperino-acetal, Ueberf. in Piperino-acetaldehyd *R. Stürmer Schneider* 2 2542.
- C₁₁H₂₆OS** Methyl-diamyl-sulfinhydroxyd. — Chlorid, HgCl₂-Doppelsatz, Bild., Eig., Anal. *D. Strömholm*, 2 2286.
- II IV
- C₁₁H₁₀O₂N₂S** Aethyl-phenyl-thioparabansäure, Bild., Eig., Ueberf. in Aethyl-phenyl-parabansäure *R. Andreasch* 1 138.
- C₁₁H₁₁ON₂Cl** Dimethyl-4-phenyl-1-chlor-3-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal., Einw. von PCl₅ *A. Michaelis, H. Rühmer* 3 3040.

- Methyl-4-phenyl-1-methoxy-3-chlor-5-pyrazol,
Bild., Eig., Anal., Constitut., Verh. gg. H₂O *A. Michaelis*,
H. Röhmer 3 3012.
- C₁₁H₁₂ON₂S** Aethyl-phenyl-thiohydantoin, Bild., Eig. *R. Andreusch*
I 137.
- C₁₁H₁₃ON₂J** Jodnicotyrin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig.,
Anal. *A. Pictet, P. Crepieux* 2 2020.
- C₁₁H₁₃O₂N₂Br** α -Brom-*i*-valeryl-*m*-nitranilid, Bild., Eig., Anal. *C. A.*
Bischoff 3 3238.
 α -Brom-*i*-valeryl-*o*-nitranilid, Bild., Eig., Anal. *C. A.*
Bischoff 3 3238.
 α -Brom-*i*-valeryl-*p*-nitranilid, Bild., Eig., Anal. *C. A.*
Bischoff 3 3238.
- C₁₁H₁₃O₂NCl₂** Nitro-2-dichlor-3,6-benz-diäthylacetal, Bild., Eig.,
Anal. *E. Fischer, G. Giebe* I 547.
- C₁₁H₁₄ONBr** α -Brombutyryl-benzylamid, Bild., Eig., Anal. *C. A.*
Bischoff 3 3236.
 α -Brom-*i*-butyryl-benzylamid, Bild., Eig., Anal. *C. A.*
Bischoff 3 3236.
 α -Brom-butyryl-*m*-toluid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff*
3 3237.
 α -Brom-*i*-butyryl-*m*-toluid, Bild., Eig., Anal. *C. A.*
Bischoff 3 3237.
 α -Brompropionyl-*m*-xylid, Bild., Eig., Anal. *C. A.*
Bischoff, 3 3237.
- C₁₁H₁₄O₂NBr** α -Brompropionyl-*p*-phenetidid, Bild., Eig., Anal. *C. A.*
Bischoff 3 3246.
- C₁₁H₁₅O₄N₂Br** Arabinose-*p*-bromphenylhydrazon, Bild. aus *d*-
Arabinose-oxim, Eig. *O. Ruff* 2 1576.
- C₁₁H₁₇O₂NS** *p*-Toluolsulfosäure-diäthylamid, Bild., Eig., Anal.,
Einw. von Chlorsulfosäure *W. Marckwald, A. Frhr. v.*
Drost-Hülshoff, 3 3262.

C₁₂-Gruppe.

- C₁₂H₁₀** Diphenyl, Bild. aus: Nitroso-phenylhydroxylamin, Eig., Anal.
E. Bamberger 2 1507; aus Diphenyl-dicarbonsäure-2,9,
Eig. *C. Bülow, U. v. Reden* 3 2577.
- C₁₂H₁₈** *asym. tert.*-Butyl-xylol, Acetylir., Ueberf. in Ketonmonochus
A. Baur-Thurgau 2 1346.
symm. tert.-Butyl-*m*-xylol, Ueberf. in *symm. tert.*-Butyl-
toluylsäure *A. Baur-Thurgau* 2 1345.
- C₁₂H₂₆** Paraffine C₁₂H₂₆ (Anzahl d. —, Entgegnung an *Losanitsch*)
F. Herrmann I 91.
- 12 II
- C₁₂H₆O₁₂** Mellithsäure. — Hexamethylester, Darst. mittels Diazo-
methan *H. v. Pechmann* I 502.
- C₁₂H₈O** α -Naphthofuran, Bild., Eig. *J. Hesse* I 601 Anm.

- C₁₂H₉N** Carbazol, Bild. aus Phenyl-azimidobenzoësäure *F. Ullmann* 2 1697; Einw. von α -Bromfettsäure-Estern u. -Bromiden *C. A. Bischoff* 3 2848.
 β -Naphthindol-1,2, Darst., Eig., Anal. *O. Hinsberg, A. Simeoff* 1 251.
 β -Naphthindol-2,3 (von Schlieper), Constat. *O. Hinsberg, A. Simeoff* 1 252.
- C₁₂H₁₀O₂** Aceto-2- α -naphthol, Condensat. mit Benzaldehyd u. Piperonal, Bild. aus α -Naphtholflavon u. Dioxy-3',4'- α -naphtholflavon-methylenäther *St. v. Kostanecki* 1 705.
Dioxy-3,8-diphenyl, Bild. aus Dioxy-3,8-diphenyl-dicarbon-säure-2,9 *C. Bülow, U. v. Reden* 3 2577.
- C₁₂H₁₀O₄** Benzalacetoxalsäure. — Aethyl ester, Darst., Eig., Anal., Constat., Einw. von Phenylhydrazin, Benzalacetyl, *R. Schiff, L. Gigli* 2 1308.
Cinnamyliden-malonsäure, Bild. aus Zimmtaldehyd, Malonsäure u. alkoh. NH₃, Eig., Ueberf. in Cinnamyliden-acrylsäure *E. Knoevenagel* 3 2617.
- C₁₂H₁₀O₅** Methyl-phenyl-ketoparaconsäure (Ketophenylhomo-paraconsäure). — Aethyl ester, Bild., Eig., Spalt. *W. Wislicenus, Kiesewetter* 1 196.
- C₁₂H₁₀O₆** *o*-Dimethoxy-diketohydrinden-carbonsäure. — Aethyl ester, Bild., Eig., Anal., Na-Salz, Ueberf. in *o*-Dimethoxy-diketohydrinden *J. Landau* 2 2091.
- C₁₂H₁₀O₇** Lacton C₁₂H₁₀O₇, Bild. aus Acetonidcarbonester u. Na bei Ggw. von Alkohol *H. v. Pechmann, L. Watzm* 2 2015.
- C₁₂H₁₀N₂** Amino-3-carbazol, Bild., Eig. *F. Ullmann* 2 1697.
Azobenzol, Bild. bei d. Einw. von Thionylanilin auf Phenylhydroxylamin, Eig., Anal. *A. Michaelis, K. Petow* 1 988; Bild. aus Phenylhydroxylamin, *E. Bamberger, J. Laguti* 2 1501 Ann.; Bild. bei d. Einw. von HClO auf Anilin; zur Bild. aus Nitrosobenzol u. Anilin *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1523, 1527; Bild. bei d. Einw. von α -Bromfettsäurebromiden auf Hydrazobenzol *C. A. Bischoff* 3 3243.
Phenyl-chinondiimid, Bild. bei d. Oxydat. von Anilin *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1526.
- C₁₂H₁₀N₄** *p*-Aminophenyl-azimidobenzol, Eig., Ueberf. in Amino-

- Amino- μ -methyl-naphtimidazol (Aethenyl-triamino-naphtalin), Darst., Eig. d. Chlorhydrats, Verwend. zur Darst. von Azofarbstoffen, Acetylverb. u. Salze ders. *O. Marckfeldt* 1 1174.
- Benzal- β -pyridylhydrazin, Bild., Eig., Anal. *E. Mohr* 2 2496.
- Diazoamidobenzol. Bild., Eig. d. Benzolsulfinsäure-additionsprod. *A. Hantsch* 1 640.
- $C_{12}H_{12}O$ Dimethyl-1,4-naphtol-2, Darst., Eig., Verb. gg. Diazoniumchloride, salzs. Nitrosodimethylanilin, salpetrige Säure, NH_3 ; Na-Salz, Benzoylverb., Trinitrophenyläther *E. Wedekind* 2 1677.
- $C_{12}H_{12}O_2$ Benzal-acetylaceton, Condensat. mit Amino-acetylaceton, u. β -Amino-crotonsäureester *E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1026; Sdp., Ueberf. in Benzal-bis-acetylaceton dch. Diäthylamin *E. Knoevenagel, W. Faber* 3 2774.
- Phenyl-5-cyclohexandion-1,3 (Phenyl-dihydroresorcin) Bild. aus d. 4,6-Dicarbonsäureester, Eig., Anal. *E. Knoevenagel, W. Faber* 3 2771, 2772.
- $C_{12}H_{12}O_4$ α -Benzyliden-glutarsäure, Bild. aus d. Phenyl- δ -valerolacton- γ -carbonsäure, Eig., Anal. *F. Fichter, A. Bauer* 2 2004.
- δ -Phenyl- δ -valerolacton- γ -carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Verb. bei d. Destillat, Ueberf. in δ -Phenyl- γ , δ -pentensäure *F. Fichter, A. Bauer* 2 2002.
- $C_{12}H_{12}O_5$ α -Benzoylglutarsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Spalt., Reduct. *F. Fichter, A. Bauer* 2 2001.
- $C_{12}H_{12}O_6$ Joniregentricarbonsäure, Bild., Constit., Eig., Umwandel. in d. Anhydrid *F. Tiemann* 1 810, 813, 849, 873, 879; Darst. aus ps.-Veilchenöl u. »Veilchenöl künstlich« (von Fritzsche) *F. Tiemann* 3 2325, 2328.
- $C_{12}H_{12}N_2$ *o*-Amino-diphenylamin (Phenyl-*o*-phenylendiamin), Bild. aus Phenylhydroxylamin, Ueberf. in *N*-Phenylbenzimidazol *E. Bamberger, J. Lagutt* 2 1506; Condensat. mit Benzil, Nitrobenzil *F. Kehrman, C. Natcheff* 2 2425; Azoniumverb. aus — u. Naphtochinon-1,2-sulfosäure-4 *F. Kehrman, C. Locher* 2 2423, 2436; Condensat. mit Tetraoxychinon u. Rhodizonsäure *F. Kehrman, A. Duret* 2 2437; Einw. auf Anilino-2-aposafrafinchlorid *dis.* 2 2442.
- p*-Amino-diphenylamin (Phenyl-*p*-phenylendiamin), Bild. aus Phenylhydroxylamin, Eig., Salicylidenverb. *E. Bamberger, J. Lagutt* 2 1505; Bild. aus *p*-Nitroso-diphenylhydroxylamin u. aus *p*-Amino-diphenylaminsulfosäure, Eig., Anal., Salicylidenverb. *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1514; Bild. aus Anilin, Oxydat. zu Phenylchinonimid *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1526; Einw. von $SOCl_2$ *A. Francke* 2 2182.
- Diamino-3,8-diphenyl (Benzidin), Bild. aus Phenyl-

- hydroxylamin, Eig., Benzyliden- u. Salicyliden-Verb. *F. Bamberger, J. Logull* 2 1506; Bild. aus Benzidin-dicarbon-säure-2,9, Eig. *C. Bülow, U. v. Reden* 3 2582; Bild. aus Hydrazobenzol dch. Einw. von HBr, Einw. von α -Brom-fettsäurebromiden *C. A. Bischoff* 3 3241, 3244. — *symm.* Diacetylverb., Darst. mit Thioessigsäure, Eig., Anal. *B. Pawlowski* 1 662.
- Hydrazobenzol, Einw. von HBr u. α -Bromfettsäurebromiden *C. A. Bischoff* 3 3241; Einw. von Formaldehyd *ders.* 3 3250.
- $C_{17}H_{17}N$ Aethyl- β -naphthylamin, Condensat. mit Nitrosophenol *O. Fischer, E. Hepp* 2 2478.
- γ -Methyl- β -äthyl-chinolin (β -Aethyl-lepidin), Bild. Eig., Anal. d. Pt-Salzes, Derivate *H. Byvanck* 2 2143, 2150.
- γ -Propyl-chinolin, Bild. aus γ -Chinoyl-propandiol u. aus Chloral-lepidin, Eig., Anal. von Salzen *W. Königs* 2 2375.
- $C_{13}H_{13}N_2$ α, p -Diaminodiphenylamin, Condensat. mit Benzil *F. Kehrman, C. Natcheff* 2 2425.
- $C_7H_{11}N_3$ Triamino-azobenzol, Bild., Eig., Anal. — Diacetylverb., Bild., Eig., Anal., Diazotir. u. Kuppel. mit *m*-Phenylendiamin *K. Eiermann* 1 189.
- $C_{12}H_{11}O_2$ Cumyliden-acrylsäure, Bild., Eig. *E. Knoevenagel* 3 2615.
- $C_{12}H_{11}O_3$ Jonogonolid, Bild., Constitut. *F. Tiemann* 1 814.
- β -Phenyl- α -acetyl-buttersäure, Bild. aus γ -Phenyl-Di-hydro- α -picolon- β, β -dicarbonester, Eig., Anal. *E. Knoe-venagel, A. Fries* 1 763.
- m*-Xylyl-acetessigsäure. — Aethyl ester, Darst., Eig., Anal., Nitrosir., Ueberf. in *i*-Nitroso-*m*-xylylaceton *H. Ryan* 2 2129.
- $C_{12}H_{11}O_4$ α -Aethyl-hydrazimut- α -carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *W. Landsberger* 3 2888.
- Jonogendicarbonsäure, Bild., Constitut. *F. Tiemann* 1 814.
- $C_{12}H_{11}O_5$ α -Benzhydryl-glutarsäure, Bild., Ueberf. in δ -Phenyl- δ -valerolacton- γ -carbonsäure *F. Fichter, A. Bauer* 2 2001.
- γ -Phenoxypropyl-malonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Aethylir. *A. Günther* 2 2136.
- $C_{12}H_{11}N_2$ γ -Methyl- β -äthyl-Bz-amino-chinolin, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in γ -Methyl- β -äthyl-Bz-oxychinolin u. γ -Me-thyl- β -äthyl-chinolin, Sulfarir. *H. Byvanck* 2 2147.
- $C_{17}H_{15}N$ $\beta\beta$ -Diäthyl-indolenin, Bild., Constitut. *G. Plancher* 2 1488.
- α -Methylen-*N, \beta, \beta*-trimethyl-indolin (Trimethyl-dihydrochinolin?), Bild., Eig., Anal., Constitut. *K. Brunner* 1 612, 2 1945; Constitut., Bild. aus d. Jod-methylat d. α, β, β -Trimethyl-indolenins u. aus d. Methyl-phenylhydrazon d. Methyl-*i*-Propyl-Ketons, Eig., Pikrat *G. Plancher* 2 1491, 1497.
- $C_{12}H_{13}O_2$ Benzoësäure-*l*-amylester, Opt. Verb. *L. Tschugaeff* 2 1779.
- symm.*-*tert.*-Butyltoluylsäure, Bild., Eig., Anal. — Chlor-

- rid, Bild., Eig., Ueberf. in *symm.-tert.-Butyl-aceto-toluol* A. Baur-Thurgau 2 1345.
- $C_{12}H_{10}O_2$ Diäthyl-*o*-Phenylen-Orthoglyoxal, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Trioxy-1,2,6-hydrocoumaron J. Hesse 1 598. Piperonal-diäthylacetal, Bild., Eig., Anal. L. Claisen 1 1016.
- $C_{12}H_{18}O$ *l*-Amyl-Benzyl-Aether, Opt. Verh. L. Tschügaeff 2 1779.
l-Amyl-*o*-Kresyl-Aether, Opt. Verh. L. Tschügaeff 2 1779.
l-Amyl-*p*-Kresyl-Aether, Opt. Verh. L. Tschügaeff 2 1779.
- $C_{12}H_{16}O_2$ Acetophenon-diäthylacetal, Darst. L. Claisen 1 1012; Verh., Ueberf. in α -Aethoxystyrol u. Triphenyl-1,3,5-benzol 1 1020.
Cuminal-dimethylacetal, Bild., Eig., Anal. L. Claisen 1 1015.
Trimethyl-2,4,6-benzdimethylacetal, Bild., Eig., Anal. E. Fischer, G. Giebe 1 548.
- $C_{12}H_{18}O_3$ Anisaldehyd-diäthylacetal, Bild., Eig., Anal. L. Claisen 1 1016.
- $C_{12}H_{18}O_6$ *i*-Butyliden-bis-acetessigsäure. — Diäthylester, Bild., Eig. E. Knoevenagel 1 736.
- $C_{12}H_{11}N_2$ Methyl-*i*-Propyl-Keton-Methylphenylhydrazon Eig., Ueberf. in α -Methylen-*N*, β , β -trimethyl-indolin G. Plancher 2 1497; Ueberf. in α , β , β -Trimethyl-indolin-Jodmethylat K. Brunner 2 1943.
- $C_{12}H_{20}O_2$ *l*-Bornesol-acetat, $[\alpha]_D$, $[M]_D$, D^{20} , K_{p15} L. Tschügaeff 2 1775.
- $C_{12}H_{22}O_2$ Menthol-acetat, Bild., $[\alpha]_D$, $[M]_D$, D^{20} , K_{p15} L. Tschügaeff 1 364.
- $C_{12}H_{22}O_{11}$ Lactose (Milchzucker), Nitrir. W. Will, F. Lenze 1 82
Verh. gg. Hefepresssaft E. Buchner, R. Rapp 1 1091.
Maltose, Nitrir. W. Will, F. Lenze 1 84; Vergähr. dch. Hefepresssaft E. Buchner, R. Rapp 1 1090.
Rohrzucker (Saccharose), Nitrir. W. Will, F. Lenze 1 81; Vergähr. dch. Hefepresssaft E. Buchner, R. Rapp 1 1090.
Trehalose, Nitrir. W. Will, F. Lenze 1 85.
- $C_{12}H_{21}N_2$ Base $C_{12}H_{21}N_2$, Bild. bei d. elektrolyt. Oxydat. von Nitroso- α -pipercolin, Eig., Anal. d. Monophenylthioharnstoffs R. Widera 2 2278.

12 III

- $C_{12}H_8N_2Br_6$ *symm.* Hexabrom-1,3,5-azobenzol, Bild., Eig., Anal. H. v. Pechmann, W. Schmitz 1 564.
- $C_{12}H_6N_2Br_6$ *symm.* Hexabrom-1,3,5-hydrazobenzol, Bild., Eig., Anal. H. v. Pechmann, W. Schmitz 1 564.
- $C_{12}H_7O_2N$ β -Naphtisatin-1,2, Darst., Eig., Anal., Condensat. mit *o*-Phenylendiamin, Ueberf. in β -Naphlodioxindol O. Hinsberg, A. Simcoff 1 253.

- $C_{12}H_7O_2Cl_2$ Acetphenoxazalsäure-chloralid, Bild., Eig., Anal. *R. Schiff* 2 1306.
- $C_{12}H_7O_2Br$ α - (od. β -) Bromindonyl-malonäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Constitut. *C. Liebermann* 2 2082.
- $C_{17}H_9O_2N_2$ *i*-Nitroso- β -naphtoxindol-1,2, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in β -Naphhtisatin *O. Hinsberg, A. Simcoff* 1 252.
- $C_{12}H_9O_2Cl_2$ Dichloracetyl- α -naphtol, Bild., Eig., Anal. d. Methyl- u. Aethyl-Aethers *F. Kunckell, F. Johannsen* 1 172.
- $C_{17}H_9O_2N_1$ Trinitro-diphenylamin, Bild., Eig., Anal. *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2536.
- $C_{12}H_9NCl$ Chlor-3-carbazol, Bild., Smp. *F. Ullmann* 2 1697.
- $C_{12}H_9N_3Cl$ Phenylazimido-*p*-chlorbenzol, Eig., Ueberf. in Chlor-3-carbazol *F. Ullmann* 2 1697.
- $C_{12}H_9O_2N$ β -Naphto-1,2-dioxindol, Darst., Eig., Anal., Umwandl. in Naphhtisatin *O. Hinsberg, A. Simcoff* 1 254.
- $C_{12}H_9O_2Br$ Bromacetyl- α -naphtol, Bild., Eig., Anal. d. Methyl- u. Aethyl-Aethers *F. Kunckell, W. Scheven* 1 174.
- $C_{12}H_9O_2N$ Anilino-5-oxy-2-quinon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dioxy-2,5-quinon *F. Kehrmann, G. Bahatryan* 2 2401.
- $C_{12}H_9O_2N_3$ *p*-Nitro-Nitroso-diphenylamin, Bild. aus Nitrosophenylhydroxylamin, Eig., Reduct. *E. Bamberger* 1 575, 581; Bild. aus Diphenylamin u. salpetrig. Säure od. N_2O_4 , Eig., Anal., Ueberf. in *p,p'*-Dinitrodiphenylamin *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2535.
- p*-Phenol-azo-*m*-nitrobenzol, Eig., Chlorhydrat *J. T. Hewitt, T. Moore, A. Pitt* 2 2121.
- p*-Phenol-azo-*o*-nitrobenzol, Eig., Verh. gg. HCl *J. T. Hewitt, T. Moore, A. Pitt* 2 2121.
- p*-Phenol-azo-*p*-nitrobenzol, Eig., Chlorhydrat *J. T. Hewitt, T. Moore, A. Pitt* 2 2122.
- $C_{12}H_9O_4N_3$ *o,p*-Dinitro-diphenylamin, Bild. aus Nitrosophenylhydroxylamin, Eig., Reduct. *E. Bamberger* 1 575, 580; Bild. dch. Einw. salpetrig. Säure auf Diphenylamin, Eig. *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2536.
- p,p*-Dinitro-diphenylamin, Bild. aus Nitrosophenylhydroxylamin, Eig., Anal., Reduct. *E. Bamberger* 1 575, 579; Bild. aus Diphenylamin od. *p*-Nitro-Nitrosodiphenylamin u. salpetrig. Säure, Eig., Anal. *R. Störmer, P. Hoffmann* 2 2535.
- $C_{12}H_9O_6N_3$ Amino-3-trinitro-2',4',6'-diphenylamin, Bild., Eig., Anal., gemeins. Oxydat. mit *p*-Phenylendiamin *G. F. Jaubert* 1 1182.
- $C_{12}H_{10}ON_2$ Azoxybenzol, Bild.: bei d. Reduct. von Nitrobenzol, bei d. Einw. von alkoh. Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin *E. Bamberger, J. Lagutt* 2 1500 Anm.; bei d. Oxydat. von Anilin, Entsteh. aus Nitrosobenzol u. Phenylhydroxylamin *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1527.
- p*-Diphenyldiazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild. aus

- Diphenyltetrazoniumchlorid, Ueberf. in *p*-Oxybenzol-azodiphenyl *E. Wedekind* I 481.
- $C_{12}H_{10}O_2N_2$ Amino-2-anilino-5-chinon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Ueberf. in Anilino-5-oxy-2-chinon u. Dioxy-2,5-chinon *F. Kehrmann, G. Baharian* 2 2400, 2402.
- p*-Nitro-diphenylamin, Bild. aus Nitroso-phenylhydroxylamin, Eig., Reduct. *E. Bamberger* I 575.
- p*-Nitroso-diphenylhydroxylamin, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Reduct., Salze, Verb. gg. SO_3 u. NO , Acetylverb., Einw. von Benzolsulfochlorid u. $NaOH$ *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1518.
- $C_{12}H_{10}O_2N_4$ Diphenyl-tetrazohydroxyd. — Chlorid, Halbseitig. Ersatz einer Diazogruppe dch. H, Einw. von alkoh. KOH *E. Wedekind* I 479.
- p*-Nitro-diazoamidobenzol, Verb. gg. Benzolsulfensäure, Constitut. *A. Hantzsch* I 641.
- $C_{12}H_{10}O_4N_2$ Phenyläthyl-amidoximfumarensäure, Esoanhydrid, d. —. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Constitut. *C. Wolf* 2 2112.
- $C_{12}H_{10}N_2Br_2$ Amino-4-dibrom-2',3'-diphenylamin, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1520.
- $C_{12}H_{10}N_3Br$ *p*-Brom-diazoamidobenzol, Verb. gg. Benzolsulfensäure, Constitut. *A. Hantzsch* I 641.
- $C_{12}H_{10}N_{10}Cl_2$ Hydrazo-Methyl-7-chlor-purin, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer* I 122.
- $C_{12}H_{11}ON$ *m*-Oxy-diphenylamin, Gemeins. Oxydat. mit *p*-Aminosalicylsäure *G. F. Jaubert* I 1184; Einw. von Phtalsäureanhydrid *A. Piutti, R. Piccoli* 2 1331.
- p*-Oxy-diphenylamin, Einw. von Phtalsäureanhydrid *A. Piutti, R. Piccoli* 2 1329.
- $C_{12}H_{11}ON_3$ Diphenylamin-*p*-diazoniumhydroxyd (*p*-Anilino-benzoldiazoniumhydroxyd), Bild. d. Nitrats aus *p*-Nitroso-diphenylhydroxylamin, Eig. dess. u. Kuppel. mit β -Naphтол, Ueberf. in Diphenylamin *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1515.
- $C_{12}H_{11}OJ$ Diphenyljodoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., $HgCl_2$ -Doppelsalz *C. Willgerdt* I 915.
- $C_{12}H_{11}O_2N$ β -Naphtylamin-o-essigsäure (β -Naphtyl-glykokoll), Bild., Eig., Anal. d. β -Naphtylamide *O. Hinsberg, A. Sincoff* I 251.
- $C_{12}H_{11}O_2N_3$ *o*-Amino-*p*-nitro-diphenylamin, Condensat. mit Benzil *F. Kehrmann, C. Natcheff* 2 2427; Acetamino-4-naphtochinon-1,2 *F. Kehrmann, H. Jacob* 3 3087; Naphtochinon-1,2 *F. Kehrmann, A. Levy* 3 3097.
- o*-Amino-*p*'-nitro-diphenylamin, Condensat. mit Oxy-2-naphtochinonimid-1,4 *F. Kehrmann, Rademacher, Feder* 3 3082.

- $C_{12}H_{11}NBr_2$ γ -Chinolypropandiol-dibromhydrin, Bild., Fig. W. Koenigs 2 2373.
- $C_{12}H_{11}NJ_2$ γ -Chinolypropandiol-dijodhydrin, Bild., Fig. Anal. W. Koenigs 2 2374.
- $C_{13}H_{11}N_2Br$ Amino-4-brom-4'-diphenylamin, Bild., Fig. E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand 2 1521.
- $C_{13}H_{12}ON_2$ p -Amino- p' -oxy-diphenylamin, Bild. aus Phenylhydroxylamin E. Bamberger, J. Lagull 2 1507.
- $C_{13}H_{12}O_2N_2$ Phenyl-1-pyrazol-propionsäure-(3 od. 5), Bild., Fig., Anal., Ag-Salz W. Wislicenus, K. Goldstein, M. Münserheimer 1 625.
- $C_{13}H_{12}O_2N_4$ o,p' -Diamino- p -nitro-diphenylamin. — Acetylverb., Bild., Fig., Anal., Condensat. mit Oxy-2-naphtochinonimid-1,4 F. Kehrman, Rademacher, Feder 3 3084.
- $C_{13}H_{12}O_3Br_2$ Di-bromacetyl-phenetol (Di-brommethylphenetyl-diketon), Bild., Fig., Anal. F. Kunckell, W. Scheven 1 174.
- $C_{13}H_{12}O_6N_2$ Verb. $C_{12}H_{12}O_6N_2$, Bild. aus d. Verb. $C_{12}H_{12}O_6N_2Na_2$, Fig., Anal. W. Traube 1 192.
- $C_{13}H_{13}ON$ γ -Methyl- β -äthyl-Bz-oxy-chinolin, Bild., Fig., Anal. H. Byvanck 2 2148.
- $C_{13}H_{13}O_2N$ α -Äthyl- o -cyan-hydrozimmtsäure, Bild., Fig., Anal., Ag-Salz, Aethylester, Einw. von Salzsäure W. Landsberger 3 2388.
- N -Butyl-phtalimid, Darst., Sdp. F. Sachs 1 1228.
- γ -Chinolypropandiol, Darst., Fig., Anal., Salze, Constitut., Verh. gg. Salpetersäure, CrO_3 u. $KMnO_4$, Abspalt. von Formaldehyd, Einw. von HBr u. HJ , Ueberf. in γ -Propyl-chinolin W. Koenigs 2 2366, 2371.
- γ -Methyl- β -äthyl-Bz- α -dioxy-chinolin, Bild., Fig., Anal. H. Byvanck 2 2146.
- $C_{13}H_{13}O_2Sb$ Diphenylatibinhydroxyd. — Chlorid, Bild. aus $Hg(C_6H_5)_2$ u. $SbCl_3$, Fig. J. Hasenbäumer 3 2911.
- $C_{13}H_{13}N_2Cl$ γ -Methyl- β -äthyl-Bz-amino- α -chlor-chinolin, Bild., Fig., Anal., Salze, Ueberf. in γ -Methyl- β -äthyl-Bz-amino-chinolin u. γ -Methyl- β -äthyl-Bz-oxy- α -chlor-chinolin H. Byvanck 2 2146, 2151.
- $C_{13}H_{13}ON_2$ γ -Methyl- β -äthyl-Bz-amino- α -oxy-chinolin, Darst., Fig., Anal., Salze, Ueberf. in γ -Methyl- β -äthyl-Bz- α -dioxy-chinolin u. γ -Methyl- β -äthyl-Bz-amino- α -chlor-chinolin H. Byvanck 2 2145.
- Methyl- m -xylyl-imidazolou, Bild., Fig., Anal. H. Ryan 2 2132.
- $C_{12}H_{14}O_2N_2$ Dimethyl-4-phenyl-1-methoxy-3-pyrazolon-5, Bild., Fig., Anal., physiolog. Wirk. (Röser); Einw. von $NaOH$, NH_3 , PCl_5 , $POCl_3$ A. Michaelis, H. Röhrner 3 3010.
- $C_{12}H_{14}O_3N_2$ Methyl-2-triacetyl-1,3,3-diamino-4,5-cyclopentou, Bild., Fig., Anal. W. Traube 3 2945.
- $C_{12}H_{14}O_7N_3$ Maltose-octonitrat, Bild., Fig., Anal. W. Will, F. Lenze 1 84.

- Milchzucker-aetonitrat, Bild., Eig., Anal., mögl. Identität mit d. Pentanitrat von *Gé W. Will, F. Lenze* 1 83.
 Rohrzucker-oetonitrat, Bild., Eig., Anal. *W. Will, F. Lenze* 1 81.
 Trehalose-oetonitrat, Bild., Eig., Anal. *W. Will, F. Lenze* 1 85.
- C₁₂H₁₄N₂S** Methyl-*m*-xylyl- μ -merkaptimidazol, Bild., Eig., Anal. *H. Ryan* 2 2131.
- C₇₃H₁₁₅O₃N** Anhalonidin, Vork., Darst., Eig., Salze *A. Hefster* 1 1196.
 Anhalonin, Vork., Eig., Salze, Nitroverb., Ueberf. in Methyl-anhalonin *A. Hefster* 1 1197.
 Diacet-phenetidid, Bild., Eig., Anal., physiolog. Wirk. *A. Bistrzycki, F. Uffers* 3 2788.
- Hydrocotarnin, Elektrolyt. Bild. aus Cotarnin, Eig., Anal. *E. Bandow, R. Wolfenstein* 2 1577; Condensat. mit Benzaldehyd, Opiansäure, *m*-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, Piperonal, Zimtaldehyd, Verh. gg. conc. Schwefelsäure u. Salzsäure *J. Kersten* 2 2098.
- C₁₂H₁₁O₁N** Cotarnin, Elektrolyt. Ueberf. in Hydrocotarnin *E. Bandow, R. Wolfenstein* 2 1577.
- C₁₂H₁₀O₃N₂** Dimethyl-4-phenyl-1-dioxy-5-methoxy-3-pyrazolin, Bild., Eig., Anal., Umwandlung in Dimethyl-4-phenyl-1-methoxy-3-pyrazolon-5 *A. Michaelis, H. Röhmer* 3 3011.
- C₁₂H₁₀O₁N₂** *symm.* α, α' -Tetraacetyl- β, β' -diimino-butan, Bild., Eig., Anal., Einw. von Alkali *W. Traube* 3 2944.
- C₁₂H₁₀O₈N₂** Verb. C₁₂H₁₀O₈N₂, Bild. einer Dinatriumverb. C₁₂H₁₀O₈N₂Na₂ aus d. Verb. C₁₀H₂₄O₈N₂ (Diimino-oxalyldimalonsäure-tetraäthylester?), Eig., Anal., Einw. von verd. Säuren, Ueberf. in d. Verb. C₁₂H₁₂O₈N₂ *W. Traube* 1 192.
- C₁₂H₁₀O₂₃N₆** Milchzucker-hexanitrat, Bild., Eig., Anal. *W. Will, F. Lenze* 1 84.
- C₁₂H₁₀N₂S** Phenyl-piperidyl-thioharnstoff, Verh. gg. Cyan *R. Andreasch* 1 139.
- C₁₂H₁₇ON** *p*-Amino-*ar*-Tetrahydro- α -naphthol-äthyläther, Bild., Eig., Anal. *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 900.
 α, β, β' -Trimethylindolein-Methylhydroxyd. — Jodid (Trimethyl-dihydrochinolin-Jodhydrat), Bild., Eig., Anal., Constitut., Ident. mit d. Base von E. Fischer aus Methylketol, Einw. von Alkali *K. Brunner* 1 613; Bild., Eig., Constitut., Ueberf. in α -Methylen-*N, \beta, \beta'*-trimethylindolin *G. Plancher* 2 1497; Darst. mittels HJ, Theorie d. Bild., Constitut., Verh. gg. Ag₂O *K. Brunner* 2 1943. — Chlorid, Eig., Anal. d. FeCl₃-Doppelsalzes. — Sulfat, Bild., Eig., Anal. *ders.* 2 1943.
- C₁₂H₁₇O₂N** β, β' -Diaceto-dihydrocollidin, Bild., Eig., Anal., Einw. von KOH *E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1029, 1032.

- α -Methylanilino-*i*-valeriansäure. — Aethylester
Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3024.
- $C_{12}H_{17}O_3N_5$ Milchzucker-pentanitrat (von Gé), Z. Bild. d. — *W. Will, F. Lenz* 1 83.
- $C_{12}H_{13}ON$ Diäthyl-*o*-Xylylen-Ammoniumhydroxyd. — Bromid,
Bild., Eig., Ueberf. in *N*-Aethyl-dihydro-*i*-indol *M. Scholtz*
1 419, 426, 2 1706. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d.
An. u. Pt-Salzes *ders.* 1 419, 426.
- $C_{12}H_{19}O_3N_5$ Trimethyl-1,3,7-diäthylamino-8-xanthin (Diäthyl-
amino-caffein), Bild., Eig., Anal. *A. Einhorn, E. Bau-*
meister 1 1140.
- $C_{12}H_{19}O_{17}N_3$ Milchzucker-trinitrat (von Gé), Z. Existenz d. — *W.*
Will, F. Lenz 1 84.
- $C_{12}H_{20}O_2N_2$ Dimethylhydroxyd d. Dihydronicotyris(*N*-Methyl-
 α,β -pyridylpyrrolins). — Jodid, Bild., Eig., Anal.
A. Pictet, P. Crépieux 2 2021.
- $C_{12}H_{21}O_4N$ Mezcalin-Methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal.,
Pt-Salz d. Chlorids *A. Hefter* 1 1195.
- $C_{12}H_{25}N_3S_2$ Trimethylpiperidin-diäthylmercaptol, Eig. — Chlor-
hydrat, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *H. Pauly* 3 3148.
- $C_{12}H_{23}O_2As_2$ Hexäthyl-diarsoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal.,
von Salzen *A. Partheil, E. Amort* 1 596.
- 12 IV
- $C_{12}H_4ON_2Br_6$ *symm.* Hexabrom-1,3,5-azoxybenzol, Bild., Eig., Anal.,
Reduct. *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 564.
- $C_{12}H_3ON_2Cl_2$ *p*-Chlorbenzol-diazoxyd, Einw. von HCN *A. Hantzsch*
1 688.
- $C_{12}H_3O_2N_2Br_2$ Nitroso-4-dibrom-2',3-diphenylhydroxylamin, Bild.,
Eig., Anal., Acetylverb., Reduct. *E. Bamberger, H. Büs-*
dorf, H. Sand 2 1519.
- $C_{12}H_3ON_2Br$ *p*-Phenol-azo-*o*-brombenzol, Darst., Eig., Anal., Chlor-
hydrat, Acetat, Benzoat, Benzylsulfonat, Hydrat *J. T. He-*
witt, T. Moore, A. Pitt 2 2114.
- p*-Phenol-azo-*p*-brombenzol, Bild., Eig., Anal., Chlor-
hydrat, Acetat, Benzoat, Benzolsulfonat *J. T. Hewitt, T.*
Moore, A. Pitt 2 2116.
- $C_{12}H_3O_2N_2Br$ Nitroso-4-brom-4'-diphenylhydroxylamin, Bild., Eig.,
Anal., Reduct. *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1521.
- $C_{12}H_3O_3NS$ β -Naphthindol-1,2-sulfosäure, Bild., Ueberf. in β -Naphth-
indol-1,2 *O. Hinsberg, A. Simcoff* 1 250.
- $C_{12}H_{10}ONCl_2$ Chloral-lepidin, Ueberf. in γ -*n*-Propyl-chinolin *W. Koenigs*
2 2376.
- $C_{12}H_{10}ON_2S$ *p*-Thionylamino-diphenylamin, Bild., Eig., Anal. *A.*
Francke 2 2182.
- $C_{12}H_{10}O_2N_2S$ Benzol-diazosulfon, Bild., Addit. von Benzolsulfinsäure
A. Hantzsch 1 640.
- $C_{12}H_{11}O_3SP$ Diphenoxyl-sulfophosphorsäure, Bildd., Eig., Anal.,
Na-Salz, Chlorid, Amid, Anilid, Diäthylamid *W. Autenrieth,*
O. Hildebrand 1 1104.

- $C_{12}H_{11}O_4NS$ *m*-Oxy-diphenylamin-*p*'-sulfosäure, Bild., Condensat. mit *p*-Nitrosophenol *G. F. Jaubert* 1 1185.
- $C_{12}H_{12}ONCl$ γ -Methyl- β -äthyl-Bz-oxy- α -chlor-chinolin, Bild., Eig., Anal., Salze, Oxydat. *H. Bywanck* 2 2151.
- $C_{12}H_{12}ONBr$ γ -Chinolypropandiol-monobromhydrin, Bild., Eig., Anal., Verh. beim Erhitzen *W. Koenigs* 2 2373.
- $C_{12}H_{12}ONJ$ γ -Chinolypropandiol-monojodhydrin, Bild., Eig., Anal. *W. Koenigs* 2 2374.
- $C_{12}H_{12}O_3N_2S$ *p*-Amino-diphenylamin-sulfosäure, Bild. aus *p*-Nitrosodiphenylhydroxylamin, Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Aminodiphenylamin *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1514.
- $C_{12}H_{14}ON_2S$ β -Methyl-äthyl-phenyl-thiohydantoin, Bild., Eig. *R. Andrusch* 1 137.
- $C_{12}H_{14}O_3N_2S$ γ -Methyl- β -äthyl-Bz-amino-chinolinsulfosäure, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *H. Bywanck* 2 2149.
- $C_{12}H_{16}ONBr$ α -Brombutyryl-*m*-xylid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3237.
- α -Brom-*i*-butyryl-*m*-xylid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3237.
- α -Brom-*i*-valeryl-benzylamid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3236.
- α -Brom-*i*-valeryl-methylanilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3240.
- α -Brom-*i*-valeryl-*m*-toluid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3237.
- α -Brom-*i*-valeryl-*o*-toluid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3237.
- α -Brom-*i*-valeryl-*p*-toluid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3237.
- $C_{12}H_{25}O_4NS_2$ Triäthylpiperidin-diäthylsulfonal, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Pt-Salz *H. Pauly* 3 3149.
-
- 12 V
- $C_{12}H_9O_3Cl_2SP$ Di-*p*-chlorphenoxy-sulfophosphorchlorid, Bild., Eig., Anal., Einw. von NH_3 , Anilin *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1109.
- $C_{12}H_9O_3N_2ClS$ *p*-Chlor-diazophenylsulfon, Schmelzp. *A. Hantsch* 1 638.
- $C_{12}H_9O_3Cl_2SP$ Di-*p*-chlorphenoxy-sulfophosphorsäure, Bild., Eig., Anal. d. Chlorids, Amids *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1109.
- $C_{12}H_{10}O_3ClSP$ Diphenoxyl-sulfophosphorchlorid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Aminen, Ueberf. in Diphenoxyl-sulfophosphorsäure *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1100, 1105.
- $C_{12}H_{11}ON_2SP$ *P*-Thio-phenoxy-phenphosphazin, Bild., Eig., Anal., Constatit. *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1112.
- $C_{12}H_{12}O_3NSP$ Diphenoxyl-sulfophosphoramid, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1101.
-
- 12 VI
- $C_{12}H_{10}O_2NCl_2SP$ Di-*p*-chlorphenoxy-sulfophosphoramid, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1109.

C₁₃-Gruppe.

- C₁₃H₁₂ Diphenylmethan, Darst. aus Benzophenon, Eig., Anal. *A. Klages, P. Allendorf* 1 999.
- C₁₃H₁₀ Dehydrojousen, Constitut. *F. Tiemann* 1 813, 865.
- C₁₃H₁₈ Iren, Bild., Constitut. *F. Tiemann* 1 809.
Jousen, Bild. aus gewöhnl. Jonon, Constitut., Abbau *F. Tiemann* 1 813, 848, 852; Bild. aus β- u. α-Jonon, Eig., Abbau *ders.* 1 873, 878; Darst. aus d. ps-Veilchenöl u. aus »Veilchenöl künstlich« (von *Fritzsche*), Ueberf. in Joniregentricarbonsäure *ders.* 2 2325, 2328.
-
- 13 II
- C₁₃H₈O₂ Oxy-diphenylketon, Bild., Eig., Trenn. von Xanthon Oxim, Hydrazon, Acetyl- u. Benzoyl-Verb., Methyl- Aethyl-, Benzyl-Aether, Phenylcarbaminsäureester, Ueberf. in o-Phenylsalicylsäure, Reduct. *G. Heyl* 3 3034.
Xanthon, Bild. aus diazotirt. o,o'-Diaminobenzophenon, Trenn. von Oxy-diphenylketon *G. Heyl* 3 3034.
- C₁₃H₈O₃ Formaldehyd-oxyfluoron, Fluorescenz d. Lsg. in conc. Schwefelsäure *R. Mühlau* 1 147 Anm.
- C₁₃H₈N₄ β-o-Aminophenyl-benzimidazol-azimid, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von Brom *St. v. Niementowski* 1 315.
- C₁₃H₁₀O Benzophenon, Umwandl. d. Modificat. ineinander *K. Schaum* 1 127; Ueberf. in Diphenylmethan *A. Klages, P. Allendorf* 1 999.
Xanthen, Bild. aus Tetraoxy-xanthendicarbonsäure *R. Mühlau, L. Kahl* 1 270.
- C₁₃H₁₀O₂ Oxy-fluorenoalkohol, Bild., Eig. *G. Heyl* 3 3035.
- C₁₃H₁₀O₃ Furfural-phenyllessigsäure, Bild., Eig., Anal., Piperid *H. Roehmer* 1 282.
o-Phenyl-salicylsäure, Bild., Eig., Ueberf. in Oxy-diphenylketon, Methyl- u. Aethyl-Ester *G. Heyl* 3 3034.
Salicylsäure-phenylester (Salol), Einw. von PCl₅ *A. Michaelis, W. Kerkhof* 2 2172.
- C₁₃H₁₀O₄ Formo-pyrogallaurin, Darst., Eig., Anal. *L. Kahl* 1 145.
- C₁₃H₁₀N₂ N-Phenyl-benzimidazol, Bild., Eig., Anal., HgCl₂-Salz *E. Bamberger, J. Lagutt* 2 1506.
- C₁₃H₁₀N₄ Diphenyl-tetrazol (Stabiles), Abbau zum Bladin'schen Phenyltetrazol, Mol-Gew. *E. Wedekind* 1 942, 950.
- C₁₃H₁₁N Benzal-anilin, Einw.: auf Acetessigester *R. Schiff* 1 206; auf ungesätt. α-Oxysäureester (α-Ketonsäureester) *R. Schiff, L. Gigli* 2 1306; Condensat. mit Acetondicarbonsäureester, Acetylaceton, Benzoylaceton *R. Schiff* 2 1390; Einw. von Malonsäure bei Ggw. von organ. Aminen od. NH₃, Ueberf. in Benzalmalonsäure u. Zimmtsäure *E. Knoevenagel* 3 2596, 2602; Verh. gg. alkoh. KCN und Benzaldehyd, Caminol *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2699.
Methyl-3-carbazol, Bild., Smp. *F. Ullmann* 2 1697.

- $C_{13}H_{11}N_3$ β -o-Aminophenyl-benzimidazol, Ueberf. in d. Azimid *St. v. Niementowski* 1 315.
- $C_{13}H_{11}N_5$ *p*-I-Amino-diphenyltetrazol, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in *p*-I-Oxy-diphenyl-tetrazol u. Phenyltetrazolcarbonsäure *E. Wedekind* 1 946.
- $C_{13}H_{12}O$ Benzhydrol (Diphenyl-carbinol), Geschw. d. Esterificat. *N. Menschutkin* 2 1428; Condensat. mit Benzochinon u. α -Naphtochinon *R. Mühlau* 2 2351.
- $C_{13}H_{12}O_3$ Cinnamyliden-acetessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig. *E. Knoevenagel* 1 734.
- $C_{13}H_{12}O_6$ Methylen-di-pyrogallol, Darst., Eig., Ueberf. in Formopyrogallaurin *L. Kahl* 1 144.
- $C_{13}H_{12}O_7$ Iriganontricarbonsäure, Bild., Constat. *F. Tiemann* 1810. Jonegenontricarbonsäure, Bild. aus Jonen, Eig. *F. Tiemann* 1 874, 879.
- $C_{13}H_{12}N_2$ *p*-Aminobenzal-anilin, Bild., Eig., Chlorhydrat *R. Mühlau* 2 2251.
- Benzol-azo-*m*-toluol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, K. Petow* 1 991, 992.
- Benzol-azo-*o*-toluol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, K. Petow* 1 992; Bild. dch. elektrol. Reduct. von Nitrobenzol + *o*-Nitro-toluol, Eig. *W. Lüb* 2 2205.
- Benzol-azo-*p*-toluol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, K. Petow* 1 991.
- $C_{13}H_{12}N_4$ Amino-3-methylamino-3'-phenazin (Methylamino-eurhodin), Bild. *G. F. Jaubert* 1 1179.
- $C_{13}H_{12}N$ Benzhydrylamin, Bild. aus Benzhydrylformamidin u. Formyl-benzhydrylamin, Eig., Carbonat, Ueberf. in Phenyl-Benzhydryl-Thioharnstoff *L. Gattermann, K. Schnitzpahn* 2 1772.
- Benzylanilin, Verkett. mit α -Bromfettsäure-Estern u. -Bromiden, Einw. von Chloressigsäure *C. A. Bischoff* 3 2672.
- $C_{13}H_{12}N_3$ *p*-Toluol-diazoamidobenzol, Verb. gg. Benzolsulfinsäure *A. Hantsch* 1 642.
- $C_{13}H_{14}O$ Methyl-1-phenyl-3- δ^6 -cyclohexanon-5, Bild. aus β, β' -Diaceto- γ -phenyl-dihydrolutidin u. β -Aceto- γ -phenyl-dihydrolutidin- β' -carbonsäureester *E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1031; Vorh. beim Destill. in Ggw. geringer Mengen Alkalien od. Säuren. — α - u. β -Oxim, Darst., Eig., Anal., Trenn., Umwandl. in einand., Ueberf. in d. Keton, Reduct., Constat., Verb. gg. P_2O_5 . — α - u. β -Semicarbazon, Bild., Eig., Anal. *E. Knoevenagel, J. Goldsmith* 2 2465.
- $C_{13}H_{14}O_3$ Jongenogonsäure, Bild. aus Jonen, Constat. *F. Tiemann* 1 812.
- $C_{13}H_{14}O_4$ *tert*-Butyl-phtalid-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Baur-Thurgau* 2 1317.
- Cuminal-malonsäure, Bild. aus Caminol, Malonsäure u.

- alkob. NH_3 , *Eig. E. Knoevenagel* 3 2616. — Diäthylester, *Bild., Eig., Anal. ders.* 3 2592.
- $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ Irigenondicarbonsäure, *Bild., Constitut. F. Tiemann* 1 810. Jonegenondicarbonsäure, *Bild., Constitut. F. Tiemann* 1 814.
- $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$ β, β -Diäthyl- α -cyan-indolenin, *Bild., Ueberf. in β, β -Diäthyl-indolenin- α -carbonsäure G. Plancher* 2 1494. *symm.*-Diphenyl-methylondiamin (Methylen-bis-anilin), *Einw. von: Malonester E. Knoevenagel* 3 2586; α -Bromfettsäurebromiden, Thioessigsäure *C. A. Bischoff* 3 3245; Formaldehyd *ders.* 3 3250.
- $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Methyl-*tert.*-butyl-phtalid, *Bild., Eig., Anal., Nitrir. A. Baur-Thurgau* 2 1347.
- $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ Trioxy-dehydroiren (Dehydro-irenoxylacton), *Bild., Constitut. F. Tiemann* 1 809.
- $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_1$ *i*-Valeryl-*l*-mandelsäure. — Aethylester, *Verh. beim Aufbewahren P. Walden* 2 1421.
- $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$ $\beta\beta$ -Dimethyl- α -*i*-propyl-indolenin, *Bild., Eig., Anal., Salze, Mol.-Gew., Jodmethylat G. Plancher* 2 1498. α -Methyl- β, β -diäthyl-indolenin (γ, γ -Diäthyl-dihydrochinolin?), *Bild., Oxydat. zu einer Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, Ueberf. in β, β -Diäthyl-indolenin, Acetyl- u. Benzoyl-Prod., Einw. von Benzaldehyd, salpetrig. Säure, Darst., Eig., Salze G. Plancher* 2 1488, 1493, 1495. α -Methylen-*N, \beta*-dimethyl- β -äthyl-indolin, *Bild., Constitut., Verh. bei d. Oxydat. G. Plancher* 2 1495. Methyl-1-phenyl-3-amino-5-cyclohexen, *Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes E. Knoevenagel, J. Goldmith* 2 2471.
- $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ *asymm.*-Aceto-*tert.*-butyltoluol, *Darst., Eig., Anal., Nitrir. A. Baur-Thurgau* 2 1345. *symm.*-Aceto-*tert.*-butyltoluol, *Bild., Eig., Anal., Nitrir. A. Baur-Thurgau* 2 1345.
- $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ *tert.*-Butylxylylcarbonsäure, *Bild., Eig., Anal. A. Baur-Thurgau* 2 1346. Phenyllessigsäure-*l*-amylester, *Opt. Verh. L. Tschügaeff* 2 1779. *o*-Toluylsäure-*l*-amylester, *Opt. Verh. L. Tschügaeff* 2 1779. *p*-Toluylsäure-*l*-amylester, *Opt. Verh. L. Tschügaeff* 2 1779. Zimtaldehyd-diäthylacetal, *Darst., Eig., Anal., Verh. gg. Phenylhydrazin L. Claisen* 1 1016.
- $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ α -Aethyl- δ -phenoxy-valeriansäure, *Bild., Eig., Anal., Ueberf. in α -Aethyl- δ -phenoxy-valeronitril A. Günther* 2 2138.
- $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5$ Methyl-1-*i*-butyl-3-cyclohexenon-5-dicarbonsäure-2,4. — Diäthylester, *Bild., Eig. E. Knoevenagel* 1 737.

- C₁₃H₁₉N** α -Methyl- $\beta\beta$ -diäthyl-indolin ($\gamma\gamma$ -Diäthyl-tetrahydrochinolin?), Oxydat. zu α -Methyl- β,β -diäthyl-indolenin G. Plancher 2 1495.
- C₁₃H₂₀O** Iron, Vork., Ueberf. in Iron, Constat., Einw. von alkal. Cl- u. Br-Lsgg., Bezieh. zum Jonon F. Tiemann 1 809.
Jonon, Bild., *p*-Bromphenylhydrazon, Oxim, Phenylhydrazon, Semicarbazon, NaHSO₃-Verb., Eig., Constat., Abbau F. Tiemann 1 812, 846, 849; Zerleg. in α - u. β -Jonon, Eig., Vergl. mit α - u. β -Jonon ders. 1 867, 879; Darst. aus Citral u. aus Lemongrasöl O. Doebner 2 1898; Gehalt d. »Veilchenöls künstlich« von Fritzsche an — F. Tiemann 2 2322.
 α -Jonon, Trenn. von β -Jonon, Eig., Constat., Oxim, Oximesigsäure, Semicarbazon, *p*-Bromphenylhydrazon, Hydrazon, Abbau, Umwandl. in β -Jonon u. Rückbild. aus letzt. F. Tiemann 1 874, 879; Isolir. mittels d. Oxims und Semicarbazons, Eig. ders. 2 1737; Nachweis in d. aus Lemongrasöl erhalt. Jonon O. Doebner 2 1894; Isolir. aus d. »Veilchenöl künstlich« von Fritzsche, Anal. d. *p*-Bromphenylhydrazons F. Tiemann 2 2328. — Semicarbazon, Bild., Eig., Anal. F. Tiemann 2 1737.
 β -(*i*)-Jonon, Bild. aus *ps*-Jonon F. Tiemann 1 848; Darst., Eig., Anal., Semicarbazon, *p*-Bromphenylhydrazon, Oxim, Oximesigsäure, Hydrazon, Abbau, Trenn. von α -Jonon u. Bild. aus letzt. ders. 1 870, 875, 879; Isolir. mittels d. Semicarbazons ders. 2 1737; Nachweis in d. aus Lemongrasöl erhalt. Jonon O. Doebner 2 1895; Darst. aus *ps*-Veilchenöl u. »Veilchenöl künstlich« (von Fritzsche), Anal. d. Semicarbazons F. Tiemann 2 2324, 2328.
ps-Jonon (Dimethyl-2.6-undectrien-2.6.8-on-10), Bild., Eig., Reinig., Verh. gg. NaHSO₃, Oxim, Phenylhydrazon, Semicarbazon, *p*-Bromphenylhydrazon, Ueberf. in Jonon, Oxydat., Nachweis, Ueberf. in β -Jonon u. Jonon F. Tiemann 1 811, 840; Darst. aus Citral u. Lemongrasöl, üb. d. Verf. d. — Darst. mittels Chlorkalk O. Doebner 2 1892; Darst. aus Citral nach Tiemann u. nach Ziegler, Ident. d. *ps*-Veilchenöls von Fritzsche mit — F. Tiemann 2 2318. — Semicarbazon, Bild., Eig., Anal. versch. Modificat. ders. 1 843.
- C₁₃H₂₀O₆** *i*-Amyliden-bis-acetessigsäure. — Diäthylester, Bild., Eig. E. Knoevenagel 1 737.
- C₁₃H₂₀O₈** Oenanthyliden-bis-malonsäure. — Tetraäthylester, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Salzsäure E. Knoevenagel 3 2590.
- C₁₃H₂₀N₂** Pentamethylen-*o*-xylylendiamin, Bild., Eig., Anal. Salze, Dinitrosoverb., Einw. von Benzolsulfoclorid, *o*-Xylylendibromid M. Scholtz 2 1702, 1703.
- C₁₃H₂₂O₂** *l*-Borneol-propionat [α]_D, [M]_D, D²⁰, Kp₁₅ l. Tschugaeff 2 1775.

$C_{13}H_{21}O_2$	Menthol-propionat, Bild., $[\alpha]_D^{20}$, $[M]_D^{20}$, D^{20} , K_{15} <i>L. Tschugaeff</i> 1 364.
$C_{13}H_{21}O_{10}$	Verb. $C_{13}H_{21}O_{10}$ (Zucker aus <i>Strophanthin</i>), Darst., Eig., Anal., Benzoylprodd., Constitut. <i>F. Feist</i> 1 537.
13 III	
$C_{13}H_7O_3N$	Nitro-2-fluorenon, Bild., Eig. <i>F. Ullmann, E. Mallet</i> 2 1696.
$C_{13}H_7O_6Br$	Brom-2-naphtochinon-1.4-malonsäure-3. — Diäthylester, Bild., Eig. <i>C. Liebermann</i> 3 2905.
$C_{13}H_7N_1Br$	Brom- β -o-aminophenyl-benzimidazol-azimid, Bild. von 2 Isom., Eig., Anal., Kuppel. mit β -Naphтол St. v. <i>Niementowski</i> 1 319.
$C_{13}H_5O_2$	<i>o,o'</i> -Dijod-benzophenon, Bild., Eig. <i>G. Heyl</i> 3 3033.
$C_{13}H_5O_5N_2$	<i>o,o'</i> -Dinitro-benzophenon, Reduct., Eig. <i>G. Heyl</i> 3 3033.
$C_{13}H_5N_4Br_2$	β -o-Aminophenyl-benzimidazol-azimid-dibromid, Bild., Eig., Anal. St. v. <i>Niementowski</i> 1 319.
$C_{13}H_5ON$	Benzenyl-o-aminophenol, Bild. aus Benzoyl-o-oxyphenylurethan, Eig. <i>J. H. Ransom</i> 1 1063.
$C_{13}H_9O_2N_3$	Phenyl-azimidobenzoësäure, Smp., Ueberf. in Carbazol <i>F. Ullmann</i> 2 1697.
$C_{13}H_9O_2N_5$	II-Phenyl-I- <i>p</i> -nitrophenyl-tetrazol (<i>p</i> -I-Nitro-diphenyl-tetrazol), Bild., Eig., Anal. <i>E. Wedekind</i> 1 477; Reduct. <i>ders.</i> 1 946.
$C_{13}H_9O_2Cl$	<i>o</i> -Chlorbenzoësäure-phenylester, Bild., Eig., Anal. <i>A. Michaelis, W. Kerkhof</i> 2 2173.
$C_{13}H_9O_3N$	β -Naphthindoxyisäure, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in β -Naphtylindigo <i>R. Blank</i> 2 1817.
$C_{13}H_9O_4N$	Nitro-5-oxy-2-benzophenon, Bild., Eig., Anal. <i>F. Ullmann, E. Mallet</i> 2 1696.
$C_{13}H_9O_4Br$	α - (od. β -)Bromindonyl-acetessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. <i>C. Liebermann</i> 2 2083.
$C_{13}H_9O_5N_3$	<i>m</i> -Nitrobenzol-azo-salicylsäure, Eig., Vergl. mit <i>m</i> -Nitrobenzyliden-amino-5-salicylsäure <i>R. Möhlau</i> 2 2260. <i>o</i> -Nitrobenzol-azo-salicylsäure, Eig., Vergl. mit <i>o</i> -Nitrobenzyliden-amino-5-salicylsäure <i>R. Möhlau</i> 2 2261. <i>p</i> -Nitrobenzol-azo-salicylsäure, Eig., Vergl. mit <i>p</i> -Nitrobenzyliden-amino-5-salicylsäure <i>R. Möhlau</i> 2 2260.
$C_{13}H_9O_5N_7$	Verb. $C_{13}H_9O_5N_7$ (Azammoniumverb. aus <i>N</i> -Methyldiamino-2,2'-dinitro-4,4'-diphenylamin), Bild., Eig., Anal., Constitut. <i>R. Nietzki, A. Raillard</i> 2 1463.
$C_{13}H_9O_6N_5$	<i>N</i> -Methyl-tetranitro-2,4,2',4'-diphenylamin, Darst., Eig., Anal., Reduct. <i>R. Nietzki, A. Raillard</i> 2 1461.
$C_{13}H_9NCl_2$	<i>p</i> -Chlor-benzanilidimidchlorid, Bild., Eig., Anal., Einw. von NH_3 . <i>OH. H. Ley</i> 1 241.
$C_{13}H_{10}ON_4$	<i>p</i> -I-Oxy-diphenyltetrazol, Bild., Eig., Anal. <i>E. Wedekind</i> 1 947.
$C_{13}H_{10}O_2N_2$	Benzyliden- <i>m</i> -nitranilin, Bild., Eig., Verh. gg. Malonsäure <i>E. Knoevenagel</i> 3 2604.

- m*-Nitrobenzyliden-anilin, Bild., Eig., Ueberf. in *m*-Nitro-zimmtsäure *E. Knoevenagel* 3 2610.
- o*-Nitrobenzyliden-anilin, Bild., Eig., Anal., Condensat mit Malonsäure, Ueberf. in *o*-Nitrozimmtsäure *E. Knoevenagel* 3 2609 Ann.
- p*-Nitrobenzyliden-anilin, Verh. gg. Malonsäure *E. Knoevenagel* 3 2612.
- $C_{13}H_{10}O_2Cl_2$ Dichloracetyl- α -naphtholmethylether, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, F. Johannsen* 1 172.
- $C_{13}H_{10}O_3N_2$ Amino-2-nitro-2'-benzophenon, Bild., Eig. *G. Heyl* 3 3033.
- Amino-2-nitro-5-benzophenon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Nitro-5-oxy-2-benzophenon u. Nitro-2-fluorenon *F. Ullmann, E. Mallet* 2 1695.
- $C_{13}H_{10}O_3N_4$ Benzophenon-*o, o'*-bisdiazoniumhydroxyd. — Sulfat, Eig., Farbstoff mit α -Naphthol *G. Heyl* 3 3033.
- $C_{13}H_{10}O_4N_2$ Resorcin-azo-benzoësäure. — Amid, Bild., Eig. *E. Bamberger, A. v. Goldberger* 3 2639.
- Trioxy-5,7,8-*N*-methyl-aposafraon, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, A. Duret* 2 2440.
- $C_{13}H_{10}O_5S$ Benzoësäurephenylester-*o*-sulfonsäure. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Alkalien *R. List, M. Stein* 2 1662.
- $C_{13}H_{10}O_7N_6$ Trinitro-4,2',4'-Methyl-diphenyl-azammoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal., Reduct. *R. Nietzki, A. Raillard* 2 1462.
- $C_{13}H_{10}NCl$ Benzimidimidchlorid, Einw. von NH_2 . OH *H. Ley* 1 241.
- $C_{13}H_{11}ON$ *o*-Amino-benzophenon. — Oxim, Verh. bei d. Destillat. *K. Auwers, H. Czerny* 3 2694.
- Salicyliden-anilin, Bild., Eig., Einw. von Malonsäure *E. Knoevenagel* 3 2613.
- $C_{13}H_{11}O_2N$ *o*-Benzoylamino-phenol, Darst., Einw. von Chlorkohlensäureester *J. H. Ransom* 1 1062.
- $C_{13}H_{11}O_2N_3$ *p*-Toluidin-azo-*m*-benzoësäure, Bild., Eig. *W. Löb* 2 2204.
- $C_{13}H_{11}O_2Br$ Bromacetyl- α -naphtholmethylether, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, W. Scheven* 1 174.
- $C_{13}H_{11}O_3N_3$ Benzenyl-*o*-nitranilidoxim, Bild., Eig., Anal. *H. Ley* 1 242.
- Salicylaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, H. Hüs Dorf, H. Sand* 2 1522.
- $C_{13}H_{11}O_4N$ β -Naphtylamino-malonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. Ueberf. in β -Naphthindoxylsäureäthylester u. β -Naphtylindigo *R. Blank* 2 1816.
- α -Nitro- β -naphacetol, Darst., Eig., Reduct. zu Methyl-naphtomorpholin, Bisulfidverb., Oxim *R. Störmer, M. Franke* 1 754, 758.
- $C_{13}H_{11}O_4N_3$ *N*-Methyl-dinitro-2,4-diphenylamin, Ueberf. in *N*-Methyl-tetranitro-2,4,2'4'-diphenylamin *R. Nietzki, A. Raillard* 2 1461.

- C₁₃H₁₁O₆N₆** N-Methyl-amino-2-trinitro-4,2',4'-diphenylamin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Trinitro-4,2',4'-Methyldiphenylazammoniumhydroxyd, Einw. von Essigsäureanhydrid *R. Nietzki, A. Raillard* 2 1461.
- C₁₃H₁₁O₆P** Salol-O-phosphinsäure, Bild., Eig., Anal., Spalt., Salze, Diäthylester, Diphenylester, Dianilid, Di-*p*-toluid, Diphenylhydrazid, Oxyphosphazoverb. *A. Michaelis, W. Kerkhof* 2 2175.
- C₁₃H₁₂ON₂** Benzenylanilidoxim, Darst. aus Benzanilidimidchlorid, Eig., Anal., Einw. von Benzylchlorid u. Diazoniumsalzen *H. Ley* 1 241.
Carbanilid, Einw. von Essigsäureanhydrid *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 337.
o,o'-Diamino-benzophenon, Bild., Eig., Diacetylverb. u. and. Deriv. *G. Heyl* 3 3033.
m-Toluol-azo-*p*-phenol, Anal., Chlorhydrat, Hydrat *J. T. Hewitt, T. Moore, A. Pitt* 2 2117.
- C₁₃H₁₂O₂N₂** Nitroso-methylnaphthomorpholin, Bild., Eig., Anal. *R. Störmer, M. Franke* 1 760.
- C₁₃H₁₂O₄N₂** Phenyl-1-pyrazol-carbon-(3- od. 5-) propionsäure-(5- od. 3). — Diäthylester, Bild., Eig., Constatut., Ueberf. in Phenyl-1-pyrazol-propionsäure (-3 od. -5) *W. Wislicenus, K. Goldstein, M. Münzesheimer* 1 624.
- C₁₃H₁₂O₅N₅** Amino-2'-dinitro-4,4'-Methyldiphenyl-azammoniumhydroxyd, Bild., Eig., Einw. von N₂O₃ *R. Nietzki, A. Raillard* 2 1463.
- C₁₃H₁₃ON** Methyl-naphthomorpholin, Bild., Eig., Anal., Salze, Nitrosamin, Phenylharnstoff, Acetylverb. *R. Störmer, M. Franke* 1 754, 759.
- C₁₃H₁₃OJ** Phenyl-*o*-tolyl-jodoniumhydroxyd, Bild., Eig. — Chlorid, Eig., Pt-Salz, HgCl₂-Doppelsalz. — Dichromat, Jodid, Perjodid, Nitrat, Sulfat *C. Willgerodt* 1 917.
Phenyl-*p*-tolyl-jodoniumhydroxyd, Bild., Eig. — Chlorid, Eig., Pt-Salz, HgCl₂-Doppelsalz. — Dichromat, Jodid, Nitrat *C. Willgerodt* 1 919.
- C₁₃H₁₃O₃P** Methylphosphinsäure-diphenylester, Bild., Eig., Anal., Verseif. *A. Michaelis, E. Kaelne* 1 1050.
- C₁₃H₁₃O₄N₅** N-Methyl-diamino-2,2'-dinitro-4,4'-diphenylamin, Bild., Eig., Anal., Einw. von N₂O₃ *R. Nietzki, A. Raillard* 2 1462.
- C₁₃H₁₃O₇P** Salol-O-phosphinsäure-Hydrat, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz *A. Michaelis, W. Kerkhof* 2 2174, 2176.
- C₁₃H₁₅O₂N** $\beta\beta$ -Diäthyl-indolenin- α -carbonsäure, Bild., Constatut., Ueberf. in $\beta\beta$ -Diäthylindolenin *G. Plancher* 2 1488, 1494.
- C₁₃H₁₅O₄N** Methyl-*tert*-butyl-nitro-phtalid, Bild., Eig., Anal. von zwei isom. — *A. Baur-Thurgau* 2 1347.
- C₁₃H₁₆ON₂** α -*i*-Nitrosomethyl- $\beta\beta$ -diäthyl-indolenin, Bild., Ueberf. in $\beta\beta$ -Diäthyl- α -cyan-indolenin *G. Plancher* 2 1494.

- $C_{13}H_{16}O_5N_2$ *asymm.-tert.-Butyl-aceto-dinitro-toluol*, Bild., Fig., Anal. *A. Baur-Thurgau* 2 1345.
symm.-tert.-Butyl-aceto-dinitro-toluol, Bild., Fig., Anal. *A. Baur-Thurgau* 2 1345.
- $C_{13}H_{16}O_5N_2$ *tert.-Butyl-dinitro-xylylcarbonsäure*, Bild., Fig., Anal., Chlorid, Methylester *A. Baur-Thurgau* 2 1348.
- $C_{13}H_{17}ON$ α -Aethyl- δ -phenoxy-valeronitril, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in β -Aethyl- ϵ -phenoxy-amylamin *A. Günther* 2 2138.
- $C_{13}H_{17}O_2N$ Citraliden-cyanoessigsäure, Bild., Fig., Anal., Verwend. zur quantitat. Bestimm. d. Citrals *F. Tiemann* 3 3329.
- $C_{13}H_{17}O_2Br$ β -Bromzimmtaldehyd-Diäthylacetal, Darst., Fig., Anal., Einw. von alkoh. KOH *A. Claisen* 1 1017, 1021.
- $C_{13}H_{17}O_3N$ Lophopharin, Fig., Anal. von Salzen, Constitut. *A. Heffter* 1 1199.
 Methyl-anhalonin, Bild., Fig., Anal. von Salzen; Jodmethylat, Fig., Anal., physiolog. Wirk. dess. *A. Heffter* 1 1198.
- $C_{13}H_{17}O_4N$ *tert.-Butyl-nitro-xylyl-carbonsäure*, Bild., Fig., Anal. *A. Baur-Thurgau* 2 1348.
- $C_{13}H_{18}O_2N_2$ Dinitroso-Pentamethylen-*o*-xylylendiamin, Bild., Fig., Anal. *M. Scholtz* 2 1703.
- $C_{13}H_{19}ON$ *o*-Xylylenpiperidoniumhydroxyd. — Bromid, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in das Chlorid, Salze dess., Einw. von J, Verh. gg. sec. Amine *M. Scholtz* 1 418, 425; Bild., Fig., Salze *A. Partheil, Th. Schumacher* 1 592; Einw. von NH_3 , Ueberf. in Pentamethylen-*o*-xylylendiamin *M. Scholtz* 2 1702, 1703. — Perjodid, Bild., Fig., Anal. *ders.* 1 425.
- $C_{13}H_{19}O_2N$ N-Methyl- β,β -diaceto-dihydrocollidin, Bild., Fig., Anal. *E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1030.
- $C_{13}H_{19}O_7N_3$ Trimethyl-1,3,7-piperidyl-8-xanthin (Piperidylcaffein), Bild., Fig., Anal. *A. Einhorn, E. Baumeister* 1 1140.
- $C_{13}H_{19}O_3N$ Pellotin, Jodhydrat, Constitut. *A. Heffter* 1 1193.
- $C_{13}H_{21}ON$ β -Aethyl- ϵ -phenoxy-amylamin, Bild., Fig., Anal. d. Pikrats, Ueberf. in β -Aethyl- ϵ -chlor-amylamin *A. Günther* 2 2139.

13 IV

- $C_{13}H_9O_2NCl$ Nitro-5-chlor-2-benzophenon, Darst., Fig., Anal., Ueberf. in Amino-2-nitro-5-benzophenon *F. Ullmann, E. Mallet* 2 1695.
- $C_{13}H_9O_2N_2Cl$ Benz-*o*-nitranilidimidchlorid, Bild., Fig., Einw. von $NH_2.OH$ *H. Ley* 1 242.
- $C_{13}H_9O_2NS$ *o*-Sulfobenzoesäureanil, Bild., Fig. *R. List, M. Stein* 2 1658.
- $C_{13}H_9O_3Cl_4P$ Salol-*O*-tetrachlorphosphin, Bild., Fig., Anal., Einw. von SO_2 , Wasser *A. Michaelis, W. Kerkhof* 2 2172.
- $C_{13}H_9O_4Cl_2P$ Salol-*O*-oxychlorphosphin, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in d. Diäthyl- und Diphenyl-Ester, d. Dianilid, Di-*p*-toluid,

- Diphenylhydrazid u. d. Oxyphosphazoverb. d. Salol-O-phosphinsäure *A. Michaelis, W. Kerkhof* 2 2173.
- $C_{13}H_{10}O_2N_2S$ *m*-Benzoësäure-azo-*m*-benzolsulfosäure, Bild., Eig., Anal. *W. Löb* 2 2204.
- $C_{13}H_{11}ON_2Cl$ Benzenyl-*p*-chloranilidoxim, Bild., Eig., Anal. *H. Ley* 1 242.
- $C_{13}H_{11}ON_2Br$ Phenol-azo-*m*-brom-*p*-toluol, Bild., Eig., Anal., Hydrat, Acetat, Benzoat, Benzolsulfonat, Chlorhydrat, Ba-Salz, Einw. von Naphtylamin *J. T. Hewitt, H. E. Stevenson* 2 1782, 1787 Anm.
- $C_{13}H_{11}O_2Cl_2P$ Methylphosphinsäure-di-*p*-chlorphenylester, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, Rocholl* 1 1053.
- $C_{13}H_{11}O_2NS$ *o*-Sulfaminbenzoësäure-phenylester. (von Remsen), Z. Bild. d. — vgl. auch *R. List, M. Stein* 2 1662.
- $C_{13}H_{11}O_2N_2S$ *m*-Benzoësäure-azo-anilinsulfosäure, Bild., Eig. *W. Löb* 2 2205.
- $C_{13}H_{16}ON_2S$ Butyl-*N*-phenyl-thiohydantoin, Bild., Eig., Anal. *F. Röhmann* 2 2188.
- $C_{13}H_{14}ONBr$ *α*-Brom-*i*-valeryl-*m*-xyloid, Bild., Eig., Anal. *C.A. Bischoff* 3 3237.
- $C_{13}H_{18}O_2N_2S$ Phenyl-Diacetonhydroxylamin-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, L. Jablonski* 2 1378.

C₁₄-Gruppe.

- $C_{14}H_{10}$ Anthracen, Bild. aus Benzoingelb *C. Graebe* 3 2977.
Phenanthren, Bild. aus Diketo-1,3-octhydrophenanthren, Ueberf. in Phenanthrachinon *P. Rabe* 2 1902; Bild. aus Morphenol *E. Vongerichten* 3 3202.
- $C_{14}H_{12}$ Stilben, Bild.: aus *β, γ*-Diphenyl-*α*-oxo-butyrolacton *E. Erlenmeyer jun., M. Lux* 2 2223; aus Nitrosobenzylmethan *H. v. Pechmann* 3 2644.
- $C_{14}H_{14}$ Dibenzyl, Bild. aus *symm.*-Triphenylglutarsäurenitril, Eig. *M. Henze* 3 3065.
Phenyl-*p*-tolylmethan (*p*-Benzyl-toluol), Darst. aus Phenyl-*p*-tolyl-keion, Eig., Anal. *A. Klages, P. Allendorf* 1 999.
- $C_{14}H_{17}$ *n*-Octyl-benzol, Darst., Derivate. *P. Lipinski* 1 938.
-
- 14 II
- $C_{14}H_8O_2$ Morphenol, Darst., Smp., Methyläther, Acetylverb. u. Oxydat. ders., Constitut. *E. Vongerichten* 1 54; Constitut., Ueberf. d. Methyläthers in Methyl-acetyl-morpholchinon, Anal., Bild. von Phenanthren aus — *ders.* 3 3198.
- $C_{14}H_8O_3$ *β*-Oxy-anthrachinon. — Acetylverb., Bild. aus Diacetyoxy-2-anthranol-9, Eig., Anal. *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2794.
- $C_{14}H_8O_4$ Allofluorescein, Fluorescenz d. — *Br. Pawlewski* 1 310; z. Constitut. u. Fluorescenz d. — *R. Meyer* 1 512; Darst. von krystallisirt. —, Fluorescenz *B. Pawlewski* 2 1302.

- Morpholobinon, Oxydat. d. Methyläthers, Constitut. *E. Vongerichten* 3 2924.
- $C_{14}H_8O_6$ Flavopurpurin. — Trimethyläther (Trimethoxy-1,2,6-anthraquinon), Bild. aus Trimethoxy-1,2,6-dihydroanthron-9, *Eig., Anal., Verseif. A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2799.
- $C_{14}H_{10}O$ Methyl-3-fluorenon, Bild., *Eig., Anal. F. Ullmann, E. Mallet* 3 1694.
- $C_{14}H_{10}O_2$ Benzil, Bild. von Azoniumverb. aus —, Constitut. *ders. F. Kehrmann, C. Natcheff* 2 2425. — Osazon, Bild. aus α - u. β -Benzalphenylhydrazon *J. Thiele, R. H. Pickard* I 1251.
- Methoxy-diphenylketon, Bild., *Eig., Ueberf. in o-Phenyl-methylsalicylsäure G. Heyl* 3 3034.
- Morphol, Constitut. *E. Vongerichten* 3 2925; Bild. von — aus Morphenol-Derivaten *ders.* 3 3199.
- Oxy-2-anthranol-9, Bild., *Eig., Anal., Constitut. — Diacetylverb., Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu β -Acetoxyanthraquinon A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2793.
- Oxyanthranol (von Liebermann u. Simon), Constitut. *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2794.
- o*-Oxy-diphenyl-essigsäurelacton, Darst. aus Mandelsäurenitril *A. Bistrzycki, H. Simonis* 3 2812; Einw. von alkoh. Salzsäure, NH_3 , Aminen *G. Cramer* 3 2813.
- $C_{14}H_{10}O_3$ Acetaldehyd-oxyfluoron, Fluorescenz d. Leg. in conc. Schwefelsäure *R. Möhlau* I 147 Ann.
- Disalicylaldehyd (von Bourquin), Bild aus Methoxy-cumarazin, *Eig., Anal. F. Cebrian* 2 1601.
- p*-Oxyphenylphtalid, Constitut., Methylir., Reduct., Ueberf. in Oxy-2-anthranol-9, Nitrir. *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2790, 2801.
- Phenyl-resoreyl-essigsäurelacton; Bild., *Eig., Anal., kristallogr. Untersuch., Constitut., Einw. von Alkalien u. Brom H. Simonis* 3 2826.
- i* Phenyl-resoreyl-essigsäurelacton, Bild., *Eig., Anal., kristallogr. Untersuch., Constitut., Einw. von Alkalien, Brom H. Simonis* 3 2827.
- $C_{14}H_{10}O_4$ Diphenyl-dicarbonsäure-2,9, Bild aus Diphenyl-dicarbonsäure-2,9-tetrazoniumhydroxyd. *Eig., Ueberf. in Diphenyl-Dimethyl- u. Diäthyl-Ester C. Bülow, U. v. Reden* 3 2576.
- Ditolyl-3,3'-dichinon, Bild. aus Dimethoxy-2',5'-Ditolyl-3,3'-chinon-2,5, *Eig., Anal., Ueberf. in Tetraoxy-2,5,2',5'-ditolyl-3,3' R. Nietski, R. Bernard* 2 1336.
- Resoreyl-phtalid, Constitut. *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2792.
- $C_{14}H_{10}O_6$ Dioxy-3,8-diphenyl-dicarbonsäure-2,9 (Disalicylsäure), Bild. aus Diphenyl-dicarbonsäure-2,9-tetrazonium-

- hydroxyd-3,8, *Eig.*, *Anal.*, Ueberf. in Dioxy-3,8-diphenyl
C. Bülow. U. v. Reden 3 2517.
- $C_{14}H_{10}O_3$ α -Digallussäure, Darst., *Eig.*, *Anal.*, *Mol.-Gew.*, elektr.
 Leitfähigkeit, Titrat., Lichtabsorpt., Verh. gg. Arsensäure,
 Unterscheid. von Tannin *P. Walden* 3 3168.
 Tannin s. Sachregister.
- $C_{14}H_{10}N_1$ β -*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*-)-tolimidazol-Azimid,
 Bild., *Eig.*, *Anal.*, Ueberf. in β -*o*-Oxyphenyl-tolimidazol
St. v. Niementowski 1 317.
 β -*o*-Amino-*p*-tolylbenzimidazol-Azimid, Bild., *Eig.*,
Anal., Pt-Salz, Einw. von Brom. Kuppel. mit β -Naphthol
St. v. Niementowski 1 317, 323.
- $C_{14}H_{11}N$ α -Phenyl-indol, Methylier. *G. Plancher* 2 1495.
 $C_{14}H_{12}O$ Desoxybenzoin, Condensat. mit Flavindulin *F. Sachs* 3 3074.
 Phenyl-*p*-tolyl-*keton*, Ueberf. in *p*-Benzyl-toluol *A. Klages*,
P. Allendorf 1 999.
- $C_{14}H_{12}O_2$ Benzoesäure-benzylester, Bild. aus Nitroso-benzoyl-
 benzylamin, *Eig.*, *Anal.* *H. v. Pechmann* 3 2645.
 Benzoin, Condensat.: mit Phenyläthylendiamin *S. Gabriel*,
G. Eschenbach 2 1581; mit Gallussäure *C. Gräbe* 3 2975.
 p -Benzyl-oxy-benzaldehyd. — Oxim, Bild., *Eig.*, *Anal.*,
 Ueberf. in *p*-Cyanphenol-benzyläther *K. Auwers, A. J. Walker*
 3 3042.
 Benzylsalicylaldehyd, *Eig.* — Oxim, Bild., *Eig.*, *Anal.*,
 Ueberf. in Benzyl-*o*-Cyanphenyl-Äther *K. Auwers, A. J.*
Walker 3 3041.
 m' -Methyl-*o*-oxy-benzophenon. — Oxim, Bild., *Eig.*,
Anal., Verh. gg. wasserentzieh. Mittel u. bei d. Destillat.
K. Auwers, H. Czerny 3 2692.
 p -Tolyl-*o*-oxyphenyl-*keton*, Bild., *Eig.*, *F. Ullmann*,
E. Mallet 2 1694.
- $C_{14}H_{12}O_3$ *o*-Oxydiphenyllessigsäure, Bild., *Eig.*, *Anal.* d. Äethyl-
 esters, Amids, Methylamids, Anilids *G. Cramer* 3 2813.
 p -Oxy-diphenyllessigsäure, Bild. aus Mandelsäurenitril
A. Bistrzycki, H. Simonis 3 2812; *G. Cramer* 3 2813.
 Oxy-4'-diphenylmethan-carbonsäure-2, Bild., *Eig.*,
Anal., Ag-Salz, Ueberf. in 2-Oxy-9-anthranol *A. Bistrzycki*,
Yssel de Schepfer 3 2792.
- $C_{14}H_{12}O_4$ *o*-Phenyl-methylsalicylsäure, Bild., *Eig.* *G. Heyl* 3 3035.
 Triketo-1,2,3-octohydrophenanthren. — Phenyl-
 hydrazon-2, Bild., *Eig.*, *Anal.* *P. Rabe* 2 1901.
 Phenyl-5-cyklohexandion-1,3-dicarbonensäure-4,6. —
 Diäthylester, Bild. aus Benzalacetessigester u. acidylirt.
 Malonestern, *Eig.*, *Anal.*, Ueberf. in Phenyl-dihydroresorcin
E. Knoevenagel, W. Faber 3 2770, 2772.
- $C_{14}H_{12}N_2$ *o*-Cyan-benzylanilin, Bild., *Eig.*, *Anal.*, Salze, Einw. von
 unterchlorigs. Na, Oxydat. *W. Landsberger* 3 2882.
 Phenyl-anilino-acetonitril, Darst., Condensat. mit Ben-
 zaldehyd, Cuminol u. KCN *W. v. Müller, J. Plöchl* 3 2700.

- C₁₁H₁₂N₄** Diphenyl-dihydro-tetrazin, Bild. aus Thiobenzamid
A. Jungkahn 1 312.
Glyoxal-osotetrazon, Bild., Eig., Anal. H. v. Pechmann,
W. Schmitz 1 295.
- C₁₄H₁₃N** Benzyliden-*o*-toluidin, Ueberf. in Zimmtsäure E. Knoevenagel 3 2603.
Benzyliden-*p*-toluidin, Ueberf. in Zimmtsäure E. Knoevenagel 3 2603.
Dihydro- β -naphthochinaldin, Bild., Eig., Anal. O. Döbner,
O. Kaltwasser 1 694.
Dimethyl-3,7-carbazol, Bild., Smp. F. Ullmann 2 1697.
 α -Phenyl-dihydroindol, Bild., Eig., Einw. von salpetrig.
Säure R. Störmer, K. Dragendorff 2 2540.
N-Phenyl-dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. M. Scholtz
1 414, 421, 628.
- C₁₄H₁₃N₃** *p*-Tolylazimido-*p*-toluol, Smp., Ueberf. in Dimethyl-
3,7-carbazol F. Ullmann 2 1697.
- C₁₄H₁₄O₂** Benzylguajacol, Fluorescenz d. — Br. Pawlewski 1 310;
vgl. auch R. Meyer 1 512.
Diketo-1,3-octohydrophenanthron, Bild., Eig., Anal.,
Mol.-Gew., Salze, Einw. von Diazobenzolchlorid, Ueberf.
in Phenanthron P. Rabe 2 1900.
o,o'-Dimethoxy-diphenyl, Darst., Eig., Anal. P. Jannasch,
E. Kilitz 2 1745.
- C₁₄H₁₄O₄** Tetraoxy-2,5,2',5'-ditolyl-3,3', Bild. aus Ditolyl-3,3'-
dichinon, Eig. R. Nettek, R. Bernard 2 1337.
- C₁₄H₁₄N₂** *m*-Azotoluol, Bild., Eig., Anal. A. Michaelis, K. Petow 1 992.
o-Azotoluol, Bild., Eig., Anal. A. Michaelis, K. Petow 1 992.
m,o-Azotoluol, Bild., Eig., Anal. A. Michaelis, K. Petow 1 993.
o,p-Azotoluol, Bild., Eig., Anal., Reduct. A. Michaelis,
K. Petow 1 989.
p-Azotoluol, Bild., Eig., Anal. A. Michaelis, K. Petow 1 991.
Benzhydryl-formamidin, Bild. aus Dichlormethyl-forma-
midin, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Formylbenzhydrylamin
u. Benzhydrylamin L. Gattermann, K. Schnitzspahn 2 1771.
Benzol-azo-*m*-xylol, Bild., Eig., Anal. A. Michaelis,
K. Petow 1 993.
- C₁₄H₁₄N₄** *o,o*-Diamino-benzalazon, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat
S. Gabriel, E. Leupold 2 2186.
Formazylmethan, Oxydat. E. Wedekind, L. Stauwe 2 1756.
Glyoxal-osazon, Bild. aus Tetramethyldiamino-Glyoxim-
N-phenyläther, Eig., Anal., Oxydat. zu Glyoxalosotetrazon
H. v. Pechmann, W. Schmitz 1 294; Bild. aus *p*-Dioxy-
Glyoxim-*N*-phenyläther, Eig., Anal. H. v. Pechmann, E. Seel
1 299; Bild. aus Glyoxim-*N*-tribrom-1,3,5-phenyläther,
Eig. H. v. Pechmann, W. Schmitz 1 563.
Methotoluosafranin, s. u. C₁₄H₁₆ON₄.

- $C_{14}H_{14}Hg$ *o*-Ditolyl-quecksilber, Einw. von N_2O_3 , N_2O_4 , NO *J. Kunz* 2 1529.
p-Ditolyl-quecksilber, Einw. von N_2O_3 , N_2O_4 , NO *J. Kunz* 2 1528.
- $C_{14}H_{16}O_3$ Cumyliden-acetessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Uebers. in Cumyliden-bis-acetessigester: dch. Piperidin *E. Knoevenagel* 1 731; dch. Diäthylamin *E. Knoevenagel*, *W. Faber* 3 2774.
- $C_{14}H_{16}N_2$ Amino-4-Ditolyl-2',3'-amin, Bild., Eig., Anal., Salze, Acetyl-, Salicyliden-Verb. *E. Bamberger*, *H. Büsdorf*, *H. Sand* 2 1518.
p-Amino-methylbenzylanilin, Einw. von $SOCl_2$ *A. Francke* 2 2182.
symm. Diphenyl-äthylendiamin, Einw.: von α -Bromfett-säurebromiden *C. A. Bischoff* 3 3246; von Formaldehyd *ders.* 3 3255.
 α, α', α' -Tetramethyl- γ -dipyridyl, Bild., Eig., Anal., Salze, Oxydat. *F. Huth* 2 2280.
- $C_{14}H_{18}O_3$ *tert*-Butylxylyl-glyoxylsäure, Bild., Eig. — Methyl-ester, Eig., Nitrier., Uebers. in *tert*-Butylxylyl-Carbonsäure u. -Glykolsäure *A. Baur-Thurgau* 2 1346.
- $C_{14}H_{18}O_3$ Aethyl- γ -Phenoxypropyl-Malonsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Uebers. in α -Aethyl- β -phenoxy-valeriansäure. — Diäthylester, Darst., Eig., Anal., Verseif. *A. Günther* 2 2137.
- $C_{14}H_{19}N$ α -Methylen-*N*-methyl- $\beta\beta$ -diäthyl-indolin, Constitut. *G. Plancher* 2 1490.
N, \beta, \beta-Trimethyl- α -*i*-propyliden-indolin (Pentamethyl-dihydrochinolin?) Constitut., Bild. aus d. Jodmethylat d. β, β -Dimethyl- α -*i*-propyl-indolamins, Eig., Pikrat *G. Plancher* 2 1492, 1499.
- $C_{14}H_{20}O$ Aceto-*tert*-butyl-xylol, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. NH_2 -OH u. Phenylhydrazin, Benzylidenverb., Nitrier., Oxydat. *A. Baur-Thurgau* 2 1346.
- $C_{14}H_{20}O_2$ Phenylpropionsäure-*l*-amylester, Opt. Verh. *L. Tschüggel*, 2 1779.
Tetraäthyl-*p*-benzochinon (?), Bild., Eig. *P. Jannasch*, *A. Bartels* 2 1717.
- $C_{14}H_{20}O_3$ *tert*-Butylxylyl-glykolsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Baur-Thurgau* 2 1347.
pp-Jononcarbonsäure (Citralidenacetessigsäure) — Aethylester, Bild., Verh. *F. Tiemann* 1 866.
- $C_{14}H_{20}Br_2$ Tetraäthyl-*p*-dibrom-benzol, Bild., Eig. *P. Jannasch*, *A. Bartels* 2 1716.
- $C_{14}H_{22}O_2$ Acetophenon-dipropylacetal, Darst. *L. Claisen* 1 1012.
Caminol-diäthylacetal, Bild., Eig., Anal. *L. Claisen* 1 1015.
Dimethyl-1,1-Diketo-3,3'-di-hexahydrophenyl, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Constitut., Hydrazon *C. Harries*, *F. Kaiser* 2 1806.

- $C_{11}H_{23}N$ *o*-Amino-*n*-octylbenzol, Bild., Eig., Umwandl. in *o*-Octylphenyl-azo-*o*-*p*-Naphthol *P. Lipinski* 1 939.
- $C_{14}H_{24}O_3$ *l*-Borneol-*n*-butyrat, $[\alpha]_D$, $[M]_D$, D^{20} , K_{p15} *L. Tschugaeff* 2 1775.
Rhodinol-butyrat, Bild., Eig. *E. Erdmann* 1 356.
Rhodinol-*l*-butyrat, Bild., Eig. *E. Erdmann* 1 356.
- $C_{11}H_{21}N_3$ Tetraäthyl-*p*-diamino-benzol, Bild., Eig., Anal. *P. Jannasch, A. Bartels* 2 1717.
- $C_{11}H_{20}O_2$ Menthol-*n*-butyrat, Bild., $[\alpha]_D$, $[M]_D$, d^{20} , K_{p15} *L. Tschugaeff* 1 364.
- $C_{11}H_{18}O_3$ Myristinsäure, Vork. im Weichfett d. Wollfettes *L. Darmstädter, J. Lifschütz* 1 97.
- 14 III
- $C_{11}H_9N_4Br_3$ Tribrom-*β*-*o*-Amino-*p*-tolylbenzimidazol-azimid-dibromid, Bild., Eig., Anal., Einw. von NH_3 *St. v. Niementowski* 1 321.
- $C_{11}H_9O_3Br_2$ Phenyl-bromresorcyll-brom-essigsäurelacton, Bild., Eig., Anal. *H. Simonis* 3 2828.
- $C_{11}H_9O_4N_6$ Disdiazimid-3,8-diphenyl-dicarbonensäure-2,9, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, U. v. Reden* 3 2578.
- $C_{11}H_9O_7N_2$ Dinitro-3,5(?)*-oxy*-4-phenyl-phtalid, Bild., Eig., Anal. *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2801.
- $C_{11}H_9O_8N_2$ γ -Dipyridyl- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetracarbonensäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in γ -Dipyridyl *F. Huth* 2 2282.
- $C_{11}H_9N_4Br_2$ Dibrom-*β*-*o*-Amino-*p*-tolylbenzimidazol-azimid, Bild., Eig., Anal. *St. v. Niementowski* 1 321.
- $C_{11}H_9O_3N$ *N*-Phenyl-phtalimid (Phtalanil), Bild. bei d. Einw. von Phtalsäureanhydrid auf *m*-Oxy-diphenylamin, Eig. *A. Piutti, R. Piccoli* 2 1333; Bild. aus *o*-Cyanbenzylanilin, Eig., Anal. *W. Landsberger* 3 2884.
- $C_{11}H_9O_2Br$ *o*-Oxydiphenyl-brom-essigsäurelacton, Einw. von NH_3 *G. Cramer* 3 2815.
- $C_{11}H_9O_3N$ Benzoyl-Carbonyl-*o*-aminophenol, Bild., Eig., Anal. *J. H. Ransom* 1 1065.
- $C_{11}H_9O_3Br$ Phenyl-bromresorcyll-essigsäurelacton, Bild., Eig., Anal. *H. Simonis* 3 2828.
i-Phenyl-bromresorcyll-essigsäurelacton, Bild., Eig. *H. Simonis* 3 2828.
- $C_{11}H_9O_4N$ *p*(?)-Nitrobenzil, Condensat mit *o*-Amino-diphenylamin *F. Kehrmann, C. Natcheff* 2 2426.
- $C_{11}H_9O_5N$ Nitro-3(?)*-oxy*-4-phenyl-phtalid, Reduct. *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2801.
- $C_{11}H_{10}ON_2$ Dibenzenzylazoxim, Bild. bei d. Einw. von Chlorfumar-säureester auf Benzenzylamidoxim, Eig., Anal. *C. Wolf* 2 2111.
- $C_{11}H_{10}O_4S_2$ Dithiosalicylsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Chlorid, Ester, Amid *R. List, M. Stein* 2 1669.

- C₁₄H₁₀O₅N₂** *m*-Nitrobenzyliden-amino-5-salicylsäure, Bild., Eig., Vergl. mit *m*-Nitrobenzol-azo-salicylsäure *R. Möhlau* 2 2260.
o-Nitrobenzyliden-amino-5-salicylsäure, Bild., Eig., Anal., Vergl. mit *o*-Nitrobenzol-azo-salicylsäure *R. Möhlau* 2 2260.
p-Nitrobenzyliden-amino-5-salicylsäure, Bild., Eig., Anal., Vergl. mit *p*-Nitrobenzol-azo-salicylsäure *R. Möhlau* 2 2260.
- C₁₄H₁₀O₆N₄** Diphenyldicarbonsäure-2,9-tetrazoniumhydroxyd-3,8, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Diphenyl-dicarbonsäure-2,9, Dioxy-3,8-diphenyl-dicarbonsäure-2,9, Disdiazimid-3,8-diphenyl-dicarbonsäure-2,9, Kuppel. mit Phenol, Acetessigester, Malonester, Ueberf. in Dihydrazino-3,8-diphenyl-dicarbonsäure-2,9. — Chlorid, Eig. *C. Bülow, U. v. Reden* 3 2576.
- C₁₄H₁₁ON** Benzyl-*o*-Cyanphenyl-Aether, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, A. J. Walker* 3 3040.
Benzyl-*p*-Cyanphenyl-Aether, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, A. J. Walker* 3 3041.
p-Methyl-*p*-phenyl-benzoxazol (Benzoyl-amino-3-*p*-kresol), Bild., aus d. Oxim d. *m*'-Methyl-*o*-oxybenzophenons u. d. Benzoylverb. d. Amino-3-*p*-kresols, Eig., Anal., Spalt. *K. Auwers, H. Czerny* 3 2695.
- C₁₄H₁₁O₂N** *o*-Oxydiphenyl-amino-essigsäurelacton. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *G. Cramer* 3 2317.
Phenyl-oxy-cumarazin, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Äthyläther, Spalt. *F. Cebrian* 2 1603.
Piperonal-anilin, Einw. von Malonsäure, Ueberf. in Piperonylacrylsäure *E. Knoevenagel* 3 2608.
- C₁₄H₁₁O₂N₃** *p*-Tolyl-azimidobenzoësäure, Smp., Ueberf. in Methyl-3-carbazol *F. Ullmann* 2 1697.
- C₁₄H₁₁O₃N** *N*-Äthyl-Phenoxazin-*o*-chinon, Bild., Eig., Anal., Einw. von NaHSO₃, ZnCl₂, Alkalien, Zn-Staub + Essigsäureanhydrid, *o*-Phenylendiamin; Dioxim, Semicarbazol, Phenylhydrazon *E. Diepolder* 1 496.
Amino-3(?)-oxy-4-phenyl-phtalid, Bild., Eig., Anal. *A. Biatrzycki, Yssel de Schepper* 3 2801.
Piperonal-*p*-aminophenol, Bild., Eig., Anal. *M. Rogow* 1 175.
- C₁₄H₁₁O₃N₂** *p*-Nitro-Nitroso-dihydro-*α*-phenylindol, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Salzsäure *R. Stürmer, K. Dragendorff* 2 2541.
- C₁₄H₁₁O₅N** Nitro-2-oxy-5-Ditotyl-3,3'-chinon-2,5, Bild., Eig., Anal., Constitut., Acetylverb. *R. Nietzki, R. Bernard* 2 1336.
- C₁₄H₁₂ON₂** *p*-*o*-Oxy-phenyl-*m*- (resp. -*p*)-tolimidazol, Bild., Eig., Anal. *St. v. Niementowski* 1 317.
- C₁₄H₁₂O₂N₂** Aethosafranol, Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes *G. F. Jaubert* 1 1183.

- m*-Benzyliden-hydraxonbenzoesäure, Einw. von Diazoniumchloriden *E. Wedekind, L. Stauwe* 2 1755.
- Glyoxim-*N*-phenyläther, Derivate *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 293; *H. v. Pechmann, A. Nottl* 1 557.
- N*-*m*-Nitrophenyl-Dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* 1 630.
- N*-*p*-Nitrophenyl-Dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* 1 630.
- Nitroso-benzoylbenzylamin, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Alkohol u. alkoh. KOH *H. v. Pechmann* 3 2644.
- o*-Oxybenzalazin, Bild., Eig., Anal. *H. Cajar* 3 2807.
- p*-Toluol-azo-*m*-benzoesäure, Bild., Eig. *W. Löb* 2 2204.
- C₁₁H₁₂O₂Cl₂** Dichloroacetyl-*α*-naphtholäthyläther, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, F. Johannsen* 1 172.
- C₁₁H₁₂O₃N₂** *m*-Benzylalkohol-azo-*m*-benzoesäure, Bild., Eig. *W. Löb* 2 2204.
- C₁₁H₁₂O₄N₂** Diamino-3,8-diphenyl-dicarbonensäure-2,9 (Benzidino-*o,o'*-dicarbonensäure), Darst., Diazotir., Ueberf. in Benzidin, Disdiazimid-3,8-diphenyl-dicarbonensäure-2,9 *C. Bülow, U. v. Reden* 3 2574, 2582.
- p*-Dioxy-Glyoxim-*N*-phenyläther, Bild., Eig., Anal., Ident. mit d. polymeren Chinonoxim-methyläther von *Bridge, Spalt. H. v. Pechmann, E. Seel* 1 298.
- Di-*p*-oxyphenyl-oxamid, Bild., Eig., Anal., Ident. mit d. Oxalyl-*p*-aminophenol von *Wirthe A. Piutti, R. Piccoli* 1 332.
- C₁₁H₁₂NCl** Benz-*o*-toluidimidchlorid, Bild., Eig., Einw. von NH₂.OH *H. Ley* 1 241.
- N*-*m*-Chlorphenyl-Dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* 1 629.
- N*-*p*-Chlorphenyl-Dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* 1 629.
- C₁₁H₁₂NBr** *N*-*m*-Bromphenyl-Dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* 1 629.
- N*-*p*-Bromphenyl-Dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* 1 629.
- C₁₁H₁₃ON** Anisyliden-anilin, Ueberf. in *p*-Methoxy-zimmtsäure *E. Knoevenagel* 3 2606.
- Benzal-*p*-anisidin, Bild., Eig., Anal., Addit. von HCN, Verh. gg. alkoh. KCN, Condensat. mit Benzaldehyd u. KCN. *W. v. Miller, J. Flücht* 3 2706.
- Formyl-benzhydrilamin, Bild. aus Benzhydril-formamidin, Eig., Ueberf. in Benzhydrilamin *L. Gattermann, K. Schnitzspahn* 2 1772.
- p*-Tolyl-*o*-Aminophenyl-Keton, Ueberf. in Methyl-3-fluorenon *F. Ullmann, E. Mallet* 2 1694.
- C₁₁H₁₃ON₃** Aethosafraninon, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *G. F. Jaubert* 1 1186.

- C₁₄H₁₃O₃N** Phenyl-anilinoessigsäure, Bild. aus d. Benzalverb. d. Amids u. d. α -Amino- α -oxy- β -phenyl- β -anilinopropionsäure *W. v. Miller, J. Plöchl* 3 2702. — Amid, Bild. isomerer Benzal- u. Cuminal-Verb. d. —, Eig., Anal., Umwandl. ders. *dis.* 3 2700.
- C₁₄H₁₃O₃N₇** *p*-Nitro-guanazylbenzol, Ueberf. in II-Phenyl-*p*-nitrophenyl-tetrazol *E. Wedekind* 1 478.
- C₁₄H₁₃O₃Br** Bromacetyl- α -naphthol-äthyläther, Bild., Eig., Anal. *F. Kunczell, W. Scheven* 1 174.
- C₁₄H₁₃O₃N** *o*-Dioxy-*N*-äthylphenoxazin. — Diacetylverb., Bild., Eig., Anal. *E. Diepolder* 1 497.
- Dioxy-3,4-Benzyliden-*p*-anisidin, Bild., Eig., Anal. *M. Rogow* 1 176.
- o*-Oxydiphenyl-amino-essigsäure, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Amid, Einw. von Essigsäureanhydrid *G. Cramer* 3 2815.
- Oxy-4-methoxy-3-Benzyliden-*p*-aminophenol, Bild., Eig., Anal. *M. Rogow* 1 175.
- C₁₄H₁₃O₃N₃** *N*-Äthyl-Phenoxazin-*o*-chinox-Dioxim, Bild., Eig., Anal. *E. Diepolder* 1 498.
- C₁₄H₁₃O₅N** γ -Phenyl-Dihydro- α -picolon- β, β' -dicarbonsäure (α -Phenyl- α' -oxy-Dihydro- α -picolin- β, β' -dicarbonsäure). — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β -Phenyl- α -acetylbuttersäure *E. Knoevenagel, A. Fries* 1 762.
- C₁₄H₁₃O₆N₅** Dimethylamino-3-trinitro-2',4',6'-diphenylamin, Bild., Eig., Ueberf. in *asymm.* Dimethyl-Trinitro-2,4,6-phenosafranin *G. F. Jaubert* 1 1182.
- C₁₄H₁₃N₃Cl₂** *m*-Chlorbenzol-azo-*o*-chlor-*p*-dimethylanilin, Bild., Eig. *R. Stürmer, P. Hoffmann* 2 2531 Anm.
- C₁₄H₁₄ON₂** *o*-Azoxytoluol, Bild. aus Glyoxim-*N*-*o*-tolyläther *H. v. Pechmann, A. Nold* 1 559; Bild. bei d. Einw. von Thionyl-Anilin u. *p*-Toluidin auf *o*-Tolyhydroxylamin, Eig., Anal. *A. Michaelis, K. Petow* 1 990, 991.
- p*-Azoxytoluol, Bild. aus Glyoxim-*N*-*p*-tolyläther. Smp., Anal. *H. v. Pechmann, A. Nold* 1 559.
- Benzenyl-*o*-toluidoxim. Bild. aus Benz-*o*-toluidimidchlorid, Eig. *H. Ley* 1 241.
- Benzol-azo-phenetol, Reduct. u. Semidinumlager. *P. Jacobsen, A. Turnbull* 1 895.
- C₁₄H₁₄ON₄** Methyl-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes *E. Wedekind, L. Stauwe* 2 1756.
- C₁₄H₁₄ON₆** *o*-Oxy-guanazylbenzol, Darst., Eig., Anal. *E. Wedekind* 2 2354.
- C₁₄H₁₄O₃N₂** β -Dibenzyl-*i*-nitramin, Spectrochem. Verh., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1472.
- α -Dibenzyl-nitroso-hydroxylamin, Spectrochem. Verh., Constitut. *J. W. Brühl* 2 1472.
- Nitroso-4-Ditoly-2',3'-hydroxylamin, Bild., Eig.,

- Anal., Benzoylverb., Reduct. *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1517.
- p*-Phenol-azo-*m*-phenetol, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Hydrat, Benzolsulfonat *J. T. Hewitt, T. Moore, A. Pitt* 2 2118.
- p*-Phenol-azo-*o*-phenetol, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Benzoat, Benzolsulfonat *J. T. Hewitt, T. Moore, A. Pitt* 2 2117.
- Phenol-azo-*p*-phenetol, Eig., Anal., Chlorhydrat, Hydrat, Acetat, Benzoat, Benzolsulfonat *J. T. Hewitt, T. Moore, A. Pitt* 2 2119.
- $C_{14}H_{14}O_2N_4$ Diamino-Glyoxim-*N*-phenyläther, Bild., Eig., Anal., *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 295.
- symm.* Diphenyl-dinitroso-äthylendiamin, Bild., Eig., Anal., Reduct. *C. A. Bischoff* 3 3256.
- $C_{14}H_{14}O_4N_4$ Dihydrazzino-3,8-diphenyl-dicarbonssäure, Darst., Eig., Anal., Verb. mit Aceton, *symm.* Dibenzoyl- u. Diacetyl-Derivat. — Diäthylester, Verb. mit Mesoxalsäure-ester *C. Bülow, U. v. Reden* 3 2580.
- $C_{14}H_{15}ON_3$ Benzol-azo-6-oxy-1-dimethylamino-3-benzol, Kuppel. mit diazotirt.: Anilin, *o*- u. *p*-Toluidin, *m*-Xylidin, *C. Bülow, H. Wolff* 1 490; α - u. β -Naphthylamin *dis.* 3 2777.
- $C_{14}H_{15}O_3J$ Di-*o*-anisyl-jodoniumhydroxyd, Bild., Eig. d. Chlorids u. Jodids *P. Jannasch, W. Hinterskirch* 2 1714.
- $C_{14}H_{15}ON_4$ Methyl-2-diamino-3,6-*N*-Methyl-phenazoniumhydroxyd (Methotolusafranin), Bild., Eig. *G. F. Jaubert* 1 1179.
- $C_{14}H_{16}O_2N_3$ *N*-Phtaliminomethyl-piperidin, Bild., Eig., Anal. *F. Sachs* 3 3233.
- $C_{14}H_{16}O_6N_3$ Verb. $C_{14}H_{16}O_6N_3$, Bild. aus d. Verb. $C_{16}H_{24}O_8N_3$, Eig., Anal. *W. Traube* 1 193.
- $C_{14}H_{16}O_7N_3$ *tert.* Butyl-dinitro-xyllylglyoxylsäure, Bild., Eig. *A. Baur-Thurgau* 2 1348. — Methylester, Bild., Eig., Anal. *ders.* 2 1346.
- $C_{14}H_{18}O_5N_2$ *tert.* Butyl-aceto-dinitro-xylol, Bild., Eig., Anal., Verb. gg. $NH_2.OH$ u. Phenylhydrazin, Benzyliden- u. Trichloräthyliden-Verb. *A. Baur-Thurgau* 2 1346.
- $C_{14}H_{20}O_4N_3$ Tetraäthyl-*p*-dinitro-benzol, Bild., Eig., Anal. *P. Jannasch, A. Bartels* 2 1717.
- $C_{14}H_{21}ON$ $\beta\beta$ -Dimethyl- α -*i*-propyl-indolenin-methylhydroxyd. — Jodid (Pentamethyl-dihydrochinolin-Jodhydrat), Bild., Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in N,β,β -Trimethyl- α -*i*-propyliden-indolin *G. Plancher* 2 1499.
- $C_{14}H_{21}O_4N$ Methylauhalonin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz d. Chlorids *A. Heffter* 1 1098.
- $C_{14}H_{23}O_5N_5$ Trimethyl-1,3,7-dipropylamino-8-xanthin (Dipropylamino-caffein), Bild., Eig., Anal. *A. Einhorn, E. Baumeister* 1 1140.

$C_{14}H_{20}O_2N_2$ *o*-Xylylen-di-trimethyl-ammoniumhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig. — Chlorid, Pt., Au., HgCl₂-Doppelsalze *A. Partheil, Th. Schumacher* I 593.

14 IV

$C_{14}H_9O_2N_2Br_3$ Glyoxim-*N*-Tribrom-1,3,5-phenyläther, Bild., Eig., Anal., Spalt. mit Phenylhydrazin *H. v. Pechmann, W. Schmitt* I 568.

$C_{14}H_{10}O_2N_2S_2$ Verb. $C_{14}H_{10}O_2N_2S_2$, Bild. aus Dinitrodibenzylsulfosäure, Eig., Anal. d. Na-Salzes, Constitut. *C. Ris, C. Simon* I 355; vgl. dageg. *A. G. Green, A. R. Wahl* I 1079.

$C_{14}H_{10}O_10N_2S_7$ Dinitro-stilbendisulfosäure, Z. Existenz d. — *C. Ris, C. Simon* I 355; Bild. d. freien Säure u. d. sauren Na-Salzes, Eig., Anal., Reduct. d. Dinatrium-Salzes mit Zn-Staub *A. G. Green, A. R. Wahl* I 1079.

$C_{14}H_{11}O_3N_2Br$ Salicylsäure-azo-4-brom-3-toluol, Bild., Eig., Anal., Salze, Methyl- u. Aethyl-Ester, Einw. von α -Naphtylamin *J. T. Hewitt, H. E. Stevenson* 2 1784, 1785.

$C_{14}H_{12}O_4N_2S$ *o*-Diazobenzoë-*p*-toluolsulfinsäure, Schmelzp. *A. Hantzsch* I 638 Anm.

$C_{14}H_{12}O_{10}N_2S_7$ Dinitro-dibenzyl-disulfosäure, Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes *C. Ris, C. Simon* I 354; Bild. d. freien Säure u. d. sauren Na-Salzes, Eig., Anal. *A. G. Green, A. R. Wahl* I 1078.

$C_{14}H_{14}ON_2S$ *p*-Thionylamino-methylbenzylanilin, Bild., Eig., Anal. *A. Francke* 2 2182.

$C_{14}H_{14}O_5NP$ Verb. $C_{14}H_{14}O_5NP$ (Saurer Phosphorsäureester da. Oxy-4-toluylsäureanilids-3?), Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, H. Czerny* 3 2698.

$C_{14}H_{15}O_3SP$ Di-*p*-kresoxyl-sulfophosphorsäure, Bild., Eig., Anal. d. Chlorids, Amids, Anilids *W. Autenrieth, O. Hildebrand* I 1107.

$C_{14}H_{21}ONBr$ Triäthyl- ω -Bromxylyl-Ammoniumhydroxyd. — Bromid, Bild. — Chlorid, Au-Salz *A. Partheil, Th. Schumacher* I 593.

14 V

$C_{14}H_{14}O_2ClSP$ Di-*p*-kresoxyl-sulfophosphorchlorid, Bild., Eig., Anal., Einw. von NH₃ u. Anilin *W. Autenrieth, O. Hildebrand* I 1107.

$C_{14}H_{16}O_2NSP$ Di-*p*-kresoxyl-sulfophosphoramid, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, O. Hildebrand* I 1107.

C₁₅-Gruppe.

$C_{15}H_{21}$ *p-n*-Octyl-toluol (*p*-Methyl-*n*-octyl-benzol), Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Terophtalsäure, Sulfosäure, Nitrir., Acetoverb. *P. Lipinski* I 940.

15 II

$C_{15}H_8O_4$ Tetraoxy-3,3',4,4'- μ -oxyxanthen-dicarbonsäure-1,1'-lacton, Bild., Eig., Anal. d. Tetraacetylverb. *R. Mühlau, L. Kahl* I 269.

- Trioxy-fluorondicarbonsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Reduct. *R. Möhlau, L. Kahl* 1 267.
- $C_{15}H_{10}O_2$ Benzal-cumaron (Friedländer's «Flavon»). Bild., Eig., Unterscheid. von Flavon *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 2 1759.
- i*-Benzalptalid, Bild. aus β -Desoxybenzoincarbonsäure, Eig. *C. Gräbe, F. Trümpy* 1 377.
- Flavon, Darst. aus Acetoxy-2'-benzalacetophenondibromid, Eig., Anal., Spalt., Unterscheid. vom Benzalcumaron (Friedländer's «Flavon») *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 2 1758; Verh. in conc. Schwefelsäure, Fluorescenz *ders.* 3 2953 Anm.
- Morphenol-methyläther, Darst. *E. Vongerichten* 1 54; Ueberf. in Acetylmethylmorpholchinon *ders.* 3 3200.
- $C_{15}H_{10}O_3$ Methyl-4-oxy-2-anthrachinon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2795.
- Oxy-3-flavon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *T. Emilowicz, St. v. Kostanecki* 1 703.
- $C_{15}H_{10}O_4$ Methylmorpholchinon. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Condensat. mit *o*-Toluyldiamin *E. Vongerichten* 1 52; Oxydation *ders.* 3 2924; Bild. aus Morphenolmethyläther *ders.* 3 3200. — Benzoyl-Verb., Bild., Eig. *ders.* 3 3201.
- $C_{15}H_{10}O_5$ Formaurindicarbonsäure, Bild., Eig., Anal. *L. Kahl* 1 148.
- $C_{15}H_{10}O_6$ Methylendigallussäureanhydride, Bild. von 2 versch. Anhydriden $C_{15}H_{10}O_6$ aus 2 isom. Methylendigallussäuren, Eig., Anal. *R. Möhlau, L. Kahl* 1 260, 263.
- Tetraoxy-xanthendicarbonsäuren, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Ueberf. in Xanthen *R. Möhlau, L. Kahl* 1 270.
- $C_{15}H_{11}N$ Benzal-benzyleyanid, Condensat. mit Benzyleyanid, Reduct. *M. Henze* 3 3060, 3066.
- $C_{15}H_{12}O$ Benzal-acetophenon, Einw. von NH_3 u. Aminen *J. Tambor, F. Wildt* 1 349.
- Flavon, Definit., Constitut., Derivate *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 711.
- $C_{15}H_{12}O_2$ Aethoxy-diphenylketon, Bild., Eig., Ueberf. in *o*-Phenyl-äthoxysalicylsäure *G. Heyl* 3 3034.
- Furfuralacrolein-Acetophenon, Bild., Eig., Anal., Semicarbazid *H. Röhmer* 1 283.
- Methylmorphol. — Acetylverb., Oxydat. zu Methyl-acetyl-morpholchinon *E. Vongerichten* 1 52.
- Methyl-4-oxy-2-anthranol-9, Bild., Eig., Anal. — Diacetylverb., Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Methyl-4-acetoxy-2-anthrachinon *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2795.

- Oxy-2-benzalacetophenon, Bild., Eig., Anal. *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 715; Darst. d. Acetylverb. u. d. Bromadditionsprod. ders. *dies.* 2 1758.
- Phenyl-*m*-kresyl-essigsäurelacton, Einw. von NH_3 *G. Cramer* 3 2820.
- Phenyl-*p*-kresyl-essigsäurelacton, Einw. von NH_3 *G. Cramer* 3 2817.
- $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3$ Benzal-Resacetophenon. — Aethyläther, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. u. Dibromid ders., Ueberf. d. letzt. in Aethoxy-3-flavon *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 698.
- β -Desoxybenzoïncarbonsäure, Darst. aus Homophthal-säureanhydrid, Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Benzalphtalid *C. Graebe, F. Trümpy* 1 376.
- Formaldehyd-oxytolufluoron, Fluorescenz d. Lsg. in conc. Schwefelsäure *R. Mühlau* 1 147 Ann.
- Furfuralacroleïn-phenyl-essigsäure, Bild., Eig., Anal. *H. Röhrer* 1 285.
- m*-Kresylphtalid, Constitut., Reduct. *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2792, 2794.
- p*-Methoxyphenylphtalid, Bild., Eig., Anal. *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2791.
- Phenyl-*p*-kresyl-oxy-essigsäurelacton, Bild., Eig., Anal. d. Aethyläthers *G. Cramer* 3 2819.
- Phenyl-*o*-cyl-essigsäurelacton, Bild., Eig., Anal., Einw. von Brom *H. Simonis* 3 2829.
- i*-Phenyl-*o*-cyl-essigsäurelacton, Bild., Eig., Anal. *H. Simonis* 3 2829.
- $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ *o*-cyl-phtalid, Constitut. *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2792.
- $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ Methylen-disalicylsäure, Darst., Eig., Anal., Oxydat. zu Formaurindicarbonsäure *L. Kahl* 1 143.
- $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$ Methylendigallussäuren, Darst., Eig. u. Anal. von 4 isomeren —, Umwaudl. ders. in einander, Ueberf. in Anhydride, Verh. bei d. Oxydat. dch. Nitrose, Constitut. u. Bezieh. zu einander *R. Mühlau, L. Kahl* 1 259; Ueberf. d. wl. krystallin. — in Trioxyfluorondicarbonsäure *dies.* 1 267.
- $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$ β -Phenyl- α -amino-chinolin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β -Phenyl- α -carbostyryl *R. Pachorr* 2 1293.
- $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4$ β -*o*-Amino-*p*-tolyl-*m*- (resp. -*p*)-tolimidazol-azimid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Br, Kuppel. mit β -Naphтол *St. v. Niementowski* 1 318, 323.
- $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}$ Cinnamyliden-anilin, Bild., Eig., Einw. von Malonsäure *E. Knoevenagel* 3 2617.
- $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2$ *p*-Aethoxy-benzophenon, Eig., Ueberf. in *p*-Aethoxy-diphenylmethan *A. Klages, P. Allendorf* 1 1001.
- Oxy-2-benzylacetophenon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 718.

- C₁₅H₁₁O₂** Methyl-2'-oxy-4'-diphenylmethan-carbonsäure-2, Bild., Eig., Anal., Ba-Satz, Ueberf. in Methyl-4-oxy-2-anthranol-9 *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2794.
o-Phenyl-äthylsalicylsäure, Bild., Eig. *G. Heyl* 3 3035.
 Phenyl-*m*-kresyl-essigsäure. — Amid, Bild., Eig., Anal. *G. Cramer* 3 2820.
 Phenyl-*p*-kresyl-essigsäure. — Amid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-*p*-kresyl-essigsäurelacton *G. Cramer* 3 2817.
- C₁₅H₁₄O₄** Diketo-1,3-octohydrophenanthren-carbonsäure-4. — Aethylester, Bild., Eig., Verseif., Ueberf. in Diketo-1,3-octohydrophenanthren *P. Rabe* 2 1900.
- C₁₅H₁₁N₃** Phenyl-toluido-acetonitril, Condensat. mit Zimmtaldehyd *W. v. Miller, J. Pflüch* 3 2718.
- C₁₅H₁₅N** *N*-Benzyl-dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* 1 417, 424.
N-m-Tolyl-dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* 1 415, 422.
N-p-Tolyl-dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* 1 415, 422.
- C₁₅H₁₅N₃** Aethotoluaposafranin s. u. C₁₅H₁₇ON₃.
- C₁₅H₁₆O** *p*-Aethoxy-diphenylmethan, Darst., Eig., Anal. *A. Klages, P. Allendorf* 1 1002.
- C₁₅H₁₆O₂** Benzal-bis-acetessigsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. d. Enol- u. Keto-Form *R. Schiff* 1 608; Darst. bei gewöhnl. Temp. *E. Knoevenagel* 1 730 Anm.; Bild. aus *β*-Piperinocrotonsäureester u. Acetessigester *ders.* 1 747; Bild. aus Benzalacetessigester u. Diäthylamin *E. Knoevenagel, W. Faber* 3 2773.
 Pikrotoxinin, Bild. aus Pikrotoxin, Vereinig. mit Pikrotoxin, Eig., Anal., physiolog. Wirk., Einw. von Halogenen u. Essigsäureanhydrid. — Diacetylprod., Bild., Eig., Anal., Ident. mit d. Verb. C₁₉H₂₀O₈ (aus Pikrotoxin) von Paterno u. Oglialoro, Verh. gg. Brom *R. J. Meyer, P. Brugler* 3 2960, 2964.
- C₁₅H₁₆N₂** Benzol-azo-*ps*-cumol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, K. Petow* 1 994.
o-Benzylidenamino-dimethylanilin, Bild. aus d. Additionsprod. von *p*-Dimethylamino-phenylthionaminsäure u. Benzaldehyd, Eig. *A. Francke* 2 2181; Darst. nach Calm, Eig. *R. Mühlau* 2 2252.
p-Dimethylaminobenzyliden-anilin, Bild., Eig. *R. Mühlau* 2 2252.
N-Diphenyl-tetrahydroglyoxalin, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Spalt., Nitric. *C. A. Büchhoff* 3 3255.
p-Toluol-azo-*m*-xylol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, K. Petow* 1 994.
- C₁₅H₁₆N₄** Aethotoluaposafranin s. u. C₁₅H₁₈ON₄.

- Methyl-glyoxal-Phenylsazon, Bild., Eig., Anal. *G. Pinkus* 1 35.
- $C_{15}H_{17}N$ *p*-Tolhydylamin, Bild. aus *p*-Tolhydyl-formamidin, Eig., Anal., Acetylverb., Einw. von Benzaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd, Phenylsenfö *L. Gattermann, K. Schnitzspahn* 2 1773.
- $C_{15}H_{17}N_2$ *p*-Aminobenzyliden-*p*-aminodimethylanilin, Bild., Eig., Anal. *R. Mühlau* 2 2252.
- $C_{15}H_{15}O_2$ Desmotroposantonin, Darst., Ueberf. in desmotroposantonige Säure *E. Wedekind* 2 1677; Bild., Eig. von *l*—, Ueberf. in *d*-Santonigsäure, Aethyläther, Acetylprod. *A. Andreocci, P. Bertolo* 3 3131; Bild., Eig. von *r*—, Ueberf. in *r*-Santonigsäure, Aethyl- u. Acetyl-Derivat *dies.* 3 3132.
- Santonin, Umwandl. in Desmotroposantonin, Einw. von Benzoldiazoniumchlorid *E. Wedekind* 2 1677, 1682; Einfl. d. Säuren auf d. opt. Drehungsvermögen, Ueberf. in *l*-Desmotroposantonin *A. Andreocci, P. Bertolo* 3 3131.
- $C_{15}H_{15}O_2$ Pikrotin, Bild. aus Pikrotoxin. Vereinig. mit Pikrotoxinin, physiolog. Verh., Mol.-Gew., Mono- u. Di-Benzoyl- u. Acetyl-Verbb., Anhydroderivat d. letzt., Verh. gg. Säuren, Alkalien, Oxydationsmittel: Nitrit. *R. J. Meyer, P. Brugler* 3 2960, 2970.
- $C_{15}H_{15}N_2$ *synm.* Di-*p*-tolyl-methylendiamin (Methylen-di-*p*-toluidin), Einw. von Formaldehyd *C. A. Bischoff* 3 3252.
- $C_{15}H_{20}O_3$ Desmotroposantonige Säure, Darst., Ueberf. in Dimethyl-1,4-naphthol-2 *E. Wedekind* 2 1677.
- Santonigsäure, Bild. von *d*— aus *l*-Desmotroposantonin *A. Andreocci, P. Bertolo* 3 3132; Bild. von *r*— aus *r*-Desmotroposantonin *dies.* 3 3133.
- $C_{15}H_{20}O_3$ Santoninsäure, Einw. von Benzoldiazoniumchlorid *E. Wedekind* 2 1682.
- Santonsäure, Darst., Ueberf. in Disazosantonsäure *E. Wedekind* 2 1680.
- $C_{15}H_{21}N$ α -Methylen-*N, \beta, \beta*-triäthyl-indolin, Constitut. *G. Plancher* 2 1490.
- $C_{17}H_{22}O_3$ Methyl-1-hexyl-3-cyclohexanon-5-dicarbon-säure-2,4. — Diäthylester, Bild., Eig. *E. Knoevenagel* 1 737.
- $C_{15}H_{20}O_2$ *l*-Borneol- α -valerianat, $[\alpha]_D$, $[M]_D$, D_4^{20} , Kp_{15} *L. Tschugaeff* 2 1775.
- Rhodinol-*i*-valerianat, Darst., Eig. *E. Erdmann* 1 357.
- $C_{15}H_{20}O_2$ Menthol-*n*-valerianat, Bild., $[\alpha]_D$, $[M]_D$, D_4^{20} , Kp_{15} *L. Tschugaeff* 1 364.
- 15 III
- $C_{15}H_9O_2Br$ Brom-2-flavon, Bild., Eig., Anal., Spalt. *St. v. Kostanecki, A. Ludwig* 3 2953.
- $C_{15}H_{10}O_3N_2$ Di-phenyl-parabansäure, Bild. aus Di-phenyl-thioparabansäure, Eig. *K. Andreasch* 1 138.

- β -*p*-Nitrophenyl- α -carboätyril, Bild., Eig., Anal. *R. Pechorr* 2 1293.
- $C_{15}H_{10}O_3Br_2$ Phenyl-*o*-croyl-dibrom-essigsäurelacton, Bild., Eig., Anal. *H. Simonis* 3 2830.
- $C_{15}H_{11}ON$ *i*-Benzalphtalimidin, Bild. aus β -Desoxybenzocarbon-säure *C. Graebe, F. Trümpp* 1 377.
- $C_{15}H_{11}O_2N$ β -Phenyl- α -carboätyril, Bild., Eig., Anal. *R. Pechorr* 2 1294. Benzylphtalimid, Verh. gg. alkoh. KOH *S. Gabriel, W. Landsberger* 3 2740.
- α -Methyl- β -naphthocinchoninsäure, Bild. bei d. Döb-ner'schen Citralprobe *O. Döbner* 3 3197; *F. Tiemann* 3 3283, 3325.
- $C_{15}H_{11}O_2N_2$ β -*p*-Nitrophenyl- α -amino-chinolin, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Salze, Ueberf. in β -*p*-Nitrophenyl- α -carboätyril *R. Pechorr* 2 1292.
- α -*p*-Nitrophenyl-*o*-amino-zimmtsäurenitril. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in α -Acetamino- β -*p*-nitrophenyl-chinolin *R. Pechorr* 2 1291.
- $C_{15}H_{11}O_2Br$ Oxy-2'-brom-5'-benzalacetophenon, Bild., Eig., Anal. *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 717. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Dibromid u. Ueberf. dess. in Brom-2-flavon *St. v. Kostanecki, A. Ludwig* 3 2952.
- Phenyl-*m*-kresyl-brom-essigsäurelacton, Bild., Eig., Anal., Einw. von Alkohol *G. Cramer* 3 2820.
- Phenyl-*p*-kresyl-brom-essigsäurelacton, Krystallograph. Untersuch., Einw. von NH_3 , Alkoholen *G. Cramer* 3 2818.
- $C_{15}H_{11}O_2Br_2$ Oxy-2'-brom-5'-benzalacetophenondibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Brom-2-flavon *St. v. Kostanecki, A. Ludwig* 3 2952.
- $C_{15}H_{11}O_2Br$ Phenyl-bromocroyl-essigsäurelacton, Bild., Eig., Anal. *H. Simonis* 3 2829.
- $C_{15}H_{11}N_2Br$ Brom- β -*o*-Amino-*p*-tolyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol-azimid, Bild., Eig., Anal. *St. v. Nientowski* 1 321.
- $C_{15}H_{11}N_2Br_2$ Brom- β -*o*-Amino-*p*-tolyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol-azimid-Tetrabromid, Bild., Eig., Anal. *St. v. Nientowski* 1 321.
- $C_{15}H_{12}ON_1$ Methyl-Cycloformazyl-Keton, Oxydat. *E. Wölkend. L. Stauwe* 2 1749.
- $C_{15}H_{12}O_2N_2$ Diphenyl-hydantoin, Bild. aus Chlorketoanilinoessigester, Eig., Anal. *W. Hentschel* 1 509.
- N*-Phtaliminomethyl-anilin, Bild., Eig., Anal. *F. Sachs* 3 3235.
- $C_{15}H_{12}O_2Br_2$ Oxy-2'-benzalacetophenon-dibromid. — Acetylverb. Bild., Eig., Anal.; Ueberf. in Flavon *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 2 1758.
- $C_{15}H_{12}O_2Br_2$ Benzal-resacetophenon-dibromid. — Acetylverb. d. Aethyläthers, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Aethoxy-3-flavon *T. Emiliewicz, St. v. Kostanecki* 1 698.

- $C_{15}H_{13}O_4N_2$ *o*-Oxybenzyl-*o*-Aldehydophenylkohlenensäure-Hydrason. — Aethylester, Bild., Fig., Anal. *H. Cajar* 3 2808.
- $C_{15}H_{13}O_2N$ *N-m*-Carboxyphenyl-Dihydro-*i*-indol, Bild., Fig., Anal., Salze *M. Scholtz* 1 631.
- Phenyl-*p*-kresyl-amino-essigsäurelacton. — Acetylverb., Bild., Fig., Anal. *G. Cramer* 3 2819.
- $C_{15}H_{13}O_2N_2$ Phtaliminomethyl-phenylhydrazin, Bild., Fig., Anal. *F. Sachs* 3 3235.
- $C_{15}H_{13}O_2Br$ Oxy-2-brom-5-benzyl-Acetophenon, Bild., Fig., Anal., Acetylverb. *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 719.
- $C_{15}H_{13}O_2N$ Benzylphtalaminsäure, Bild., Fig., Anal., Ag-Salz *S. Gabriel, W. Lundsberger* 3 2740.
- Piperonal-*p*-anisidin, Bild., Fig., Anal. *M. Rogow* 1 175.
- $C_{15}H_{13}O_2N_2$ Di-*o*-nitrobenzyl-nitromethan, Bild., Fig., Anal. *Th. Posner* 1 657.
- $C_{15}H_{13}O_2N_5$ Verb. $C_{15}H_{13}O_2N_5$ (Azammoniumverb. aus *N*-Methyl-amino-2-trinitro-4,2',4'-diphenylamin u. Essigsäureanhydrid), Bild., Fig., Anal., Constitut. *R. Nietski, R. Raillard* 2 1464.
- $C_{15}H_{14}ON_2$ Apoäthotolusafranon, Bild., Fig., Anal. *G. F. Jaubert* 1 1188.
- Benzalverb. d. Anilino-acetamids, Bild., Fig., Anal., Umwandl. *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2709.
- Phenyl-*p*-anisido-acetonitril, Bild., Fig., Anal., Verseif., Condensat mit Benzaldehyd u. KCN *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2706.
- $C_{15}H_{11}O_2N_2$ Anilino-malonanilsäure, Bild. aus Dioxyweinsäure, Fig., Anal., Salze, Ueberf. in Anilino-essigsäureanilid *A. Reiser* 1 385.
- Carbanil-anilinoessigsäure. — Aethylester, Bild., Umwandl. in Diphenyl-hydantoïn *W. Hentschel* 1 509.
- $C_{15}H_{11}ON$ *N-p*-Anisidyl-dihydro-*i*-indol, Bild., Fig., Anal. *M. Scholtz* 1 416, 423.
- $C_{15}H_{11}ON_2$ α -Amino- α -oxy- β -phenyl- β -anilino-propionitril, Bild., Fig., Anal., Verseif. d. Benzal- u. Cuminal-Verb. *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2701.
- $C_{15}H_{11}O_2N$ Benzylanilino-essigsäure, Bild., Fig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2675.
- α -Diphenylaminopropionsäure. — Aethylester, Bild., Fig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2679.
- o*-Oxydiphenyllessigsäure-methylamid, Bild., Fig., Anal. *G. Cramer* 3 2814.
- $C_{15}H_{11}O_2N_2$ *p*-Dimethylanilin-azo-*m*-benzoësäure, Bild., Fig. *W. Löb* 2 2205.
- $C_{15}H_{11}O_3N$ Oxy-4-methoxy-3-Benzyliden-*p*-anisidin, Bild., Fig., Anal. *M. Rogow* 1 176.
- Phenyl-*p*-anisido-essigsäure, Bild., Fig., Anal., Amid, Nitril *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2706. — Amid, Bild., Fig., Anal., Verseif., Benzalverb. *dis.* 3 2706.

- Phenyl-*p*-kresyl-amino-essigsäure, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Amid *G. Cramer* 3 2818.
- $C_{15}H_{15}O_3N_3$ *p*- α -Oxypropionylamino-azoxybenzol (?), Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2831.
- $C_{15}H_{15}O_4N$ Phenyl-dihydrolutidindicarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *E. Knoevenagel* 1 742.
- $C_{15}H_{15}O_4Cl$ Chlor-pikrotoxinin, Bild., Eig., Anal. *R. J. Meyer, P. Brugger* 3 2966.
- $C_{15}H_{15}O_4Br$ Brom-pikrotoxinin, Bild., Eig., Einw. von Alkali *R. J. Meyer, P. Brugger* 3 2966.
- $C_{15}H_{15}O_4J$ Jod-pikrotoxinin, Bild., Eig., Anal. *R. J. Meyer, P. Brugger* 3 2967.
- $C_{15}H_{15}O_4N$ Anhydronitropikrotin, Bild., Eig., Anal. *R. J. Meyer, P. Brugger* 3 2974.
- $C_{15}H_{16}ON_2$ Benzol-azo-*m*-kresetol, Reduct. u. Semidinumlager. *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 895.
- $C_{15}H_{16}ON_1$ Glycerosazon, Bild. aus Glycerinaldehyd-acetal, Eig., Anal. *A. Wohl* 2 1800.
- $C_{15}H_{16}O_2N_2$ Formhydroxamoxim-dibenzyläther, Bild., Eig., Anal. *G. Schröter* 2 2192.
- $C_{15}H_{16}O_3N_2$ α -Amino- α -oxy- β -phenyl- β -anilino-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Spalt. d. Benzal- u. Camical-V. rb. *W. v. Miller, J. Plücht* 3 2700.
- $C_{15}H_{17}ON_3$ Methyl-2-amino-3-*N*-Äthyl-phenazoniumhydroxyd (Aethotolusafrasin). — Chlorid, Bild., Eig., Anal. *G. F. Jaubert* 1 1180, 1187.
- o*-Toluol-azo-6-oxy-1-dimethylamino-3-benzol, Bild., Eig., Anal., Kuppel. mit diazotirt. Anilin *C. Bülow, H. Wolfs* 1 491; α - u. β -Naphthylamin *dis.* 3 2779.
- p*-Toluol-azo-6-oxy-1-dimethylamino-3-benzol, Bild., Eig., Anal., Kuppel. mit diazotirt.: Anilin *C. Bülow, H. Wolfs* 1 493; α - u. β -Naphthylamin *dis.* 3 2730.
- $C_{15}H_{17}O_2N_3$ Trimethyl-1,3,7-benzylamino-9-xanthin (Benzylamino-caffein), Bild., Eig., Anal. *A. Einhorn, E. Baummeister* 1 1141.
- $C_{15}H_{17}O_3P$ Methylphosphinsäure-di-*m*-kresylester, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Kaehne* 1 1052.
- Methylphosphinsäure-di-*p*-kresylester, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Kaehne* 1 1052.
- $C_{15}H_{17}O_4N$ Benzal-tropinsäure, Darst., Eig., Anal., Salze, Dimethylester *R. Willstätter* 2 1589.
- $C_{15}H_{17}O_4Br$ Brom-pikrotoxininsäure, Bild., Eig., Anal., Salze *R. J. Meyer, P. Brugger* 3 2967.
- $C_{15}H_{18}ON_1$ Methyl-2-diamino-3,6-*N*-Äthyl-phenazoniumhydroxyd (Aethotolusafrasin), Bild., Eig., Chlorhydrat, Diazotir. u. Kuppel. mit β -Naphthol. Ueberf. in Aethotolusafrasin *G. F. Jaubert* 1 1180, 1187.

- C₁₅H₂₁NS** Phenyl-Triacetoin-Sulfid, Bild., Eig., Anal. d. Hydrate u. Chlorhydrats *H. Pauly* 3 3150.
- C₁₅H₂₁N₃S** Phenyl-Tropyl-Thioharnstoff, Anal. *R. Willstätter, W. Müller* 3 2664 Anm.
Phenyl-*i*-Tropyl-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *R. Willstätter, W. Müller* 3 2663.
- C₁₅H₂₃O₄N₂** *p*-*n*-Octyl-dinitro-toluol, Bild., Eig., Anal. *P. Lipinski* 1 941.
- C₁₅H₂₃O₃N** *p*-*n*-Octyl-nitro-toluol, Bild., Eig., Anal. *P. Lipinski* 1 941.
- C₁₅H₂₃O₃N** α -Jonon-oximessigsäure, Bild., Eig., Anal. *F. Tiemann* 1 377.
 β -Jonon-oximessigsäure, Bild., Eig., Anal. *F. Tiemann* 1 372.
- C₁₅H₂₃O₃S** *p*-*n*-Octyltoluolsulfosäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen *P. Lipinski* 1 940.
-
- 15 IV**
- C₁₅H₁₀O₂N₂S** Di-phenyl-thioparabansäure, Bild., Eig., Ueberf. in Di-phenyl-parabansäure *R. Andreasch* 1 138.
- C₁₅H₁₂ONBr** α -Brompropionyl-carbazol, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2849.
- C₁₅H₁₄ONBr** α -Brompropionyl-diphenylamid, Bild., Eig., Anal., kristallograph. Untersuch. *C. A. Bischoff* 3 2682.
- C₁₅H₁₄ON₃Br** *p*- α -Brompropionylamino-azobenzol, Bild., Eig., Anal., Einw. von alkoh. KOH *C. A. Bischoff* 3 2851.
- C₁₅H₁₆ON₂Br** α -Brompropionyl-*symm.*-Diphenylhydrazin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3243.
- C₁₅H₁₆ONBr** ω' -Brom- ω^2 -*o*-anisidyl-*o*-xylol, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* 1 416, 423.
 α -Brom-*i*-valeryl- α -naphtalid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3237.
 α -Brom-*i*-valeryl- β -naphtalid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3237.
- C₁₅H₁₆ON₁S** Phenyl-Methylinitosamin-4-tolyl-1-Thioharnstoff-2, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2929.
- C₁₅H₁₆O₂N₂S** *ps*-Cumol-*anti*-diazosulfon, Bild. aus *ps*-Cumol-*syn*-diazocyanid, Eig. *A. Hantsch* 1 639.
- C₁₅H₁₅O₃N₂S** Verb. C₁₅H₁₅O₃N₂S, Bild. aus *p*-Dimethylaminophenylthionaminsäure u. Benzaldehyd, Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in *p*-Benzylidenamins-dimethylanilin *A. Francke* 2 2180.
- C₁₅H₁₈O₃N₁S** Benzol-*p*-sulfosäure-azo-3-amino-6-dimethyl-4-toluidin, Bild., Eig., Anal., Acetat, Ueberf. in Diamino-2,5-dimethyl-4-toluidin *J. Pinnow, A. Matcovich* 2 2514.
Benzol-*p*-sulfosäure-azo-6-amino-8-dimethyl-4-toluidin, Bild., Eig., Anal., Acetat, Ueberf. in Diamino-2,5-dimethyl-4-toluidin *J. Pinnow, A. Matcovich* 2 2522.

C₁₀ - Gruppe.

- C₁₀H₁₄** Benzyl-5-*pa*-cumol-1,2,4 (Phenyl-Trimethyl-1,2,4-phenyl-5-methan), Darst., Eig., Anal. *A. Klages, P. Allendorf* 1 1001.
Benzyl-mesitylen. (Phenyl-Trimethyl-1,3,5-phenyl-methan), Bild. aus Benzoyl-mesitylen, Eig. *A. Klages, P. Allendorf* 1 1001.
p-t-Propyl-diphenylmethan, Darst., Eig., Anal. *A. Klages, P. Allendorf* 1 1000.
- 16 II
- C₁₀H₈O₄** Biphthalyl, Bild. aus Phtalonsäure *C. Graebe, F. Triimpy* 1 371.
C₁₀H₁₀O₄ Benzalptalid-*o*-carbonsäure (od. *o-t*-Cumaryl-benzoesäure?), Bild. aus d. Tetramethyläther C₂₀H₂₀O₄S₂ (aus Dithiodiphtalyl) u. Desoxybenzoin-*o,o'*-dicarbonsäure, Eig., Anal., Constitut., Ag-Salz *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2652.
Desoxybenzoin-*o,o'*-dicarbonsäure-anhydrid, Bild. aus d. Tetramethyläther C₂₀H₂₀O₄S₂ (aus Dithiodiphtalyl) u. aus Desoxybenzoin-*o,o'*-dicarbonsäure, Eig., Anal., Constitut., Ag-Salz *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2652.
- C₁₀H₁₀O₅** Phtalaldehydsäure-anhydrid (Diphtalidäther), Bild. aus Phtalonsäure *C. Graebe, F. Triimpy* 1 371.
- C₁₀H₁₀O₆** Diphtalylsäure, Bld. aus Dithiodiphtalyl, Eig., Anal. *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2650.
- C₁₀H₁₀N₂** *o-a*-Dicyan-stilben, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, G. Eschenbach* 2 1533.
β-Naphthophenazin, Derivate des Amino-5-naphthophenazins *F. Kehrman, F. Zimmerli* 2 2407; Derivate des Amino-8-naphthophenazins *F. Kehrman, M. Matis* 2 2415.
- C₁₀H₁₀S₂** Verb. C₁₀H₁₀S₂. Bild. aus *o*-Cyanbenzylmercaptan (Thiophtalimidin) od. Thiophtalid, Eig., Anal., Constitut., Oxydat. *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2648.
- C₁₀H₁₁N** Naphtocarbazol-1,2, Bild., Eig. *F. Ullmann* 2 1697.
C₁₀H₁₁N₂ Amino-5-naphthophenazin, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Ueberf. in Oxy-5-naphthophenazin *F. Kehrman, F. Zimmerli* 2 2411.
Amino-8-naphthophenazin, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *F. Kehrman, M. Matis* 2 2415.
Phenyl-azimidonaphtalin, Smp., Ueberf. in Naphtocarbazol-1,2 *F. Ullmann* 2 1697.
- C₁₀H₁₂O₂** *β,γ*-Diphenyl-crotonlacton, Bild., aus *β,γ*-Diphenyl-*α*-oxobutyrolacton, *β,γ*-Diphenyl-*β*-oxy-trimethylen-*α*-carbonsäure u. 2 stereoisom. *β,γ*-Diphenyl-*α*-oxy-butyrolactonen, Eig., Anal., Ueberf. in Desyl-essigsäure *E. Erlenmeyer jun., M. Lux* 2 2227, 2230.
- C₁₀H₁₂O₃** *β,γ*-Diphenyl-*α*-oxy-butyrolacton, Darst., Constitut.,

- Na-Salz, Benzoylverb., Verh. bei d. Destillat. *E. Erlenmeyer jun., M. Luz* 2 2222; *Reduct. dies.* 2 2224.
- $C_{16}H_{13}O_4$ Hydrodiphthallactonsäure, Darst. aus Homophthalsäure, Eig., Anal. *C. Graebe, F. Trümpy* 1 376.
- $C_{16}H_{12}O_5$ Desoxybenzoin-*o,o'*-dicarbonsäure, Verh. beim Erhitzen, Ueberf. in d. Dilacton $C_{16}H_{10}O_4$ u. eine isom. Lactonsäure (Benzalphtalid-*o*-carbonsäure od. *o-i*-Camarylbenzoesäure) *S. Gabriel, E. Leupolt* 3 2653.
- $C_{16}H_{12}O_{10}$ Verb. $C_{16}H_{12}O_{10}$ (aus Methylendigallussäure u. verd. Schwefelsäure (Bayer) bezw. Alkohol (Kleoberg), Ident. mit d. Anhydrid $C_{30}H_{12}O_{10}$) *R. Möhlau, L. Kahl* 1 264.
- $C_{16}H_{12}N_2$ Benzol-azo-*a*-naphthalin, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, K. Petow* 1 994.
- Ditindyl, Definit., Derivate *J. Thiele, R. H. Pickard* 1 1253.
- $C_{16}H_{13}N$ Phenyl- β -naphthylamin, Condensat. mit Nitroso-phenyl- α -naphthylamin *O. Fischer, E. Hepp* 2 2486.
- $C_{16}H_{11}O_2$ Methyl-5-oxy-2-benzalacetophenon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 713 Ann.
- $C_{16}H_{11}O_3$ Desyl-essigsäure, Bild. aus β,γ -Diphenyl- α -oxo-butyro-lacton, β,γ -Diphenyl-crotonlacton, β,γ -Diphenyl- β -oxy-trimethylen- α -carbonsäure u. 2 stereoisom. β,γ -Diphenyl- α -oxybutyrolactonen, Eig., Anal. *E. Erlenmeyer jun., M. Luz* 2 2228, 2231.
- β,γ -Diphenyl- α -oxy-butyro-lacton, Bild., Eig., Anal. zweier stereoisom. —, krystallograph. Unters. (Bruhns); Spalt. dch. Alkal., Constitut. *E. Erlenmeyer jun., M. Luz* 2 2225, *E. Erlenmeyer jun.* 2 2236.
- Säure $C_{16}H_{11}O_3$ (β,γ -Diphenyl- β -oxy-trimethylen- α -carbonsäure?), Bild., Eig., Anal., Ag-Salz, Methyl ester, Verh. gg. Br., Constitut., Bezieh. zum β,γ -Diphenyl-croton-lacton u. zur Desyl-essigsäure *E. Erlenmeyer jun., M. Luz* 2 2228, *E. Erlenmeyer jun.* 2 2235.
- $C_{16}H_{11}O_5$ *p*-Oxyphenylmokonin, Constitut., Verh. bei d. Reduct. u. Methylk. *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2792, 2796.
- $C_{16}H_{11}N_4$ Dibenzyl-tetrazin, Bild. aus d. Dihydroverb., Eig., Anal. *A. Junghahn* 1 113.
- $C_{16}H_{10}O$ *p*-Benzoyl-cumol, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in *p-i*-Propyl-diphenylmethan *A. Klages, P. Allendorf* 1 1000.
- Benzoyl-5-*ps*-cumol-1,2,4, Bild., Eig., Ueberf. in Benzoyl-5-*ps*-cumol *A. Klages, P. Allendorf* 1 1001.
- Benzoyl-mesitylen, Eig., Ueberf. in Benzyl-mesitylen *A. Klages, P. Allendorf* 1 1001.
- $C_{16}H_{10}O_4$ Dimethoxy-2',5'-Ditolyl-3,3'-chinon-2,5(?) (Ditolyl-cedriret), Bild., Ueberf. in Dimethyl-3,3'-dioxy-5,5'-diphenyloxyd-1,2 u. Ditolyl-3,3'-dichinon, Oxim, Constitut. *R. Nietski, R. Bernard* 2 1334, 1338. — Oxim, Bild., Eig., Anal., Monoacetylverb., Einw. von Salpetersäure, Constitut. *dies.* 2 1335, 1338.

- β, γ -Diphenyl- α, γ -dioxy-buttersäure, Bild. von 2 stereoisom. —, Anal. von Salzen *E. Erlenmeyer jun., M. Luz* 2 2226.
- $C_{16}H_{16}O_6$ Coerulignon (Cedriret), Reduct. zu Hydrocoerulignon, Einw. von alkoh. HCl u. HBr, Eisessig *C. Liebermann, G. Cybulski* I 616.
Verb. $C_{16}H_{16}O_6$ (aus Pyrogallol u. Acetaldehyd), Bild., Eig., Anal. *L. Kahl* I 146.
- $C_{16}H_{16}N_4$ Dibenzyl-dihydro-tetrazin, Bild. aus Phenyllessigsäure-thi-
amid, Eig., Anal. *A. Junghahn* I 312.
- $C_{16}H_{17}N$ Cuminal-anilin, Bild., Eig., Einw. von Malonsäure *E. Knoevenagel* 3 2615; Einw. von HCN, Verh. gg. Benzaldehyd u. KCN *W. v. Miller, J. Pflücht* 3 2705.
- $C_{16}H_{18}O_6$ *o*-Methylbenzyl-dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats *M. Scholtz* I 1158.
- $C_{16}H_{18}O_6$ Hydrocoerulignon, Darst. u. Bild. aus Coerulignon *C. Liebermann, G. Cybulski* I 616 Anm., 619.
- $C_{16}H_{18}N_2$ *p*-Tolhydriyl-formamidin, Bild., Eig., Ueberf. in *p*-Tolhydriylamin *L. Gattermann, K. Schmittspahn* 2 1773.
p-Toluol-azo-*ps*-cumol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, K. Petow* I 994.
- $C_{16}H_{18}N_4$ Diacetyl-osazon, Bild. aus Acetaldehyd-phenylhydrazon; Eig. *H. v. Pechmann* 2, 2124.
- $C_{16}H_{20}N_2$ *symm.* Dimethyl-diphenyl-äthylendiamin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3256.
symm. Di-*o*-tolyl-äthylendiamin, Einw. von α -Brom-*i*-valeryl-bromid *C. A. Bischoff* 3 3246.
symm. Di-*p*-tolyl-äthylendiamin, Einw. von α -Brom-*i*-valeryl-bromid *C. A. Bischoff* 3 3246.
- $C_{16}H_{24}O$ *tert.*-Butyl-butyryl-xylol, Bild., Eig., Anal., Nitrir. *A. Bour-Thurgau* 2 1349.
Methyl-*p-n*-Octyl-phenyl-Keton, Darst., Eig., Anal., Oxim *P. Lipinski* I 938.
- $C_{16}H_{24}O_8$ Thymolglucuronsäure, Bild. im Organ. d. Kaninchens, Ueberf. in Dichlorthymolglucuronsäure *K. Katayama, S. Hata* 3 2583.
- $C_{16}H_{26}O_8$ Verb. $C_{16}H_{26}O_8$ (Strophanthin (Fraser)), vgl. Sachregister.
- $C_{16}H_{26}O_4$ Di-*n*-propyl-acetylglykol-di-*n*-butyrat (sog. Di-butyryl), Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Butyrolin *A. Basse, H. Klinger* I 1217.
- $C_{16}H_{28}N_2$ ω^1, ω^2 -Bis-diäthylamino-*o*-xylol (*o*-Xylylen-diäthylamin), Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* I 419, 427.
symm. Di-*i*-butyl-*o*-xylylendiamin, Bild., Eig., Anal., Nitrosoverb., Salze, Einw. von Benzolsulfochlorid, *o*-Xylylendiamin *M. Scholtz* 2 1705.
- $C_{16}H_{30}O_2$ Menthol-*n*-capronst., Bild., $[\alpha]_D$, $[M]_D$, D_4^{20} , K_{D15} *L. Techúgaeff* I 364.

16 III

- C₁₆H₁₀O₂S₂** Dithiodiphtalyl, Bild., Eig., Anal., Constitut., Einw. von Alkali, Oxydat., Methylier. *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2649.
- C₁₆H₁₀N₂Cl** Chlor-4-phenonaphthazin, Bild. aus *N*-Aethyl-chlor-4-naphthophenazoniumchlorid u. *N*-Benzyl-*i*-rosindon. Eig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 2 2479.
- C₁₆H₁₀ON₂** Oxy-5-naphthophenazin, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, F. Zimmerli* 2 2412.
- C₁₆H₁₀O₂N₂** *o*-Cyan-benzylphtalimid, Verb. gg. alkoh. Kott *S. Gabriel, W. Landsberger* 3 2738.
Dibenzoyldicyanid, Bild. bei d. Einw. von HCN auf Benzoylchlorid bei Ggw. tert. Amine *L. Claisen* 1 1024.
Indigo, Verb. gg. NH₂.OH *J. Thiele, R. H. Pickard* 1 1252;
Darst. aus Anilinmalonsäureäthylester bezw. Indoxylsäureäthylester *R. Blank* 2 1816. — Oxim, Bild., Eig., Anal., Einw. von Zn-Staub, Ueberf. in Pentacetyl-amino-oxy-diindyl *J. Thiele, R. H. Pickard* 1 1252.
- C₁₆H₁₀O₂N₄** Amino-6-nitro-2-naphthophenazin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, H. Jacob* 3 3094.
Amino-6-nitro-9-naphthophenazin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, H. Jacob* 3 3092.
- C₁₆H₁₀O₄N₂** Verb. C₁₆H₁₀O₄N₂, Bild. aus Trioxy-5,7,8-*N*-phenylaposafranon, Eig., Anal., Constitut. *F. Kehrman, A. Duret* 2 2438.
- C₁₆H₁₀N₂Cl** Amino-5-chlor-6-naphthophenazin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, F. Zimmerli* 2 2407.
- C₁₆H₁₁OBr** Brom-2-benzalindanon, Bild., Eig., Anal. *W. Klobski, St. v. Kostanecki* 1 721.
- C₁₆H₁₁O₂Br** Oxy-2'-brom-2-benzalindanon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *W. Klobski, St. v. Kostanecki* 1 721.
Oxy-3'-brom-2-benzalindanon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *W. Klobski, St. v. Kostanecki* 1 722.
Oxy-4'-brom-2-benzalindanon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *W. Klobski, St. v. Kostanecki* 1 723.
- C₁₆H₁₁O₃N₃** *p*-Nitrobenzol-azo-*α*-naphthol, Eig., Vergl. mit *p*-Nitrobenzyliden-amino-1-naphthol-4 *R. Mühlau* 2 2258.
p-Nitrobenzol-azo-*β*-naphthol, Eig., Vergl. mit *p*-Nitrobenzyliden-amino-1-naphthol-2 *R. Mühlau* 2 2258.
- C₁₆H₁₁O₃Br** Dioxy-3',4'-brom-2-benzalindanon, Bild., Eig., Anal., Diacetylverb., Methyl- u. Methylen-Aether *W. Klobski, St. v. Kostanecki* 1 723.
- C₁₆H₁₂ON₂** Nitroso-phenyl-*α*-naphthylamin, Condensat. mit Alkyl-*β*-naphthylaminen *O. Fischer, E. Hepp* 2 2485.
- C₁₆H₁₂O₂N₂** Amino-3-anilino-4-naphtochinon-1,2. — Acetylverb.-3, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *C*-Methyl-*N*-phenylimidazolo-3,4-naphtochinon-1,2 *F. Kehrman, F. Zimmerli* 2-2410.
Amino-6-anilino-4-naphtochinon-1,2. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, M. Matis* 2 2416.

- $C_{10}H_{12}O_4S_2$ Verb. $C_{10}H_{12}O_4S_2$. — Tetramethyläther, Bild. aus Dithiodiphtalyl, Fig., Anal., Constitut., Reduct. *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2651.
- $C_{10}H_{11}O_5N_3$ *p*-Nitrobenzol-azo-4-methyl-3-*p*-nitrophenyl-1-pyrazolon-5, Bild., Fig., Anal. *C. Bülow* 3 3129.
- $C_{10}H_{12}O_6N_2$ Bis-*o*-aldehydphenylkohlenensäure-hydrazon. — Diäthylester, Bild., Fig., Anal. *H. Cajar* 3 2908.
- $C_{10}H_{11}N_2S$ *o,o'*-Dicyan-benzylsulfid, Bild., Fig., Anal. *S. Gabriel, E. Leupold* 3 2648 Ann.
- $C_{10}H_{15}ON_3$ Amino-oxy-diindyl. — Pentaacetylverb., Bild., Fig., Anal. *J. Thiele, R. H. Pickard* 1 1253.
- $C_{10}H_7OJ$ Phenyl- β -naphthyl-jodoniumhydroxyd, Bild., Fig. — Chlorid, Bild., Fig., Pt-Salz. — Jodid, *C. Willgerodt* 1 920.
- $C_{10}H_{13}O_2N$ Benzylindolcarbonsäure. — Äthylester, Bild., Fig., Anal. *W. Wislicenus, M. Münscheimer* 1 555.
N, α -Diphenyl-diketodihydropyrol, Bild., Fig., Anal. *R. Schiff, L. Gigli* 2 1310.
- $C_{10}H_{13}O_2Br$ Brom-5-oxy-2-benzal-Methyl-*p*-tolyl-keton, Bild., Fig., Anal., Acetylverb. *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 714 Ann.
- $C_{10}H_{13}O_3N_3$ *p*-Nitrobenzol-azo-4-Methyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5, Bild., Fig., Anal., Nitrir. *C. Bülow* 3 3128.
- $C_{10}H_{14}ON_2$ Methyl-3-diphenyl-1,4-pyrazolon-5, Bild., Fig., Anal. *W. Beckh* 3 3164.
- $C_{10}H_{14}O_2N_1$ Glyoxal-benzoylosazon, Bild., Fig., Anal. *G. Pinkus* 1 33.
- $C_{10}H_{11}O_6N_1$ Di-*o*-nitro-*p*-tolyl-oxamid, Bild., Fig., Anal. *A. Reissert, J. Scherk* 1 396.
- $C_{10}H_{13}ON_3$ Benzalverb. d. α -Amino- α -oxy- β -anilino-propionitrils, Bild., Fig., Anal. *W. v. Miller, J. Plöchl* 3 2710.
- $C_{10}H_{15}O_2N$ β -Anilino-Tetrahydro- α -naphthochinon, Bild. aus Amino-4-anilino-3-äthoxy-1-naphthalintetrahydrür-5,6,7,8, Fig., Anal. *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 903.
Methyl-benzyloxy-cumarazin, Bild., Fig., Anal. *F. Cebrian* 2 1399.
Phenyl-äthoxy-cumarazin, Bild., Fig., Anal. *F. Cebrian* 2 1603.
- $C_{10}H_{15}O_3N$ β -Aceto- γ -phenyl-lutidin- β -carbonsäure. — Äthylester, Bild., Fig., Anal. *E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1028.
- $C_{10}H_{15}O_4N$ Anilin-Benzal-Malonsäure. — Diäthylester, Bild. aus Benzalanilin u. Malonester, Fig. *R. Schiff* 1 667.
Benzoyl-*o*-oxyphenyl-urethan, Bild., Fig., Anal., Constitut., Zers. deb. Erhitzen *J. H. Ransom* 1 1058, 1062.
- $C_{10}H_{15}N_3Cl_2$ Verb. $C_{10}H_{15}N_3Cl_2$, Bild. aus d. Verb. $C_{10}H_{16}ON_3Cl$ (aus Phenylhydrazin u. Butylchloralhydrat), Fig., Anal. *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1414.

- C₁₆H₁₆ON₂** Benzalverb. d. α -Anilino-propionsäureamids, Bild., Eig., Anal. *W. v. Miller, J. Plüch* 3 2716.
Benzalverb. d. Phenyl-methylamino-acetamids, Bild., Eig., Anal., Spalt. *W. v. Miller, J. Plüch* 3 2717.
Benzalverb. d. *p*-Toluido-acetamids, Bild., Eig., Anal., Spalt. *W. v. Miller, J. Plüch* 3 2711.
Benzol-azo-*ar*-Tetrahydro- α -naphthol, Darst., Eig., Anal., Reduct., Constitut., Aethylir. *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 897.
- C₁₆H₁₆O₂N₂** Glyoxim-*N*-*o*-tolyläther, Bild., Eig., Anal., Einw. von alkoh. KOH *H. v. Pechmann, A. Nold* 1 559.
Glyoxim-*N*-*p*-tolyläther, Bild. aus *p*-Nitrosotoluol u. Diazomethan, Eig., Anal., Verh. gg. alkohol. KOH *H. v. Pechmann, A. Nold* 1 559.
- C₁₆H₁₆O₃N₂** Benzalverb. d. α -Amino- α -oxy- β -anilino-propionsäure, Bild., Eig., Anal. *W. v. Miller, J. Plüch* 3 2709.
- C₁₆H₁₆O₆Cl₂** Dichlor-hydrocoerulignon, Mol.-Gew. d. Diacetylverb. *C. Liebermann, Essmann* 1 618.
- C₁₆H₁₇ON** *N*-*p*-Phenetyl-Dihydro-*i*-indol, Bild., Eig. *A. Partheil, Th. Schumacher* 1 592.
- C₁₆H₁₇O₂N₃** α -Amino- α -oxy- β -phenyl- β -*p*-anisido-propionitril, Bild., Eig., Anal. d. Benzalverb. *W. v. Miller, J. Plüch* 3 2708.
p- α -Oxy-*i*-butyrylamino-azobenzol, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2352.
- C₁₆H₁₇O₃N** β -Aceto- γ -phenyl-dihydrofutidin- β -carbonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β -Aceto- γ -phenyl-lutidin- β '-carbonsäureester, Einw. von KOH *E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1027, 1031.
- C₁₆H₁₇O₆Cl** Chlor-hydrocoerulignon, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Alkalien u. Oxydationsmittel *C. Liebermann, G. Cybulski* 1 617.
- C₁₆H₁₈O₁N₂** α -Amino- α -oxy- β -phenyl- β -*p*-anisido-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Spalt. d. Benzalverb. *W. v. Miller, J. Plüch* 3 2707.
- C₁₆H₁₉ON₃** *m*-Xylol-azo-6-oxy-1-dimethylamino-3-benzol, Bild., Eig., Anal., Koppel. mit diazotirt. Anilin *C. Bülow, H. Wolf* 1 494; α - u. β -Naphthylamin *dies.* 3 2782.
- C₁₆H₂₀ON₄** *p*-Azoxy-dimethylanilin, Bild. aus Tetramethyl-diamino-Glyoxim-*N*-phenyläther *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 295.
- C₁₆H₂₂O₅N₂** *tert*-Butyl-butryl-dinitro-xylol, Bild., Eig., Anal. *A. Baur-Thurgau* 2 1349.
- C₁₆H₂₂O₆Cl₂** Dichlor-thymolglucuronsäure, Bild., Eig., Anal., Basalz, Spalt. *K. Katsuyama, S. Hata* 3 2583.
- C₁₆H₂₄O₈N₂** Verb. C₁₆H₂₄O₈N₂ (Diimino-Oxalyldimalonsäure-tetraäthylester?), Bild., Eig., Anal. d. Dinatriumverb., Einw. von Wasser, NaOH, vorrd. Säuren, CH₃J *W. Traube* 1 192.

- $C_{10}H_{25}N_3P$ Phenyl-dipiperidin-*N*-phosphin, Bild., Eig., Anal., Spalt., Verh. gg. Cl, S, CS₂, CH₂J, C₂H₅J, C₆H₅.CH₂Cl
A. Michaelis, G. Schlüter 1 1041.
- $C_{10}H_{27}ON$ *o*-Xylylon-di-*i*-butyl-ammoniumhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig., Anal., Einw. sec. Amine *M. Scholtz* 1 419, 426; Ueberf. in symm. Di-*i*-butyl-*o*-xylylendiamin *ders.* 2 1705. — Chlorid, Bild., Anal. d. Au- u. Pt-Salzes *ders.* 1 426.
- $C_{10}H_{25}O_2N_2$ Tropinpinakon, Bild., Eig., Anal., Constitut., Salze *R. Willstätter* 2 1672.
- 16 IV
- $C_{10}H_{11}ON_2Cl$ Phenyl-1-benzyliden-4-chlor-3-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, H. Röhrer* 3 3008.
- $C_{10}H_{13}O_5N_2S_2$ Benzol-azo-chromotropsäure, Constitut., Reduct. *L. Hantower, E. Täuber* 2 2158.
- $C_{10}H_{11}ONBr$ *α*-Brombutyryl-carbazol, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2850.
- $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl$ Phenyl-Methyl-2-chlor-5-phenmorpholin-Harnstoff, Bild., Eig., Anal. *R. Stoermer, M. Francke* 1 757.
- $C_{10}H_{10}ONBr$ *α*-Brombutyryl-diphenylamin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2682.
α-Brom-*i*-butyryl-diphenylamin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2682.
α-Brompropionyl-benzylanilid, Bild., Eig., Anal., krytstallograph. Untersuch. (Doss) *C. A. Bischoff* 3 2676.
- $C_{10}H_{10}ON_3Cl$ Verb. $C_{10}H_{10}ON_3Cl$, Bild. aus Phenylhydrazin u. Butylchloralhydrat, Eig., Anal., Acetyl- u. Benzoyl-Derivat, Ag-Salz, Aethyl- u. Propyl-Aether, Ueberf. in eine Verb. $C_{10}H_{15}N_3Cl_2$, Constitut. *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1413.
- $C_{10}H_{10}ON_2Br$ *p*-*α*-Brombutyrylamino-azobenzol, Bild., Eig., Anal., Einw. von alkoh. KOH *C. A. Bischoff* 3 2852.
p-*α*-Brom-*i*-butyrylamino-azobenzol, Bild., Eig., Anal., Einw. von alkoh. KOH *C. A. Bischoff* 3 2852.
- $C_{10}H_{11}ON_2Br$ *α*-Brombutyryl-symm.-Diphenylhydrazin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3243.
- $C_{10}H_{17}O_5N_2Cl_2$ *tert*-Butyl-trichloräthylidenaceto-dinitro-xytol, Bild., Eig., Anal. *A. Baur-Thurgau* 2 1346.
- $C_{10}H_{10}ON_1S$ Phenyl-Methylnitrosamino-4-xytyl-1.3-Thioharnstoff-5, Bild., Eig., Anal. *J. Finow, P. Oesterrich* 3 2934.
- $C_{10}H_{15}O_1N_2S_2$ Dibenzolsulfopiperazid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Piporazin *W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-Hülshoff* 3 3261.
- $C_{10}H_{10}ON_3S$ Tetramethyldiamino-phentiaziniumhydroxyd. — Chlorid (Methylenblau), Bild. aus *p*-Thionylamino-dimethylanilin u. Dimethylanilin *A. Francke* 2 2181.
- $C_{10}H_{21}N_2ClP$ Dipiperidin-chlorphenyl-*N*-phosphin, Bild., Eig. *A. Michaelis, C. Röber* 1 1047.

- $C_{16}H_{23}ON_2P$ Phenyl-dipiperidin-N-phosphinoxyd, Bild., Fig., Anal. *A. Michaelis, G. Schlüter* 1 1011.
 $C_{16}H_{23}N_2SP$ Phenyl-diperidin-N-phosphinsulfid, Bild., Fig., Anal. *A. Michaelis, G. Schlüter* 1 1042.

16 V

- $C_{16}H_{21}O_2NSP$ Diphenoxyl-sulfophosphordiäthylamid, Bild., Fig., Anal. *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1102.

 C_{17} -Gruppe.

- $C_{17}H_{13}N$ Benzal- β -naphthylamin, Condensat. mit: Acetophenon-oxalester *R. Schiff, L. Gigli* 2 1308; Acetessigester *R. Schiff* 2 1339.
 Methyl-2'-naphthocarbazol-1,2, Bild., *Smp. F. Ullmann* 2 1698.
- $C_{17}H_{13}N_3$ *p*-Tolyl-azimidonaphthalin, Schmp., Ueberf. in Methyl-2'-naphthocarbazol-1,2 *F. Ullmann* 2 1698.
- $C_{17}H_{14}O$ Dibenzal-aceton, Verh. *gg. Na-Aethylat R. Schiff* 2 1394.
 $C_{17}H_{14}O_2$ Benzal-*o*-oxybenzal-aceton (Oxy-2-dibenzalaceton), Bild., Fig., Anal., Acetylverb. *St. v. Kostanecki, D. Maron* 1 728.
- $C_{17}H_{14}O_3$ Aethoxy- β -flavon, Bild., Fig., Anal., Constitut., Spalt. *dch. KOH u. Na-Alkoholat, Ueberf. in Oxy- β -flavon T. Emiliewicz, St. v. Kostanecki* 1 699, 703.
 β -Phenyl- γ -benzyl- α -oxo-butyrolacton, Bild., Constitut., Na-Salz, Benzyl- u. Benzoyl-Verb., Verh. bei d. Destillat. *E. Erlenmeyer jun., M. Lux* 2 2220.
- $C_{17}H_{14}O_5$ Trimethoxy-1,2,6-anthrachinon, Bild. aus Trimethoxy-1,2,6-dihydroanthron-9, Fig., Anal., Verseif. *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 1799.
- $C_{17}H_{14}N_2$ *m*-Toluol-azo- α -naphthalin, Bild., Fig., Anal. *A. Michaelis, K. Petow* 1 995.
- $C_{17}H_{15}N$ Benzyl- β -naphthylamin, Condensat. mit Nitrosophenol *O. Fischer, E. Happ* 2 2480.
- $C_{17}H_{16}O_3$ Benzal-resacetophenonäthyläther, Bild., Fig., Anal., Acetylverb. u. Dibromid dors., Ueberf. d. letzt. in Aethoxy- β -flavon *T. Emiliewicz, St. v. Kostanecki* 1 698.
 Phenyl-*m*-kresyl-äthoxy-essigsäurelacton, Bild., Fig., Anal. *G. Cramer* 3 2821.
 Phenyl-*p*-kresyl-äthoxy-essigsäurelacton, Bild., Fig., Anal. *G. Cramer* 3 2819.
- $C_{17}H_{16}O_4$ Trimethoxy-1,2,6-dihydroanthron-9, Bild., Fig., Anal., Oxydat. *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2799.
- $C_{17}H_{16}O_5$ *m*-Kresyl-mekonin, Constitut. *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2792.
p-Methoxyphenyl-*ps*-mekonin, Bild., Fig., Anal. *A. Bistrzycki, Yssel de Schepper* 3 2797.

- $C_{17}H_{16}O_3$ Methylen-di-*o*-kresotinsäure, Bild., Fig., Anal. *L. Kahl* 1 149.
Trimethoxy-4',5,6-benzoylbenzoesäure, Bild., Fig., Anal., Ag-Salz, Verh. gg. conc. Schwefelsäure, Reduct. *A. Biatrycki, Yssel de Schepper* 3 2196.
- $C_{17}H_{16}O_7$ Evernsäure, Spalt. dob. $Ba(OH)_2$ *O. Hass* 1 664.
- $C_{17}H_{16}O_{10}$ Benzal-Di-acetondicarbonsäure. — Tetraäthylester, Bild., Fig., Anal. *R. Schiff* 2 1331.
- $C_{17}H_{17}N$ α -Methylen- β , β -dimethyl-*N*-phenyl-indolin, Bild., Fig., Anal., Constitut., Salze *K. Brunner* 2 1948.
 α -Methylen-*N*, β -dimethyl- β -phenyl-indolin, Bild., Constitut. *G. Plancher* 2 1495.
- $C_{17}H_{16}O_4$ Phenyl-*p*-kresyl-äthoxy-essigsäure, Bild., Fig., Anal., Amid *G. Cramer* 3 2320.
- $C_{17}H_{16}O_5$ Trimethoxy-4',5,6-diphenylmethan-carbonsäure-2, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in Trimethoxy-1,2,6-dihydroanthron-9 *A. Biatrycki, Yssel de Schepper* 3 2198.
- $C_{17}H_{15}N_2$ Cumenyl-anilino-acetonitril, Bild., Fig., Anal., Verseif. *W. v. Miller, J. Plocht* 3 2705.
- $C_{17}H_{20}O_4$ Benzal-bis-acetylaceton, Keto- u. Enol-Form *R. Schiff* 2 1893; Bild. aus Benzal-acetylaceton u. Diäthylamin *E. Knoevenagel, W. Faber* 3 2775.
- $C_{17}H_{20}N_2$ Methyl-*i*-Propyl-Keton-Diphenylhydrazon, Ueberf. in α , β -Trimethyl-indolenin-phenyljodid *K. Brunner* 2 1948.
- $C_{17}H_{21}N_3$ *p*-Dimethylaminobenzyliden-*p*-aminodimethylanilin, Bild., Fig., Anal., Chlorhydrat *R. Möhlau* 2 2252.
- $C_{17}H_{22}O_3$ *l*-Aethyl-desmotroposantonin, Bild., Fig., Ueberf. in *d*-Aethylsantonigsäure *A. Andreocci, P. Bertolo* 3 3132.
- $C_{17}H_{22}N_2$ *symm.*-Di-*p*-tolyl-trimethyldiamin, Bild., Fig., Anal., Einw. von α -Brompropionyl- u. α -Brom-*i*-butyryl-Bromid *C. A. Bischoff* 3 3247; Verh. gg. Formaldehyd *ders.* 3 3257.
- $C_{17}H_{24}O_2$ Benzoesäure-mentholester, $[\alpha]_D$, $[M]_D$, K_{15} *L. Tschügäeff* 2 1778.
- $C_{17}H_{24}O_3$ *d*-Aethyl-santonigsäure, Bild. aus *l*-Aethyl-desmotroposantonin *A. Andreocci, P. Bertolo* 3 3132.
- $C_{17}H_{24}O$ *tert.*-Butyl-valeryl-xylol, Bild., Fig., Nitrir. *A. Baur-Thurgau* 2 1349.
Methyl-*p*-*n*-Octyl-tolyl-Keton, Bild., Fig., Anal. *P. Lipinski* 1 941.
- $C_{17}H_{26}N_2$ Benzyliden-bis-piperidin, Einw. von: Acetessigestor *E. Knoevenagel* 1 747; Malonsäure, Ueberf. in Zimmtsäure *ders.* 3 2603.
- $C_{17}H_{28}N_2$ ω' -Diäthylamino- ω'' -piperidyl-*o*-xylol (*o*-Xylylen-diäthylamin-piperidyl), Bild., Fig., Anal., Pt-Salz. Jodmethylat *M. Schölts* 1 419, 428.
- $C_{17}H_{28}O_2$ Menthol-*n*-oceanthylat, Bild., $[\alpha]_D$, $[M]_D$, D_4^{20} , K_{15} *L. Tschügäeff* 1 364.

17 III

- $C_{17}H_{11}O_2Br$ Dioxymethylen-3',4'-brom-2-benzalindanon, Bild., Fig., Anal. *W. Klobaki, St. v. Kostanecki* 1 725.
- $C_{17}H_{13}ON_2$ *N*-Methyl-*i*-rosindon, Bild., Fig., Anal. von Salzen *O. Fischer, E. Hepp* 2 2479.
- $C_{17}H_{13}OCl_2$ Di-*m*-chlorbenzal-aceton, Bild., Fig. *P. Petrenko-Kritschenko* 2 1512.
- $C_{17}H_{13}O_2Br_2$ Verb. $C_{17}H_{13}O_2Br_2$ (von Leuckart), Bild. aus α -Bromallozimsäure, Constitut. *C. Liebermann* 2 2096.
- $C_{17}H_{13}O_2N_2$ *p*-Nitrobenzyliden-amino-1-naphtol-2, Bild., Fig., Anal., Vergl. mit *p*-Nitrobenzol-azo- β -naphtol *R. Möhlau* 2 2258.
- p*-Nitrobenzyliden-amino-1-naphtol-4, Bild., Fig., Anal., Vergl. mit *p*-Nitrobenzol-azo- α -naphtol *R. Möhlau* 2 2258.
- p*-Nitrobenzyliden-amino-2-naphtol-1, Bild., Fig., Anal. *R. Möhlau* 2 2259.
- $C_{17}H_{13}O_2N_2$ Di-*m*-nitrobenzal-aceton, Bild., Fig. *P. Petrenko-Kritschenko* 2 1512.
- Di-*p*-nitrobenzal-aceton, Bild., Fig., Anal., Tetrabromid *P. Petrenko-Kritschenko* 2 1512.
- $C_{17}H_{13}O_2N$ α -Phenylacetylamino-zimmtsäure-anhydrid, Bild., Fig., Aufspalt. mit NaOH *E. Erlenmeyer jun., Kunkin* 2 2289.
- $C_{17}H_{13}O_2N$ *p*-Methyl- ω -phtalimino-acetophenon, Bild., Fig., Anal., Phenylhydrazon, Ueberf. in *p*-Methylacetophenon- ω -phtalaminsäure *H. Ryan* 2 2132.
- $C_{17}H_{13}O_2N_3$ Nitro-2-*N*-Methyl-naphtophenazoniumhydroxyd.-Chlorid, Bild., Fig., Anal., Reduct. — Nitrat, Fig., Anal. *F. Kehrman, H. Jacob* 3 3095.
- $C_{17}H_{13}O_2Br$ Oxy-4'-methoxy-3'-brom-2-benzalindanon, Bild., Fig., Anal., Acetylverb. *W. Klobaki, St. v. Kostanecki* 1 724.
- $C_{17}H_{13}O_4N$ *N*- α -Diphenyl-diketo-dihydro-pyrrol- β -carbonsäure (*N*- α -Diphenyl- β -oxy-pyrrolon- β -carbonsäure), Bild., Fig., Constitut. *R. Schiff, L. Gigli* 2 1307.
- $C_{17}H_{13}O_7N_3$ Bis-*o*-aldehydphenylkohlen-säuresemicarbazon. — Diäthylester, Bild., Fig., Anal. *H. Cajar* 3 2806.
- $C_{17}H_{14}ON_2$ *N*-Methyl-naphtophenazoniumhydroxyd, Nitro- u. Amino-Derivate *F. Kehrman, H. Jacob* 3 3087.
- $C_{17}H_{14}O_2N_2$ Di-*p*-tolyl-parabansäure, Bild. aus Di-*p*-tolylthioparabansäure *R. Andreasch* 1 139.
- Phenyl-1-benzyl-4-pyrazolon-5-carbonsäure-3. — Äthylester, Bild., Fig., Anal. *W. Wislicenus, M. Münseheimer* 1 556.
- $C_{17}H_{14}O_2N_4$ Amino-2-nitro-6-Methyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Fig., Anal., Pt-Salz, Acetylverb., Ueberf. in Nitro-2-acetamino-6-naphtophenazin *F. Kehrman, H. Jacob* 3 3092.

- Amino-9-nitro-2-Methyl-*i*-naphthophenazonium-hydroxyd. — Chlorid d. Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Acetamino-6-nitro-3-naphthophensazin u. Nitro-2-methylnaphthophenazoniumchlorid *F. Kehrmann, H. Jacob* 3 3092.
- C₁₇H₁₆ON₂** Amino-2-*N*-Methyl-naphthophenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz. — Acetylverb. d. Chlorids, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes *F. Kehrmann, H. Jacob* 3 3096.
- C₁₇H₁₅O₂N** α -Phenylacetyl-amino-zimmtsäure, Bild., Eig., Reduct. zu Phenylacetyl-phenylalanin *E. Erlenmeyer jun., Kuntin* 2 2239.
- C₁₇H₁₆O₄N** *p*-Methyl-acetophenon-*o*-phthalaminsäure, Bild., Eig., Anal., Spalt. *H. Ryan* 2 2133.
- C₁₇H₁₆O₂N** Methylglyoxal-Benzoylosazon, Bild., Eig., Anal., Trenn. von Glyoxal-benzoylosazon, Ueberf. in Methylglyoxal-Phenylsazon *G. Pinkus* 1 33.
- C₁₇H₁₆O₂Br₂** Benzalacetophenonäthyläther-dibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Aethoxy-3-flavon *T. Emiliewicz, St. v. Kostanecki* 1 698.
- C₁₇H₁₇O₂N** β, β' -Diaceto- γ -phenyl-lutidin, Bild., Eig. *E. Knoevenagel, W. Kuschhaupt* 1 1027.
- C₁₇H₁₇O₂N** Benzalanilin-Acetessigsäure. — Aethyl ester, Bild. d. Enol-, Keto- u. Misch-Form; Umwandel. in einand., Ueberf. d. Enol-Form in Diphenyl-dihydrolutidin-dicarbon säureester u. Enol-Phenylcarbinolacetessigsäure *E. Schiff* 1 207. 602.
- β -Phenyl- α -phenylacetyl-amino-propionsäure (Phenylacetyl-phenylalanin), Bild. aus α -Phenylacetyl-aminozimmtsäure, Eig., Anal. *E. Erlenmeyer jun., Kuntin* 2 2239.
- C₁₇H₁₆O₂N₂** Malonsäure-methylanilid, Darst., Eig., Verb. gg. Na, Einw. von J auf d. Na-Salz, Anlager. an Zimmtsäureester *D. Vorländer, P. Herrmann* 2 1826.
- C₁₇H₁₈O₃N₂** Benzalverb. d. α -Amino- α -oxy- β -anilino-buttersäure, Bild., Eig., Anal. *W. v. Miller, J. Plöchl* 3 2716.
- Benzalverb. d. α -Amino- α -oxy- β -phenyl- β -methyl-amino-propionsäure, Bild., Eig., Anal. *W. v. Miller, J. Plöchl* 3 2717.
- Benzalverb. d. α -Amino- α -oxy- β -*p*-toluido-propionsäure, Bild., Eig., Anal. *W. v. Miller, J. Plöchl* 3 2712.
- C₁₇H₁₈O₅N₂** *p*-Methoxy-phenacyl-Nitro-*p*-phenetidin, Bild., Eig., Anal. *F. Kunczell, F. Johannsen* 1 170.
- C₁₇H₁₈ON** α, β, β' -Trimethyl-indolenin-phenylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in α -Methylen- β, β' -dimethyl-*N*-phenyl-indolin *K. Brunner* 2 1948.

- C₁₇H₂₀O₂N** Cumenyl-anilino-essigsäure, Bild., Eig., Anal., Amid, Nitril *W. v. Miller, J. Plöchl* 3 2706. — Amid, Bild., Eig., Anal., Versif. *des.* 3 2706.
 β, β' -Diaceto- γ -phenyl-dihydrolutidin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β, β' -Diaceto- γ -phenyl-lutidin, Einw. von KOH *E. Knoevenagel, W. Ruschhaupt* 1 1026, 1031.
- C₁₇H₁₉O₃N** *p*-Methoxyphenacyl-*p*-phenetidin, Bild., Eig., Anal., Nitrir. *F. Kunczell, F. Johannsen* 1 170.
 Morphin, N-freie Spaltungsprodd. d. —. II. Ueberf. d. Methyl-acetyl-morphola in Methyl-acetyl-morpholchinon, Darst. d. Morphenolmethyläthers, Oxydat. d. Acetylmorphens *E. Vongerichten* 1 51; III. Oxydat. d. Methylmorpholchins *ders.* 3 2924; IV. Constitut. d. Morphenols, Ueberf. von Morphenol. in Morphol-Derivate *ders.* 3 3198.
- C₁₇H₂₀ON₂** *p, p'*-Tetramethyldiamino-benzophenon (Michler's Keton), Einw. von Na u. Alkohol *A. Klages, P. Allendorf* 1 1002; Bild., Eig., Anal. d. Chlorjodides d. salz. —, Pikrat *A. Sautleben* 1 1144.
- C₁₇H₂₀O₃N₄** *l*-Arabinose-osazon, Bild. aus *d*-Arabinose-oxim, Eig., Anal. *O. Ruff* 2 1576.
- C₁₇H₂₁O₃N** *d*-Oxycaron-phenylurethan, Bild., Eig., Anal. *A. Baeyer, C. Baumgärtel* 3 3213.
- C₁₇H₂₁O₄N** Atroscin, Vork. in d. Mandragoras-Wurzel *H. Thoms, M. Wentzel* 2 2037.
 α -Cocain, Constitut. *R. Willstätter* 2 1540.
 Scopalamin, Vork. in d. Mandragoras-Wurzel *H. Thoms, M. Wentzel* 2 2037.
- C₁₇H₂₂ON₂** *p, p'*-Tetramethyldiamino-benzhydrol, Bild. aus *p, p'*-Tetramethyldiaminobenzophenon, Eig. *A. Klages, P. Allendorf* 1 1003; Condensat. mit α -Naphtochinon, *p*-Nitrosophenol, *p*-Nitrosodimethylanilin, Meldolablan *R. Mühlau* 2 2351.
- C₁₇H₂₂O₂N₂** *symm.* Di-*p*-äthoxyphenyl-methylendiamin (Methylen-di-*p*-phenetidin), Bild., Eig., Anal., Einw. von Benzoylchlorid, Brompropionylbromid, Acetyl-Chlorid u. -Bromid *C. A. Bischoff* 3 3245; Einw. von Malonester *ders.* 3 3257.
- C₁₇H₂₃O₃N** Atropin, Bild. aus Hyoscyamin, Eig. d. Au-Salzes, Nichtvork. in d. Mandragoras-Wurzel *H. Thoms, M. Wentzel* 2 2036.
 Hyoscin, Vork. in d. Mandragoras-Wurzel *H. Thoms, M. Wentzel* 2 2037.
 Hyoscyamin, Isolir. aus d. Mandragoras-Wurzel; Ident. d. Mandagorus mit —, Eig., Anal. d. Au-Salzes, Ueberf. in Atropin, opt. Verh. *H. Thoms, M. Wentzel* 2 2036.
 Mandragorin, Histor., Bestandth. *H. Thoms, M. Wentzel* 2 2031.
- C₁₇H₂₄O₃N₂** *tert.*-Butyl-valeryl-dinitro-xylo!, Bild., Eig., Anal. *A. Baur-Thurgau* 2 1349.

- C₁₇H₂₅O₂N** Phenylglykoly-*N*-methyl- β -vinyl-diacetonalkamin (Euphtalmia), Constitut., Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats u. Salicylate *C. Harries* I 665.
- C₁₇H₂₇N₂P** Dipiperidin-*p*-tolyl-*N*-phosphin, Bild., Eig., Anal., Vereinig. mit Alkylhaloiden, Oxyd, Sulfid, Einw. von OS₂ *A. Michaelis, G. Schlüter* I 1046.
- C₁₇H₂₀ON** Di-*i*-troyl-harnstoff, Bild., Eig., Ueberf. in *i*-Troylamin *R. Willstätter, W. Müller* 3 2660.
- 17 IV
- C₁₇H₁₃O₂N₂Br** Di-*p*-nitrobenzal-aceton-Tetrabromid, Bild., Eig., Anal. *P. Petrinko-Kritschenko* 3 1512.
- C₁₇H₁₂O₂N₂S₂** Tolu-oxy-8-naphtazin-1,2-disulfosäure-3,6, Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes *L. Mantow, E. Täuber* 2 2159.
- C₁₇H₁₃ON₂Br** *n*-Naphtol-azo-4-brom-3-toluol, Bild., Eig., Anal., Acetat, Benzolat *J. T. Hewitt, H. E. Stevenson* 3 1784.
- C₁₇H₁₄O₂N₂S** Di-*p*-tolyl-thioparabansäure, Bild., Eig., Ueberf. in Di-*p*-tolyl-parabansäure *R. Andrensch* I 138.
- C₁₇H₁₆ONBr** α -Brom-*i*-valeryl-carbazol, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2850.
- C₁₇H₁₇O₂N₂J** Jodmalonsäure-methylanilid, Bild., Eig., Anal. *D. Vorländer, P. Herrmann* 2 1827.
- C₁₇H₁₈ONBr** α -Brombutyryl-benzylanilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2676.
- α -Brom-*i*-butyryl-benzylanilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2677.
- α -Brom-*i*-valeryl-diphenylamin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2632.
- C₁₇H₁₇ON₂Br** *p*- α -Brom-*i*-valerylamino-azobenzol, Bild., Eig., Anal., *C. A. Bischoff* 3 2853.
- C₁₇H₁₉ON₂Br** α -Brom-*i*-valeryl-symm. Diphenylhydrazin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3244.
- C₁₇H₂₅N₂S₂P** Verb. C₁₇H₂₅N₂S₂P, Bild. aus d. Verb. C₁₅H₂₅N₂S₂P, Eig., Anal., Constitut. *A. Michaelis, G. Schlüter* I 1042.
- C₁₇H₂₇ON₂P** Dipiperidin-anisyl-*N*-phosphin, Bild., Eig. *A. Michaelis, C. Röber* I 1047.
- Dipiperidin-*p*-tolyl-*N*-phosphinoxyd, Bild., Eig. *A. Michaelis, G. Schlüter* I 1046.
- C₁₇H₂₇N₂SP** Dipiperidin-*p*-tolyl-*N*-phosphinsulfid, Bild., Eig. *A. Michaelis, G. Schlüter* I 1046.
- C₁₇H₂₀ON₂P** Methyl-phenyl-dipiperidin-phosphoniumhydroxyd, Bild., Eig., Ueberf. in Methyl-phenyl-phosphinsäure, Anal. von Salzen *A. Michaelis, G. Schlüter* I 1043.

C₁₈-Gruppe.

- C₁₈H₁₂** Naphtacen, Bild., Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in Naphtacenchinon u. Dihydronaphtacen *S. Gabriel, E. Leupold* 2 1279.
- C₁₈H₁₄** Dihydronaphtacen, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Constitut. Verb. gg. HNO₃ *S. Gabriel, E. Leupold* I 1276.

- C₁₂H₁₀**. Hexaäthyl-benzol, Darst., Eig., Anal., Verb. gg. Br + J, conc. Schwefelsäure, Salpetersäure; Mol.-Gew. *P. Jannasch, A. Bartels* 2 1716, 1718.
- 18 II -
- C₁₂H₈O₄**. Indenigo (von Kaufmann), Ident. mit Dioxy-naphtacenchinon, C₁₂H₁₀O₄ *S. Gabriel, E. Leupold* 2 1284.
Naphtacenchinon, Bild., Eig., Anal., Constat., Verb. gg. HJ + P, KOH *S. Gabriel, E. Leupold* 2 1283.
- C₁₂H₈O₅**. Bisdiketohydrindenoxyd, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, E. Leupold* 1 1166.
- C₁₂H₁₀O₂**. Naphtacenchinon, Bild., Eig., Anal., Constat., Verb. gg. KOH, BNO₂ *S. Gabriel, E. Leupold* 2 1277.
- C₁₂H₁₀O₃**. Anhydro-bisdiketohydrinden, Bild. aus Dioxy-bisdiketohydrinden, Eig. *S. Gabriel, E. Leupold* 1 1165; Verb. gg. conc. Schwefelsäure, Ueberf. in 2 Verbb. C₂₀H₁₆O₄ *F. Ephraim* 2 2089; Anhydroprodd., Bezeichn. als "Bindone" *W. Wislicenus* 3 2935.
- C₁₂H₁₀O₄**. Aethindiphtalid, Constat., Darst., Eig., Umwandl. in Bisdiketohydrinden u. *i*-Aethindiphtalid *S. Gabriel, E. Leupold* 1 1159, 2 1272; Ueberf. in Aethylenbenzoylcarbonensäure *S. Gabriel, G. Eschenbach* 2 1579.
Bisdiketohydrinden, Constat., Bezieh. zu Kaufmann's Diphtalyläthan, Darst., Eig., Methylier., Darst., Eig. u. Anal. d. K-Salzes, Oxydat., Einw. von Cl, Br, PCl₅, Bild. aus Chlor-, Dichlor- u. Methoxy-Bisdiketohydrinden *S. Gabriel, E. Leupold* 1 1161.
Dioxy-naphtacenchinon (*i*-Aethindiphtalid), Bild. bei d. Darst. von Aethindiphtalid, Eig., Bild. aus Oxy- u. Dioxy-Bisdiketohydrinden *S. Gabriel, E. Leupold* 1 1161; Darst., Eig., Anal., Constat., Verb. gg. H₂O₂, KOH, HCl, HJ, CrO₃, Zn-Staub, Diacetyl- u. Dibenzoyl-Verb., Einw. von POCl₃, HNO₃ *dic.* 2 1272.
- C₁₂H₁₀O₅**. Oxy-bisdiketohydrinden, Bild., Eig., Anal., Reduct. *S. Gabriel, E. Leupold* 1 1171.
- C₁₂H₁₀O₆**. Dioxy-bisdiketohydrinden, Bild., Eig., Anal., Verb. gg. sd. Wasser, Essigsäureanhydrid *S. Gabriel, E. Leupold* 1 1161.
- C₁₂H₁₁N₃**. β -Naphtindophonazin, Bild., Eig., Anal. *O. Hinsberg, A. Simcoff* 1 253.
- C₁₂H₁₂O₂**. Phenyl- β -oxynaphtyl-essigsäurelacton, Darst., Eig., Einw. von Alkalien, Brom *H. Simonis* 3 2822.
- C₁₂H₁₂O₃**. Oxy-2-naphtyl-1(?)-phtalid, Bild., Eig., Anal. *A. Bistrzycki, Ysel de Schepper* 3 2802.
Oxy-4-naphtyl-1-phtalid, Bild., Eig., Anal. *A. Bistrzycki, Ysel de Schepper* 3 2802.
Phenyl- β -oxynaphtyl-oxy-essigsäurelacton, Bild., Eig., Anal. von Aethern *H. Simonis* 3 2824.

- $C_{18}H_{12}O_4$ Verb. $C_{18}H_{12}O_4$, Bild. aus Oxy-bisdiketohydrinden, Fig., Anal., Mol.-Gew. *S. Gabriel, E. Leopold* 1 1171.
- $C_{18}H_{12}N_2$ Aposafrafin o. $C_{18}H_{16}ON_2$.
- $C_{18}H_{14}O_2$ Benzal-piperonal-aceton, Bild., Fig., Anal. *St. v. Kostanecký, D. Maron* 1 728.
Phenyl- β -oxynaphthyl-essigsäure, Bild. aus d. Lacton, Ba-Salze u. Anal. ders. *H. Simonis* 3 2832.
- $C_{18}H_{14}O_1$ Oxy-2-benzal-Piperonal-Aceton, Bild., Fig., Anal., Acetylverb., Äthyläther *St. v. Kostanecký, D. Maron* 1 729.
- $C_{18}H_{14}O_2$ Verb. $C_{18}H_{14}O_2$ (aus Acetyl-Piperonalresacetophenonäthyläther-Dibromid), Fig. *T. Emiliewics, St. v. Kostanecký* 1 705.
- $C_{18}H_{14}O_6$ Äthylbenzoylcarbonsäure, Darst., Ueberf. in Äthylbenzhydrylicarbonsäurelacton *S. Gabriel, G. Eschenbach* 2 1579.
- $C_{18}H_{14}O_5$ Verb. $C_{18}H_{14}O_5$ (aus Gallus-säure o. Acetaldehyd), Bild., Fig., Anal. *L. Kahl* 1 150.
- $C_{18}H_{14}N_1$ Safranin o. $C_{18}H_{16}ON_4$.
- $C_{18}H_{16}N$ β -Naphthyl-dihydro-*i*-indol, Bild., Fig., Anal. *M. Scholtz* 1 1158.
Triphenylamin, Einw. von N_2O_3 *C. Hüssermann, E. Bauer* 3 2987.
- $C_{18}H_{15}N_5$ Bisdiazobenzolanilid, Bild. aus Benzoldiazoniumhydrat *A. Hantzsch* 1 346.
- $C_{18}H_{15}Sb$ Triphenylstibin, Einw. von $SbCl_3$ *J. Hasenbäumer* 3 2911.
- $C_{18}H_{16}O_5$ Piperonal-Resacetophenonäthyläther, Bild., Fig., Anal., Acetylverb. u. Dibromid ders. *T. Emiliewics, St. v. Kostanecký* 1 701.
Tetrahydrofurfuran-dibenzoösäure, Bild., Fig., Anal., Salze *S. Gabriel, G. Eschenbach* 2 1580.
- $C_{18}H_{16}O_6$ Verb. $C_{18}H_{16}O_6$ (aus β -Resorcylnsäure u. Acetaldehyd), Bild., Fig., Anal. *L. Kahl* 1 150.
- $C_{18}H_{16}O_6$ Äthylbenzhydrylicarbonsäure, Darst., Ueberf. in Tetrahydrofuran-dibenzoösäure *S. Gabriel, G. Eschenbach* 2 1579.
- $C_{18}H_{16}N_4$ Anilindisazo-*m*-aminobenzol-*m*-phenylendiamin, Bild., Fig., Anal. d. krystallbenzol-haltig. Verb. *K. Eiermann* 1 189.
Benzol-disazo-*m*-phenylendiamin, Unterscheid. von isom. Verb. *K. Eiermann* 1 188.
m-Phenylendiamin-disazo-*m*-aminobenzol, Bild., Fig., Anal. d. krystallbenzol-haltig. Verb. *K. Eiermann* 1 190.
- $C_{18}H_{20}O_6$ Cumyliden-bis-acetessigsäure. — Diäthylester, Bild. aus Cumyliden-acetessigester u. Piperidin, Fig. *E. Knoevenagel* 1 731; Bild. aus Cumyliden-acetessigester u. Diäthylamin, Fig., Anal. *E. Knoevenagel, W. Faber* 3 2774.
- $C_{18}H_{22}N_4$ Tetramethyldiamino-glyoxaldianil, Bild., Fig., Anal., Spalt. *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 294.

- C₁₅H₂₀O₂** Phenylacetessigsäure-mentholester, $[\alpha]_D$, $[M]_D$, D^{20} , K_{15} .
L. Tschügäeff 2 1778.
m-Toluylsäure-mentholester, $[\alpha]_D$, $[M]_D$, D^{20} , K_{15} .
L. Tschügäeff 2 1778.
o-Toluylsäure-mentholester, $[\alpha]_D$, $[M]_D$, D^{20} , K_{15} .
L. Tschügäeff 2 1778.
p-Toluylsäure-mentholester, $[\alpha]_D$, $[M]_D$, K_{15} . *L. Tschügäeff* 2 1778.
- C₁₅H₂₂N₂** ω^1, ω^2 -Bisdipiperidyl-*o*-xylol (*o*-Xylylen-dipiperidyl), Bild., Eig., Anal., Salze, Jodmethylat *M. Scholtz* 1 419, 427; Bild., Eig., Salze *A. Partheil, Th. Schumacher* 1 592.
- C₁₅H₃₂O₂** *n*-Caprylsäure-*l*-borneolester, $[\alpha]_D$, $[M]_D$, D^{20} , K_{15} .
L. Tschügäeff 2 1778.
- C₁₈H₃₂O₁₁** Melitriose (Raffinose), Nitrit. *W. Will, F. Lenz* 1 85;
Vergähr. dch. Hefepresssaft *E. Buchner, R. Rapp* 1 1090.
- C₁₈H₃₄O₂** Elaidinsäure, Ueberf. in d. Chlorid (dch. PCl₅). — Darst. d. Amids *O. Aschan* 2 2349.
Menthol-*n*-caprylat, Bild., $[\alpha]_D$, $[M]_D$, D^{20} , K_{15} . *L. Tschügäeff* 1 364.
Oelsäure, Ueberf. in d. Chlorid (dch. PCl₅). — Darst., Eig. d. Amids *O. Aschan* 2 2349.
- C₁₈H₃₆O₂** Stearinsäure, Ueberf. in d. Chlorid (dch. PCl₅). — Darst. d. Amids *O. Aschan* 2 2349.
- 18 III
- C₁₈H₈O₂Cl₂** Dichlor-naphtacenchinon, Bild., Eig., Anal., Constatit. Verh. gg. HJ, Anilin *S. Gabriel, E. Leupold* 2 1282.
- C₁₈H₈O₂Cl₂** Dichlor-bisdiketohydrinden, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. KOH, HJ, Na-Methylat *S. Gabriel, E. Leupold* 1 1167.
- C₁₈H₈O₂Br₂** Dibrom-bisdiketohydrinden, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, E. Leupold* 1 1169.
- C₁₈H₈O₂N** Nitro-naphtacenchinon, Bild. aus Naphtacenchinon, Eig., Anal. *S. Gabriel, E. Leupold* 2 1278.
isom. Nitro-naphtacenchinon, Bild. aus Dihydronaphtacen, Eig., Anal. *S. Gabriel, E. Leupold* 2 1278.
- C₁₈H₈O₂Cl** Chlor-bisdiketohydrinden, Bild., Eig., Anal., Einw. von HJ, Alkalien *S. Gabriel, E. Leupold* 1 1170.
- C₁₈H₁₀O₂N₂** Oxy-7[-5(?)]-phenylposafranonchinon-5,8[-7,8(?)], Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, A. Duret* 2 2458.
- C₁₈H₁₀O₂N₂** Trinitro-2,4,6-phenosafranin a. u. **C₁₈H₁₂O₇N₆**
- C₁₈H₁₁O₂Br** Phenyl- β -oxynaphtyl-brom-essigsäurelacton, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch., Verh. gg. NH₃ u. Alkohole *H. Simonis* 3 2823.
- C₁₈H₁₁O₂N₇** Trinitro-2,4,6-phenosafranin a. u. **C₁₈H₁₂O₇N₇**
- C₁₈H₁₂O₂N₂** *C*-Methyl-*N*-phenyl-imidazolo-3,4-naphtochinon-1,2. Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *C*-Methyl-*N*-phenyl-imidazolo-5,6-naphtophenazin *F. Kehrmann, F. Zimmerli* 2 2410.
Safranöl, Ueberf. in Dichlor-phenylphenazoniumchlorid *O. Fischer, E. Hepp* 1 301.

- $C_{18}H_{19}O_4N_2$ Trioxy-5,7,8-N-phenyl-aposafraon, Bild., Eig. Anal., Oxydat. zu Oxy-N-phenylaposafraonchinon, Einw. von Salpetersäure, Triacetylverb. *F. Kehrman, A. Durcl* 2 2427, 2440.
- $C_{17}H_{17}O_5N_2$ α, β -Diphtalimido-dimethyläther, Bild., Eig., Anal. *F. Sachs* 1 1232.
- $C_{17}H_{15}O_7N_6$ Amino-3-N-Trinitro-2,4,6-phenyl-phenazoniumhydroxyd (Trinitro-2,4,6-phenosafraonin). — Chlorid, Bild., Eig., Anal. *G. F. Jaubert* 1 1186.
- $C_{17}H_{13}O_7N_7$ Diamino-3,6-N-Trinitro-2,4,6-phenyl-phenazoniumhydroxyd (Trinitro-2,4,6-phenosafraonin), Bild., Eig. *G. F. Jaubert* 1 1182.
- $C_{17}H_{11}ON_2$ N-Aethyl- β -rosindon, Darst., Ueberf. in N-Aethylchlor-4-naphthophenazoniumchlorid *O. Fischer, E. Hepp* 2 2478. p-Oxybenzol-azo-diphenyl (p-Phenyl-oxy-azo-benzol), Bild., Eig., Anal., K-Salz *E. Wedekind* 1 482. Phenyl-phenazoniumhydroxyd, Constitut., Verb. gg. NH_2 u. Amino *F. Kehrman* 1 980.
- $C_{16}H_{11}O_4N_2$ Nitro-triphenylamin (von Herz), Darst. mittels N_2O_5 *C. Häussermann, E. Bauer* 3 2937. N-Phenyl-styryl-3-pyrazol-carbonsäure- δ . — Acetyloxyester, Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, L. Gigli* 2 1309. p-Tolyindigo, Darst. aus p-Toluidomalonsäure- bzw. p-Tolylindoxylsäure-Ester, Einw. von Schwefelsäure *R. Blank* 2 1817.
- $C_{15}H_{15}ON_3$ Aposafraonin, Constitut., Verb. gg. Anilin *F. Kehrman* 1 980. — Acetylverb., Constitut., Verb. gg. Basen ders. 1 981.
- $C_{15}H_{15}O_3N$ β -Aceto-N, α -diphenyl-diketodihydropyrrol (β -Aceto-N, α -diphenyl- β' -oxy-pyrrolon), Bild., Eig., Anal., Oxim *R. Schiff, L. Gigli* 2 1307.
- $C_{15}H_{15}O_3P$ Triphenoxy-O-phosphin (Phosphorigsäure-triphenylester), Verb. gg. Alkylhaloide *A. Michaelis, R. Kaehne* 1 1049.
- $C_{14}H_{16}ON_2$ Benzol-azo- α -naphtholäthyläther, Reduct. u. Semidinam-lager. *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 895.
- $C_{14}H_{16}ON_1$ Phenosafraonin. — Acetylverb., Constitut. *F. Kehrman* 1 981.
- $C_{14}H_{16}O_2N_2$ Verb. $C_{15}H_{16}O_2N_2$. — Chlorid (Meldolablauf), Condensat. mit Tetramethyldiamino-benzhydrol *R. Möhlau* 2 2352.
- $C_{14}H_{16}O_4Cl_2$ Glykol-di-p-chloracetylphenyläther (Di-chloracetyl-diphenoläthylester), Bild., Eig., Anal. *F. Kuncell, F. Johannsen* 1 171.
- $C_{14}H_{16}O_5Br_2$ Piperonalresacetophenonäthylätherdibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in eine Verb. $C_{18}H_{14}O_5$ *T. Emilewicz, St. v. Kostanecki* 1 705.
- $C_{14}H_{16}O_6N_2$ Bis- α -aldehydphenoxyessigsäure-hydrazon, Bild., Eig., Anal., Dimethylester *H. Cajar* 3 2810.

- C₁₈H₁₆NBr** ω^1 -Brom- ω^1 - α -naphthylamino-*o*-xyloI, Bild., Fig., Anal. *M. Scholtz* 1 417, 423.
- C₁₈H₁₇ON₃** α -Naphthalin-azo-6-oxy-1-dimethylamino-3-benzol Bild., Fig., Anal., Kuppel. mit diazotirt. Anilin, *o*- u. *p*-Toluidin, *m*-Xylidin *C. Bilow, H. Wolfs* 3 2777.
 β -Naphthalin-azo-6-oxy-1-dimethylamino-3-benzol, Bild., Fig., Anal., Kuppel. mit diazotirt. Anilin, *o*- u. *p*-Toluidin, *m*-Xylidin *C. Bilow, H. Wolfs* 3 2778.
- C₁₈H₁₇ON₅** β -Naphthylamin-azo-2-methylnitrosamino-4-toluol, Bild., Fig., Anal. *J. Pinaow, P. Oesterreich* 3 2929.
- C₁₈H₁₇O₂Sb** Triphenylstibindihydroxyd. — Chlorid, Bild. aus Hg(C₆H₅)₂ u. SbCl₃, Fig., Anal. *J. Hasenbäumer* 3 2911.
- C₁₈H₁₈O₆N₂** Verb. C₁₈H₁₈O₆N₂. — Diäthylester, Bild. aus β -Aminocrotonester u. γ -Phenyl- α -dihydropicolon- β , β' -dicarbonester, Fig., Anal., Constitut. *E. Knoevenagel, A. Fries* 1 764.
- C₁₈H₁₉ON₃** Aethoxy-4-*N*-Phenyl-tetrahydronaphthalinazimid-1,2, Bild., Fig., Anal. *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 901.
- C₁₈H₁₉O₂N** Benzalanilin-Acetylaceton, Bild., Fig., Anal. d. Keto-, Keto-Knol- u. Knol-Form *R. Schiff* 2 1892.
 Farfaryl-phenyllessigsäure-piperid, Bild., Fig., Anal. *H. Röhmer* 1 282.
- C₁₈H₁₉O₆Cl** Verb. C₁₈H₁₉O₆Cl (Chinon aus Chlor-dihydroäthylcedrirt), Bild., Fig., Anal., Constitut. *C. Liebermann, G. Cybulski* 1 618.
- C₁₈H₂₀ON₂** Benzol-azo-*ar*-Tetrahydro- α -naphtholäthyläther, Darst., Fig., Anal., Reduct. u. Semidinumlager. *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 899.
- C₁₈H₂₀O₂N₂** Glyoxim-*N*-2-xylyl-1,3-äther, Bild., Fig., Anal., Spalt. *H. v. Pechmann, A. Nold* 1 560.
 Glyoxim-*N*-4-xylyl-1,3-äther, Bild., Fig. *H. v. Pechmann, A. Nold* 1 560.
 o -Xylylen-di-pyridobiumhydroxyd. — Bromid, Bild., Fig., Anal., Perbromid, Einw. von Ag₂O. — Chlorid, Bild., Fig., Anal. d. Au- u. Pt-Salzes *M. Scholtz* 1 420, 429.
- C₁₈H₂₁O₂N** Phenylurethan des Methyl-Mesityl-Carbinols, Bild., Fig., Anal. *A. Klages, P. Allendorf* 1 1009.
 Phenylurethan des Methyl-Trimethyl-1,2,4-phenyl-5-carbinols, Bild., Fig., Anal. *A. Klages, P. Allendorf* 1 1006.
- C₁₈H₂₁O₃₃N₁₁** Melitriose- (Raffinose-) hendecanitrat, Bild., Fig., Anal. *W. Will, F. Lense* 1 85.
- C₁₈H₂₂ON₂** Amino-4-anilino-3-äthoxy-1-naphthalintetrahydr-5,6,7,8, Bild., Fig., Anal., Azimid, Stilbazoniumverb., Methenylverb., CS₂- u. Salicylaldehyd-Derivat, Ueberf. in β -Anilino-Tetrahydro- α -naphthochinon *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 901.
 p -Aminophenyl- p -Aethoxytetrahydro-*ar*- α -naphthyl-Amin, Bild., Fig., Anal., Verb. gg. Nitrit, FeCl₃,

- $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4, PbO_2$, Acetylverb., Sulfobarnstoff *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 904.
- $C_{18}H_{27}O_7N_4$ Tetramethyldiamino-Glyoxim-*N*-phenyläther, Bild., Eig., Anal., Verb. gg. Mineralsäuren, Phenylhydrazin, alkoh. KOH, Reductions- u. Oxydations-Mittel *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 293.
- $C_{18}H_{27}O_4N_4$ *d*-Phenylglucosazon, Bild. aus Glucosamin *R. Breuer* 2 2197.
- $C_{18}H_{25}O_4N_2$ Chitosamin-diphenylhydrazon, Darst., Eig., Anal. *R. Breuer* 2 2199.
- $C_{18}H_{24}O_2N_2$ *symm.* Di-*p*-athoxyphenyl-äthylendiamin, Einw. von Formaldehyd *C. A. Bischoff* 3 3256.
- $C_{19}H_{31}O_2N_6$ Trimethyl-1,3,7-diamylamino-8-xanthin (Diamylamino-caffein), Bild., Eig., Anal. *A. Ebenhorn, E. Baummeister* 1 1140.
- $C_{18}H_{14}O_2As_2$ Hexa-*i*-propyl-diarsoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *A. Parthell, E. Amort* 1 597.
Hexa-*n*-propyl-diarsoniumhydroxyd, Bild., Eig., Salze, Ueberf. in Propylkathodylsäure *A. Parthell, E. Amort* 1 597.
-
- 18 IV
- $C_{18}H_{11}ON_2Cl$ Chlor-aposafraon, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 1 302.
- $C_{18}H_{12}ON_2Cl_2$ *symm.* Dichlor-4,4'-phenylphenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Chlor-aposafraon u. Chlorphenylsposafraon *O. Fischer, E. Hepp* 1 301.
- $C_{18}H_{12}O_3Cl_3P$ Tri-*p*-chlorphenoxy-O-phosphin, Bild., Eig., Anal., Verb. mit CH_3J , Addit. von Selen *A. Michaelis, Rocholt* 1 1053.
- $C_{18}H_{12}O_5N_2S$ Phenosafranol-*p*-sulfosäure, Bild., Eig., Anal. *G. F. Jaubert* 1 1185.
- $C_{18}H_{15}ON_2Cl$ *N*-Aethyl-chlor-4-naphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild. aus *N*-Aethyl-*i*-rosindon, Eig., Anal. von Doppelsalzen, Nitrat, Jodid, Verb. gg. Amine *O. Fischer, E. Hepp* 2 2478.
- $C_{18}H_{15}O_3SP$ Triphenylsulfophosphat, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Diphenoxyl-sulfophosphorsäure *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1100, 1105.
- $C_{18}H_{10}ON_2S$ Aethyl-phenyl- β -benzyliden-thiohydantoïn, Bild., Eig. *R. Andreasch* 1 137.
- $C_{18}H_{20}ONBr$ α -Brom-*i*-valeryl-benzylanilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2677.
- $C_{18}H_{20}ON_2Cl$ Aethyläther d. Verb. $C_{18}H_{10}ON_2Cl$ (aus Phenylhydrazin u. Butylchlorhydrat), Bild., Eig., Anal. *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1414.
- $C_{18}H_{25}N_2S_4P$ Verb. $C_{18}H_{25}N_2S_4P$, Bild. aus Phenyl-dipiperidin-*N*-phosphin u. CS_2 , Eig., Anal., Constitut., Umwandl. in d. Verb. $C_{17}H_{25}N_2S_4P$ *A. Michaelis, G. Schlüter* 1 1042.

- $C_{15}H_{20}ON_2P$ Dipiperidyl-phenetyl-*N*-phosphin, Bild., *Eig. A. Michaelis, C. Röber* I 1047.
 $C_{15}H_{20}ON_2P$ Aethyl-phenetyl-dipiperidin-phosphoniumhydroxyd.
 — Jodid, Bild., *Eig., Anal. A. Michaelis, G. Schüller* I 1044.

18 V

- $C_{15}H_{17}O_2Cl_3SP$ Tri-*p*-chlorphenoxy-sulfophosphat, Darst., *Eig., Anal. W. Autenrieth, O. Hildebrand* I 1108.
 $C_{15}H_{17}O_2Cl_3PSe$ Tri-*p*-chlorphenoxy-*o*-phosphin-selenid, Bild., *Eig., Anal. A. Michaelis, R. Kachne* I 1055.
 $C_{15}H_{13}O_2N_2BrS$ Brom-2-benzol-1-azo-phenol-benzolsulfonat, Bild., *Eig., Anal. J. T. Hewitt, T. S. Moore, A. E. Pitt* 2 2116.
 Brom-4-benzol-2-azo-phenol-benzolsulfonat, Bild., *Eig., Anal. J. T. Hewitt, T. S. Moore, A. E. Pitt* 2 2117.
 $C_{15}H_{15}O_2NSP$ Diphenoxyl-sulfophosphoranilid, Bild., *Eig., Anal. W. Autenrieth, O. Hildebrand* I 1102.
 $C_{15}H_{17}ON_2SP$ Phenoxy-sulfophosphordianilid, Bild., *Eig., Anal. W. Autenrieth, O. Hildebrand* I 1104.
 $C_{15}H_{19}ON_4SP$ Phenoxy-sulfophosphor-diphenylhydrazid, Bild., *Eig., Anal. W. Autenrieth, O. Hildebrand* I 1104.

 C_{19} -Gruppe.

- $C_{19}H_{15}O$ α -Naphthoflavon, Bild., *Eig., Anal., Constitut., Spalt. St. v. Kostanecki* I 706.
 $C_{19}H_{15}O$ Dioxy-3',4'- α -naphthoflavon. — Methylenäther, Bild., *Eig., Anal., Unterscheid. von Piperonal-naphthocumaranon, Spalt., Constitut. St. v. Kostanecki* I 708.
 $C_{19}H_{17}O_2$ Methoxy-bisdiketohydrinden, Bild., *Eig., Anal., Na- u. Ag-Salz, Einw. von HJ S. Gabriel, E. Leupold* I 1172.
 $C_{19}H_{17}O_2$ Benzalaceto-2- α -naphthol, Bild., *Eig., Anal., Acetylverb. u. Dibromid ders. St. v. Kostanecki* I 705.
 $C_{19}H_{17}O_3$ Phenyl- β -oxynaphtyl-methoxy-essigsäureacton, Bild., *Eig., Anal. H. Simonis* 3 2824.
 $C_{19}H_{17}O_3$ Vulpinsäure, *Constitut. E. Erlenmeyer jun., M. Luss* 2 2218.
 $C_{19}H_{17}N_4$ C,N-Dimethyl-imidazolo-5,6-naphthophenazin, Bild., *Eig., Anal., Chlorhydrat F. Kehrman, F. Zimmerli* 2 2409.
 $C_{19}H_{15}N_3$ Tolusoposafrafin, s. u. $C_{19}H_{17}ON_3$.
 $C_{19}H_{17}N$ Diphenyl-*o*-toluidin, Darst., *Eig., Anal., Einw. von N₂O₃, Nachweis von Salpetersäure mittels — C. Häussermann, E. Bauer* 3 2989.
 $C_{19}H_{15}O$ Dibenzal-diäthylketon, Bild. aus β,β' -Dimethyl- α,α' -diphenyl-tetrahydro- γ -pyron, *Eig., Anal., Mol.-Gew., Einw. von Br, NH₂. OH D. Vorländer, F. Wilcke* 2 1887.
 $C_{19}H_{15}O_3$ Di-*o*-methoxybenzal-aceton, Bild., *Eig., Anal., Tetra-bromid P. Petrenko-Kritschenko* 2 1511.
 $C_{19}H_{15}O_6$ Diphenacetyl-glycerinsäure. — Methylester, *Opt. Verh. L. Tschugaeff* 2 1779.

- $C_{19}H_{20}O_2$ β,β' -Dimethyl-*n,n'*-diphenyl-tetrahydro- γ -pyron, Ueberf. in Dibenzal-diäthylketon *P. Vorländer, F. Wilcke* 2 1886.
- $C_{19}H_{20}O_4$ Di-*o*-anisyl-tetrahydro- γ -pyron, Bild., Fig. Anal., Ueberf. in Di-*o*-methoxybenzal-aceton *P. Patrenko, Krütschenko* 2 1510.
- $C_{19}H_{20}O_7$ Rhizonsäure, Vork., Fig., Anal., Spalt. dch. Ba (OH)₂ *O. Hesse* 1 664.
- $C_{19}H_{20}O_8$ Anhydrodiacetylpikrotin, Bild., Fig., Anal., Bezieh. zum Pikrotoxid von Paternó u. Ogliodoro *R. J. Meyer, P. Brugger* 3 2973.
Verb. $C_{19}H_{20}O_8$ (aus Pikrotoxin, von Paternó u. Ogliodoro), Ident. mit Diacetyl-pikrotoxinin *R. J. Meyer, P. Brugger* 3 2968.
- $C_{19}H_{20}N_2$ Cinchon, Ueberf. in Sulfocinchon *W. Königs, M. Höppner* 2 2361.
- $C_{19}H_{22}N_2$ Desoxycinchonidin, Bild., Fig., Anal. d. Jodmethylats u. Ueberf. dess. in Methyl-desoxycinchonidin *W. Königs, M. Höppner* 2 2355.
Desoxycinchonin, Bild., Fig., Anal. d. Jodmethylats u. Ueberf. dess. in Methyl-desoxycinchonidin *W. Königs, M. Höppner* 2 2357.
Dihydrocinchon, Fig., Anal., Verh. gg. Schwefelsäure *W. Königs, M. Höppner* 2 2363.
- $C_{19}H_{23}N_3$ *p*-Diäthylaminobenzyliden-*p*-aminodimethylanilin, Bild., Fig., Anal., Chlorhydrat *R. Mühlau* 2 2253.
- $C_{19}H_{26}O_2$ Phenylpropionsäure-mentholester (α)D, [M]D, D²⁰, K_{15} *L. Tschügasseff* 2 1778.
- 19 III
- $C_{19}H_{19}O_4N_3$ Phenosafranol-carbonsäure-2, Bild., Fig., Anal. d. Na-Salzes *G. F. Jaubert* 1 1184.
- $C_{19}H_{11}O_2Br_2$ Benzalaceto-2- α -naphtol-Dibromid. — Acetylverb., Bild., Fig., Anal., Ueberf. in α -Naphtoflavon *St. v. Kostanecki* 1 706.
- $C_{19}H_{11}O_3S$ *o*-Benzoyl-diphenylsulfon, Bild., Fig. *R. List, M. Stein* 2 1663.
 α -Diphenyl-tolylsulfon, Bild., Fig., Anal., Verh. gg. alkoh. KOH *R. List, M. Stein* 2 1663.
- $C_{19}H_{11}O_5S$ *o*-Sulfobenzoesäure-diphenylester, Bild., Fig. *R. List, M. Stein* 2 1661.
- $C_{19}H_{15}O_2N_5$ III-*m*-Nitro-formazylobenzol, Bild., Fig. *E. Wedekind, L. Stauwe* 2 1756.
III-*o*-Nitro-formazylobenzol, Bild., Fig. *E. Wedekind, L. Stauwe* 2 1756.
III-*p*-Nitro-formazylobenzol, Bild., Fig. *E. Wedekind, L. Stauwe* 2 1756.
- $C_{19}H_{15}O_3N_5$ *p*-1-Nitro-*p*-III-oxy-formazylobenzol, Bild., Fig., Anal. *E. Wedekind* 1 473.

- C₁₉H₁₆O₄N₂** II-Phenyl-III-p-oxyphenyl-I-p-nitrophenyl-tetra-
zoltiumhydroxyd (p-I-Nitro-p-III-oxy-triphenyl-
tetrazoltiumhydroxyd). — Chlorid, Bild., Fig., Anal.
E. Wedekind 1 477.
- C₁₉H₁₆ON₂** Phenyltoluophenazoniumhydroxyd, Darst. aus Tolu-
aposafranin, Salze, Einw. von NH₃ *F. Kehrman, A. Wetter*
1 972; Constitut., Verb. gg. Basen *F. Kehrman* 1 980.
Salicyliden-p-aminodiphenylamin, Bild., Fig., Einw.
von Phenyl- u. p-Nitrophenyl-Hydrasin *E. Bamberger,*
J. Lagutt 2 1506; *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand*
2 1514, 1521.
- C₁₉H₁₆ON₄** N-Benzol-azo-benzonylaxilidoxim, Bild., Fig., Anal.
d. Na-Salzes, Constitut. *H. Ley* 1 244.
- C₁₉H₁₆O₂N₂** Nitro-Diphenyl-o-toluidin, Bild., Fig., Anal. *C. Hüusser-*
mann, F. Bauer 3 2989.
- C₁₉H₁₆O₁₁N₂** Säure C₁₉H₁₆O₁₁N₂ (aus Acetondicarbonsäure u. p-Nitro-
benzaldehyd), Bild., Fig., Ueberf. in Di-p-nitrobenzal-aceton
P. Petrenko-Kritschenko 2 1511.
- C₁₉H₁₇ON₃** Toluaposafranin (Methyl-aposafranin). — Salze,
Darst. aus einem Toluaposafraninchlorid von Geigy, Fig., Anal.,
F. Kehrman, A. Wetter 1 967; Constitut. *F. Kehrman*
1 981. — Acetylverb., Bild., Fig., Constitut. — Chlorid,
Bild., Fig., Pt-Salz, Verb. gg. NH₃, Dimethylamin, Anilin.
— Nitrat, Bild., Fig., Anal. *F. Kehrman, A. Wetter* 1 969.
isom. Toluaposafranin. — Chlorid, Bild., Fig., Constitut.
F. Kehrman, A. Wetter 1 974; Constitut. *F. Kehrman*
1 981.
- C₁₉H₁₇O₃P** Benzylphosphinsäure-diphenylester, Bild., Fig., Anal.
A. Michaelis, R. Kaehne 1 1051.
- C₁₉H₁₈OBr₂** Dibenzal-diäthylketon-tetrabromid, Bild., Fig., Anal.
D. Vortländer, F. Wilcke 2 1887.
- C₁₉H₁₈O₃Br₄** Di-o-methoxybenzal-aceton-Tetrabromid, Bild., Fig.
P. Petrenko-Kritschenko 2 1511.
- C₁₉H₁₉ON₅** β-Naphthylamin-azo-5-methylnitrosamino-4-xylol-1,3,
Bild., Fig., Anal. *J. Pinnow, P. Oesterreich* 3 2933.
- C₁₉H₁₉O₁P** Methyl-triphenoxy-O-phosphoniumhydroxyd. —
Jodid, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in Methylphosphinsäure-
diphenylester *A. Michaelis, R. Kaehne* 1 1049.
- C₁₉H₂₀ON₂** Aethoxy-4-N-Phenyl-tetrahydronaphthimidazol, Bild.,
Fig., Anal. *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 902.
- C₁₉H₂₀O₅N₂** Verb. C₁₉H₂₀O₅N₂. Bild. aus Hydrocotarnin u. m-Nitro-
benzaldehyd, Fig., Anal., Salze, Constitut. *J. Kersten* 2 2100.
- C₁₉H₂₂ON₂** Base C₁₉H₂₂ON₂, Bild. aus Hydrojodeinchonin, Fig., Anal.,
Salze, mögl. Ident. mit Allocinchonin od. Apoisochonin
W. Königs, M. Höppner 2 2360.
Cinchonin, Siedepunktsarb. d. Wassers deh. — Tartrato
W. Marckwald, A. Chwolles 1 786, 794; Oxydat. mit
CrO₃, Verb. des Hydrojod-Cinchoninchlorids u. Cinchonin

- neg. Phosphorsäure (Abspalt. von Formaldehyd) *W. Königs, M. Höppner* 2 2868.
 β -*i*-Cinchonin, Bild. aus Hydrojodeinchonin, *Eig., ZnCl₂-Doppelsalz W. Königs, M. Höppner* 2 2860.
 $C_{10}H_{11}O_4N_3$ Malonyl-phenetidid, Bild., *Eig., Anal., Verh. gg. Formaldehyd C. A. Bischoff* 3 3257.
 $C_{10}H_{11}O_2N_3$ *N*-Di-*p*-äthoxyphenyl-tetrahydroglyoxalin, Bild., *Eig., Anal. C. A. Bischoff* 3 3256.
 $C_{10}H_{20}O_2P$ Methylphosphinsäure-di-*pe*-cumylester, Bild., *Eig., Anal. A. Michaelis, R. Kachne* 1 1052.
 $C_{10}H_{12}N_2Br$ Jonon-*p*-bromphenylhydraxon, Bild., *Eig., Verwend. zum Nachweis von Jonon F. Tiemann* 1 846.
 α -Jonon-*p*-bromphenylhydraxon, Bild., *Eig. F. Tiemann* 1 877; Verwend. zur Isolir. von α -Jonon, *Anal. ders.* 2 2928.
 β -Jonon-*p*-bromphenylhydraxon, Bild., *Eig., Anal. F. Tiemann* 1 872.
 pe -Jonon-*p*-bromphenylhydraxon, Bild., *Eig. F. Tiemann* 1 846.
 $C_{10}H_{10}N_2S$ Phenylthioharnstoff d. Base $C_{12}H_{21}N_3$ (aus Nitroso-*a*-pipercolin), Bild., *Eig., Anal. R. Widera* 2 2278.
 $C_{10}H_{13}O_2N_2$ *o*-Xylylen-diäthylamin-piperidyl-bis-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., *Eig., Anal. M. Scholtz* 1 428.
 19 IV
 $C_{10}H_{14}O_4NP$ Benzol-oxyphosphazo-salol (Oxyphosphazoverb. d. Salol-*O*-phosphinsäure) Bild., *Eig., Anal. A. Michaelis, W. Kerkhof* 2 2178.
 $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ ω -Dianilino-tolylsulton, Bild., *Eig. R. List, M. Stein* 2 1658.
 o -Sulfobenzoesäuredianilid, Bild., *Eig. R. List, M. Stein* 2 1658.
 $C_{10}H_{16}O_4Cl_2P$ Methyl-tri-*p*-chlorphenoxy-phosphoniumhydroxyd. — Jodid, Bild., *Eig., Anal., Uebers. in Methylphosphinsäure-di-*p*-chlorphenylester A. Michaelis, Rocholl* 1 1053.
 $C_{10}H_{20}ON_2S$ Aethoxy-4-*N*-Phenyl- μ -merkaptotetrahydro-naphtimidazol, Bild., *Eig., Anal. P. Jacobson, A. Turnbull* 1 903.
 $C_{10}H_{20}O_2N_2S$ Cinchensulfosäure, Bild., *Eig., Anal. W. Königs, M. Höppner* 2 2863.
 Sulfocinchon, Darst., *Eig., Anal., Uebers. in Cinchensulfosäure, Oxydat. W. Königs, M. Höppner* 2 2861.
 $C_{10}H_{17}ONCl_3$ Propyläther d. Verb. $C_{10}H_{15}ONCl_3$ (aus Phenylhydrazin u. Butylchlorhydrat) Bild., *Eig., Anal. H. Brunner, K. Eiermann* 2 1414.
 $C_{10}H_{27}N_2S_4P$ Verb. $C_{10}H_{27}N_2S_4P$, Bild. aus Dipiperidin-*p*-tolyl-*N*-phosphin u. CS_2 , *Eig., Anal. A. Michaelis, G. Schütler* 1 1046.
 19 V
 $C_{10}H_{15}O_2N_2BrS$ *m*-Brom-*p*-toluol-azo-phenolbenzolsulfonat, Bild., *Eig., Anal. J. T. Hewitt, H. E. Stevenson* 2 1783.

C₂₀-Gruppe.

- C₂₀H₆O₆ Dianhydrobisdiketohydrinden-dicarbonensäure, Bild.,
Fig. Anal., Ag-Salz *F. Ephraim* 2 2088.
- C₂₀H₁₀O₇ Anhydrobisdiketohydrinden-dicarbonensäure, Bild.,
Fig. Anal., Salze *F. Ephraim* 2 2088.
- C₂₀H₁₂O₃ Fluoran, Nitric, Bild. aus Diamino-2,7-fluoran *R. Meyer,*
L. Friedland 2 1740, 1743.
- C₂₀H₁₂O₄ Dioxy-3',4'- α -naphtholflavon-methylenäther, Bild.,
Fig., Anal., Unterscheid. von Piperonal-naphthocumaranon,
Spalt., Constitut. *St. v. Kostanecki* 1 708.
- C₂₀H₁₂O₅ Dioxy-2,7-fluoran (Hydrochinonphthalin), Bild., Fig.,
Anal. *R. Meyer, L. Friedland* 2 1743.
- C₂₀H₁₄O₂ Benzyl-oxy-diphenylketon, Bild., Fig. *G. Heyl* 3 3084.
- C₂₀H₁₄O₄ Diphenyl-phthalid, Nitric, *R. Meyer, L. Friedland* 2 1741.
- C₂₀H₁₄O₄ Dimethyl-bisdiketohydrinden, Darst. aus Bisdiketo-
hydrinden, Bild. aus β -Methyl-diketohydrinden, Fig., Anal.,
Verh. *ag. HJ S. Gabriel, E. Leupold* 1 1163.
- C₂₀H₁₄O₅ Piperonalsaceto-2- α -naphthol, Bild., Fig., Anal., Acetyl-
verb. u. Dibromid ders. *St. v. Kostanecki* 1 707.
- C₂₀H₁₄O₆ Methyl-methoxy-bisdiketohydrinden, Bild., Fig., Anal.
S. Gabriel, E. Leupold 1 1171.
- C₂₀H₁₄O₆ Dimethoxy-bisdiketohydrinden, Bild., Fig., Anal.,
Einw. von *HJ S. Gabriel, E. Leupold* 1 1169.
- C₂₀H₁₄Hg α -Dinaphthyl-quecksilber, Einw. von N₂O₃, N₂O₄, NO
J. Kuns 2 1530.
- C₂₀H₁₅N β -Dinaphthylamin, Condensat. mit Nitrosophenol *O. Fischer,*
E. Hepp 2 2481.
- C₂₀H₁₆O₃ Phenyl- β -oxynaphthyl-äthoxy-essigsäurelacton, Bild.,
Fig., Anal. *H. Simonis* 3 2824.
- C₂₀H₁₆O₇ Säure C₂₀H₁₆O₇. — Methyl ester, Bild. aus Dichlor-bis-
diketohydrinden u. Na-Methylat, Fig., Anal. d. Na-Salzes,
Constitut. *S. Gabriel, E. Leupold* 1 1168.
- C₂₀H₁₆N₂ Amino-4-dinaphthylamin, Einw. von SOCl₂ *A. Francke*
2 2182.
- C₂₀H₁₇N₃ *p*-Methyl-toluoposafrafin s. u. C₂₀H₁₉ON₂.
- C₂₀H₁₈O₄ Phenyl- β -oxynaphthyl-äthoxy-essigsäure, Bild.,
Fig., Anal. d. Ba-Salze *H. Simonis* 3 2825.
- C₂₀H₁₈N₄ Dis-*p*-aminobenzyliden-*p*-phenylendiamin, Bild.,
Fig., Anal. *R. Möhlau* 2 2234.
- C₂₀H₁₉N Formazyl-*o*-toluol, Bild., Fig. *E. Wedekind, L. Stauwe*
2 1756.
- C₂₀H₁₉N Dibenzylanilin, Bild. bei d. Einw. von Benzylanilin auf
 α -Brompropionester, Fig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2674.
- C₂₀H₁₉N₅ β -Naphthylamin-azo-3-Trimethyl-C,N,2-benz-
imidazol, Bild., Fig., Anal. *J. Farrow, A. Matcovich*
2 2518.
- β -Naphthylamin-azo-4-Trimethyl-C,N,2-benz-
imidazol, Bild., Fig., Anal. *J. Farrow, A. Matcovich* 2 2521.

- $C_{20}H_{20}N_2$ *symm.* Diphenyl-*o*-xylylendiamin, Bild., Eig., Anal. *A. Parthelt, Th. Schumacher* 1 591; *M. Scholtz* 2 1707 Anm.
- $C_{20}H_{20}N_2$ Methyl-desoxycinchonidin, Bild., Eig., Anal., Salze, Spalt. dch. Säuren, Oxydat., Methylier., Bild. aus Desoxy-cinchonin-Jodmethylat, Ident. von Methyl-desoxycinchonin u. Methyl-desoxycinchonidin. — Jodmethylat, Bild., Eig., Anal. *W. Koenigs, M. Hüppner* 2 2355.
- $C_{20}H_{26}O_2$ Rhodinol-opiansäureester, Bild., Eig., Anal., Constitut., Spalt. *E. Erdmann* 1 358.
- $C_{20}H_{26}N_4$ Dibutyl-oxazon, Bild., Eig., Anal. *A. Basse, H. Klinger* 1 1219.
- $C_{20}H_{30}O_7$ α -Dicarvelon, Bild. aus Carvon *C. Harries, F. Kaiser* 2 1807.
- $C_{20}H_{34}O_2$ Verb. $C_{20}H_{34}O_2$, Bild. aus Palegon *C. Harries, G. Röder* 2 1810.
- $C_{20}H_{34}O_{10}$ Verb. $C_{20}H_{34}O_{10}$ [Strophanthin (Fraser)], vgl. Sachregister.
- $C_{20}H_{30}O_4$ Di-*i*-butyl-acetylglykol-di-*i*-valeriat (sog. Divaleryl), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Valeroln *A. Basse, H. Klinger* 1 1222.
- 20 III
- $C_{20}H_7O_{13}N_5$ Pentanitro-fluoran, Bild., Eig., Anal. *R. Meyer, L. Friedland* 2 1744.
- $C_{20}H_9O_9N_3$ Trinitro-fluoran, Bild., Eig., Anal. *R. Meyer, L. Friedland* 2 1743.
- $C_{20}H_{10}O_7N_2$ Dinitro-2,7-fluoran, Bild., Eig., Anal., Reduct. *R. Meyer, L. Friedland* 2 1741.
- $C_{20}H_{13}O_3N$ Phenylcarbaminsäure-diphenylenketonestere, Bild., Eig. *G. Heyl* 3 3034.
- $C_{20}H_{14}ON_2$ α -Naphthalin-azo- β -naphтол, Bild., Eig. *J. Kunz* 2 1531.
- $C_{20}H_{14}O_2N_2$ Diamino-2,7-fluoran, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Fluoran u. Dioxy-2,7-fluoran *R. Meyer, L. Friedland* 2 1742.
- $C_{20}H_{14}O_4Br_2$ Piperonalaceto-2- α -naphтол-Dibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dioxy-3,4'- α -naphtho-flavon-methylenäther *St. v. Kostanecki* 1 708.
- $C_{20}H_{14}O_{12}N_4$ Dimesoxalsäure-hydrazo-3,8-diphenyl-dicarbon-säure-2,9. — Hexaäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. Blaw, U. v. Reden* 3 2580.
- $C_{20}H_{15}ON_3$ N-Aethyl-triphenazinnoxazin, Bild., Eig., Anal. *E. Diepolder* 1 499.
- $C_{20}H_{16}O_4N$ Phenyl-*m*-oxyphenyl-phtalaminsäure, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz, Äthylester, Methyl- u. Äthyl-Äther, Acetyl- u. Benzoyl-Prod., Ueberf. in Diphenylrhodamin *A. Piutti, R. Piccoli* 2 1331.
- Phenyl-*p*-oxyphenyl-phtalaminsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Äthylester, Methyl- u. Äthyl-Äther, Acetyl- u. Benzoyl-Prod. *A. Piutti, R. Piccoli* 2 1329.
- $C_{20}H_{15}O_4N_3$ III-Nitro-formazybenzol-II-*m*-carbonsäuren, Bild., Eig., Anal. d. *m*-Verb. *E. Wedekind, L. Staupe* 2 1756.

$C_{20}H_{15}O_7N_7$	<i>asymm.</i> Dimethyl-Trinitro-2,4,6-phenosafranin s. u. $C_{20}H_{17}O_7N_7$.
$C_{20}H_{15}O_2N_1$	Formazylbenzol-II-m-carbonsäure, Bild., Fig., Anal., Oxydat. zu Triphenyl-tetrazoliumchlorid-II-m-carbonsäure <i>E. Wedekind, L. Stauve 2 1755.</i>
$C_{20}H_{15}O_3N_1$	Triphenyl-tetrazoliumhydroxyd-II-m-carbonsäure. — Jodid, Bild., Fig. <i>E. Wedekind, L. Stauve 2 1755.</i>
$C_{20}H_{15}O_7N_6$	Dimethylamino-3-N-Trinitro-2,4,6-phenyl-phenazoniumhydroxyd (N-Dimethyl-Trinitro-2,4,6-aposafrafin), Bild. d. Chlorides <i>G. F. Jaubert 1 1183.</i>
$C_{20}H_{16}O_{10}N_4$	Bis-Nitro-m-opindolon, Bild., Fig., Anal., Constitut., Reduct. <i>A. Bistrzycki, E. Fink 1 934.</i>
$C_{20}H_{17}O_3N_3$	<i>p</i> -III-Methoxy- <i>p</i> -I-nitro-formazylbenzol, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in <i>p</i> -III-Methoxy- <i>p</i> -I-nitrotriphenyltetrazoliumjodid <i>E. Wedekind 1 475.</i>
$C_{20}H_{17}O_1N_3$	II-Phenyl-III- <i>p</i> -methoxyphenyl-I- <i>p</i> -nitrophenyl-tetrazoliumhydroxyd (<i>p</i> -III-Methoxy- <i>p</i> -I-nitrotriphenyltetrazoliumhydroxyd). — Jodid, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in <i>p</i> -I-Nitrodiphenyltetrazol <i>E. Wedekind 1 476.</i>
$C_{20}H_{17}O_7N_3$	Amino-6-dimethylamino-3-N-Trinitro-2,4,6-phenylphenazoniumhydroxyd (<i>asymm.</i> Dimethyl-Trinitro-2,4,6-phenosafranin). — Chlorid, Bild., Fig., Anal., Ueberf. in N-Dimethyl-Trinitro-2,4,6-aposafrafin <i>G. F. Jaubert 1 1183.</i>
$C_{20}H_{18}ON_2$	Benzanilidoxim-O-benzyläther. Bild., Fig., Anal. <i>H. Ley 1 211, 242.</i> <i>symm.</i> Dimethyl-phenylphenazoniumhydroxyd, Bild. aus <i>symm.</i> Dimethyl-phenosafranin u. Dimethyl-aposafrafin, Salze, Fig., Anal. ders., Constitut., Ueberf. in Dimethyl-aposafrafin <i>F. Kehrmann, A. Wetter 1 975.</i>
$C_{20}H_{18}O_2N_2$	Phenyl(a)-benzyl(b)-oxy(b)-benzenylamidin (Benzonyl-benzyl oxyamid-phenylimidin), Darst., Fig., Anal., Vergl. mit Azohydroxyamiden, Ca-Salz <i>H. Ley 1 243.</i>
$C_{20}H_{18}O_2N_2$	Phenyl-Harnstoff d. Methylnaphtomorpholins, Bild., Fig., Anal. <i>R. Störner, M. Franke 1 760.</i>
$C_{20}H_{18}O_1N_1$	Di- <i>o</i> -nitrophenyl- <i>o</i> -xylylendiamin, Bild., Fig., Anal. <i>M. Scholtz 1 630.</i>
$C_{20}H_{18}N_2Cl_2$	<i>o</i> -Xylylen-bis- <i>o</i> -chloranilin, Bild., Fig., Anal. <i>M. Scholtz 1 1157.</i>
$C_{20}H_{18}N_2Br_2$	<i>o</i> -Xylylen-bis- <i>o</i> -bromanilin, Bild., Fig., Anal. <i>M. Scholtz 1 1157.</i>
$C_{20}H_{18}N_2S$	Phenyl-benzhydryl-thioharnstoff, Bild., Fig. <i>L. Gattermann, K. Schnitzspahn 2 1773.</i>
$C_{20}H_{19}ON_3$	<i>symm.</i> Dimethyl-aposafrafin, Bild. aus Dimethyl-phenosafranin u. Dimethyl-phenylphenazoniumsalzen, Fig., Anal. von Salzen, Acetylprod. d. Chlorids <i>F. Kehrmann, A. Wetter 1 976.</i>

- Methyl-2-amino-3-N-p-Tolyl-phenazoniumhydroxyd (*p*-Methyl-toluaposafrain), Bild., Eig. *G. F. Jaubert* 1 1187.
- $C_{20}H_{19}ON_2$ Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-4,6-benzol, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 1 490.
- $C_{20}H_{20}ON_2$ *symm.* Dimethyl-phenosafrain (aus einem Toluosafrain von Goigy), Ueberf. in Dimethyl-aposafraïn u. Dimethyl-phenylphenazoniumsalz *F. Kehrman, A. Wetter* 1 975.
- $C_{20}H_{20}O_4S_2$ Tetramethyläther $C_{20}H_{20}O_4S_2$ (aus Dithiodiphtalyl) s. Verb. $C_{16}H_{12}O_4S_2$.
- $C_{22}H_{22}O_4N_2$ Dis-aceton-dihydrazino-3,8-diphenyl-dicarbon-säure-2,9, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, U. v. Reden* 3 2581.
- $C_{20}H_{21}O_2N_2$ Chinin, Bild. u. Eig. d. *d*-, *l*- u. *inact.* braunweins. — *A. Ladenburg* 1 525; *A. Ladenburg, W. Herz* 1 937; Verh. gg. SO_2 *W. Koenigs, M. Höppner* 2 2364.
- $C_{20}H_{25}O_2Cl$ Chlor-dihydroäthylcedrret, Bild., Eig., Anal., Acetyl-verb., Einw. von $FeCl_3$ *C. Liebermann, G. Cybulski* 1 616.
- $C_{20}H_{25}NS_2$ Trimethylpiperidin-diphenylmerkaptol, Eig. — Chlorhydrat. Bild., Eig., Anal., Oxydat. *H. Pauly* 3 3149.
- $C_{20}H_{20}ON_2$ Desoxycinchonidin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-desoxycinchonidin *W. Koenigs, M. Höppner* 2 2355.
- Desoxycinchonin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-desoxycinchonidin *W. Koenigs, M. Höppner* 2 2357.
- $C_{20}H_{27}O_2N$ β -Methyl-morphimethin-methylhydroxyd, Ueberf. in Morphenol-methyläther *E. Vongerichten* 1 54.
- $C_{20}H_{36}O_2N_2$ *o*-Xylylen-dipiperidyl-bis-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *M. Scholte* 1 427.
- $C_{20}H_{40}O_2N_2$ *o*-Xylylen-di-triäthylammoniumhydroxyd. — Bromid, Bild. — Chlorid, Pt-Salz *A. Partheil, Th. Schumacher* 1 593.

20 IV

- $C_{20}H_{17}ON_2S$ Thionylamino-4-dinaphtylamin, Bild., Eig., Anal. *A. Francke* 3 2182.
- $C_{20}H_{15}O_2N_4Cl$ III-*o*-Chlor-formazylbenzol-II-*m*-carbon-säure, Bild., Eig. *F. Wedekind, L. Stauwe* 2 1755.
- $C_{20}H_{15}O_3SP$ Di- β -naphtoxyl-sulfophosphorsäure, Bild., Eig., Anal. d. Amide *W. Auchenrieth, O. Hildebrand* 1 1110.
- $C_{20}H_{15}O_2N_2Br_2$ Bis-Brom-*m*-opindolon, Bild., Eig., Anal., Constat., Reduct. *A. Histrzycki, E. Fink* 1 930.
- $C_{20}H_{18}O_4N_2S$ *m*-Phenetol-azo-phenol-benzolsulfonat, Bild., Eig., Anal. *J. T. Hewitt, T. S. Moore, A. E. Pitt* 2 2119.
- o*-Phenetol-azo-phenol-benzolsulfonat, Bild., Eig., Anal. *J. T. Hewitt, T. S. Moore, A. E. Pitt* 2 2118.

p-Phenetol-azo-phenol-benzolsulfonat, Bild., Fig.,
Anal. *H. J. Hewitt, T. S. Moore, A. E. Pitt* 2 2120.

$C_{20}H_{18}O_6N_2Br_2$ Dihydro-Bis-brom-*m*-opindolon, Bild., Fig., Anal.
A. Bistrzycki, E. Fink 1 932.

$C_{20}H_{20}O_4N_2S_2$ Di-*p*-toluolsulfosäure-bis-trimethylendiimid, Bild.,
Fig., Anal., Mol.-Gew. *W. Marckwald, A. Frhr. v. Droste-
Huelshoff* 3 3264.

20 V

$C_{20}H_{16}O_2NSP$ Di-*p*-naphtoxyl-sulfophosphoramid, Bild., Fig.,
Anal. *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 1 1110.

$C_{20}H_{20}O_2NSP$ Di-*p*-kreaoxyl-sulfophosphor-anilid, Bild., Fig., Anal.
W. Autenrieth, O. Hildebrand 1 1108.

C₂₁-Gruppe.

$C_{21}H_{10}O_3$ Verb. $C_{21}H_{10}O_3$, Bild. aus Benzoingelb, Fig., Anal. *C.
Graebe* 3 2978.

$C_{21}H_{12}O_3$ Formaldehydo-oxynaphtofluoron, Bild., Fig., Anal.
L. Kahl 1 147.

$C_{21}H_{12}O_4$ Benzoingelb, Bild., Fig., Anal., Constitut., Diacetylprod.,
Salze, Einw. von Zinkstaub, Salpetersäure, NaOH, Br,
NH₂.OH, sd. Nitrobenzol u. Naphtalin *C. Graebe* 3 2975.

$C_{21}H_{16}O_4$ Methylen-dinaphtoresorin, Bild., Fig., Anal., Ueberf.
in Formaldehydo-oxynaphtofluoron *L. Kahl* 1 146.

$C_{21}H_{18}N_2$ Hydrobenzamid (Tribenzaldiamin), Ueberf. in Phe-
nyldihydrolutidindicarbonsäureester *E. Knoevenagel* 1 742;
Einw. von Malonsäure, Ueberf. in Zimmtsäure *ders.* 3 2603.

$C_{21}H_{20}N_4$ Formazyl-*asym-m*-*m*-xyloI, Bild., Fig. *E. Wedekind,
L. Stauwe* 2 1756.

$C_{21}H_{21}N_3$ Trimethylentrianiilin (Anhydroformanilin), Bild.,
Fig., Mol.-Gew. *C. A. Bischoff* 3 3251.

$C_{21}H_{21}Sb$ *p*-Tritölylstibin, Einw. von SbCl₃ *J. Hasenbäumer* 3 2914.

$C_{21}H_{24}O_6$ Di-*γ*-phenoxypropyl-malonsäure. — Diäthylester,
Bild., Fig. *A. Günther* 2 2136.

$C_{21}H_{20}O$ Phenyl-*p-n*-Octyl-phenyl-Keton, Bild., Fig., Anal.,
Oxim *P. Lipinski* 1 939.

$C_{21}H_{26}N_2$ ω'-Piperidyl-ω²-di-*i*-butylamino-*o*-xyloI (*o*-Xy-
lylen-piperidyl-di-*i*-butylamin), Bild., Fig., Anal.
M. Scholtz 1 419, 428.

21 III

$C_{21}H_{12}O_4Br_2$ Benzoingelb-Dibromid, Bild., Fig., Anal. *C. Graebe*
3 2977.

$C_{21}H_{16}O_4N_4$ Formazylbenzol-II-*m*-III-*m*-dicarbonsäure, Bild., Fig.
E. Wedekind, L. Stauwe 2 1755.

Formazylbenzol-II-*m*-III-*o*-dicarbonsäure, Bild., Fig.,
Anal. *E. Wedekind, L. Stauwe* 2 1755.

Formazylbenzol-II-*m*-III-*p*-dicarbonsäure, Bild., Fig.,
Anal. *E. Wedekind, L. Stauwe* 2 1755.

- $C_{21}H_{17}O_4N$ Phenyl-*m*-methoxyphenyl-phtalaminsäure, Bild.,
Eig., Anal., Ag-Salz *A. Piutti, R. Piccoli* 2 1332.
Phenyl-*p*-methoxyphenyl-phtalaminsäure, Bild., Eig.,
Anal., Ag-Salz *A. Piutti, R. Piccoli* 2 1330.
- $C_{21}H_{18}ON_2$ Benzalverb. d. Phenyl-anilino-acetamide, Bild.,
Eig., Anal., Umwandl. *W. v. Miller, J. Pöchl* 3 2700.
- $C_{21}H_{19}ON$ Benzalacetophenocanilin, Bild., Eig., Anal. *J. Tambor,
F. Wildt* 1 352.
- $C_{21}H_{19}O_3N$ Benzol- β -naphthylamin-Acetessigsäure. — Aethyl-
ester, Bild., Eig., Anal. d. Enol- u. Keto-Form *R. Schiff*
2 1389.
- $C_{21}H_{19}O_4N$ Diphenyl-dihydrolutidin-dicarbonsäure. — Aethyl-
ester, Bild. aus Enol-Benzalanilin-acetessigester *R. Schiff*
1 604 Ann.
- $C_{21}H_{20}ON_2$ Salicyliden-*p*-aminoditolyamin, Bild., Eig., Anal.,
Einw. von Phenylhydrazin *E. Bamberger, H. Büsdorf, H.
Sand* 2 1519, 1522.
- $C_{21}H_{21}ON_6$ Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-6-benzol-4-
o-toluol, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolfe* 1 491.
Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-6-benzol-4-
p-toluol, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolfe* 1 492.
Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-4-benzol-6-
o-toluol, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolfe* 1 491.
Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-4-benzol-6-
p-toluol, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolfe* 1 493.
- $C_{21}H_{21}O_3P$ Tri-*m*-kresoxyl-*O*-phosphin (Phosphorigsäure-tri-
m-kresylester), Bild., Eig., Anal., [Addit. von Jodal-
kylon *A. Michaelis, R. Kaehne* 1 1052.]
Tri-*p*-kresoxyl-*O*-phosphin (Phosphorigsäure-tri-
p-kresylester), Bild., Eig., Anal., Addit. von Alkylba-
loiden *A. Michaelis, R. Kaehne* 1 1051.
- $C_{21}H_{22}ON_4$ *asymm. N*-Dimethyl-tolusafranin, Bild., Eig. [*F. Ketr-
mann, A. Weller* 1 970. §]
- $C_{21}H_{22}O_2N_2$ Strychnin, Spalt. von Zimmtsäuredibromid mittels — *W.
Marckwald, B. Chwolles* 1 785; Darst. von *d*-, *l*- u. *r*-
weins. —, Eig., Anal., Löslichk. in Wasser, spec. Gew.
A. Ladenburg, G. Doctor 2 1970.
- $C_{21}H_{22}O_2N_6$ Phenylhydrazino-malonsäurediphenylhydrazid,
Bild., Eig., Anal. *W. Wislicenus, M. Münscheheimer*
1 553.
- $C_{21}H_{22}O_5N_2$ *tert*-Butyl-benzalaceto-dinitro-xylol, Bild., Eig. *A.
Baur-Thurgau* 2 1346.
- $C_{21}H_{28}ON_2$ Methyldeoxycinchonidin-methylhydroxyd. — Jo-
did, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. NaOH *W. Königs, M.
Höppner* 2 2357.
p,p'-Tetraäthyldiamino-benzophenon, Einw. von Na
u. Alkohol *A. Klages, P. Allendorf* 1 1002.

$C_{21}H_{30}ON_7$ *pp'*-Tetraäthylamino-benzhydrol, Bild., Eig., Anal.,
Einw. von NH_3 . OH. A. Klages, P. Allendorf 1 1002.

C_{22} -Gruppe.

$C_{22}H_{16}N_3$ Rosindulin s. u. $C_{22}H_{17}ON_3$

$C_{22}H_{16}O_2$ α, β -Dibenzoyl-styrol, Ueberf. in Triphenyl-furanol-acetat J. Thiele 1 1248.

Triphenyl-furanol — Acetat, Bild., Eig., Anal. J. Thiele 1 1248.

$C_{22}H_{16}N_1$ Amino-rosindulin s. u. $C_{22}H_{18}ON_4$.

$C_{22}H_{17}N_3$ *N*-Äthyl-dinaphthosafrafrin s. $C_{22}H_{19}ON_3$.

$C_{22}H_{17}N_5$ Diamino-rosinduline s. u. $C_{22}H_{19}ON_5$.

$C_{22}H_{18}O_2$ Anhydro-bisdimethoxydiketohydrinden, Bild., Eig.,
Anal., Vorseif. J. Landau 2 2093.

$C_{22}H_{20}N_2$ *symm.* Di- α -naphthyl-äthylendiamin, Einw. von α -Brom-*i*-valerylbromid C. A. Bischoff 3 3247.

symm. Di- β -naphthyl-äthylendiamin, Einw. von α -Brom-*fettsäure*bromiden C. A. Bischoff 3 3247.

Triphenyl-tetrahydropyrazin (aus Benzoin u. Phenyl-äthylendiamin), Darst., Eig., Anal. S. Gabriel, G. Eschenbach 2 1581.

$C_{22}H_{22}N_4$ Formazyl-cumol, Bild., Eig. E. Wedekind, L. Stauwe 2 1756.

$C_{22}H_{24}N_2$ *o', o''*-Bismethylphenylamino-*o*-xylol (*o*-Xylylen-dimethyl-phenyl-amin), Bild., Eig., Anal. M. Scholtz 1 420, 429.

o-Xylylen-di-*o*-toluidin, Bild., Eig., Anal. M. Scholtz 1 415, 421; A. Partheil, Th. Schumacher 1 592.

$C_{22}H_{30}O_2$ Anhydrodigitoxigenin, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew.,
Uebf. in Toxigenon H. Kiliani 2 2458.

$C_{22}H_{30}N_4$ Di-*i*-valeryl-osazon, Bild., Eig., Anal. A. Basse, H. Klüger 1 1222.

$C_{22}H_{32}O_1$ Digitoxigenin, Mol.-Gew., Uebf. in Anhydro-Digitoxigenin
H. Kiliani 2 2455.

— 22 III —

$C_{22}H_{13}O_2N_1$ Nitro-13-rosindon, Bild., Eig., Anal. F. Kehrman, Rade-
macher, Feder 3 3083.

$C_{22}H_{14}ON_2$ Rosindon, Bild. aus Methyl-phenylrosindulimbromid O.
Fischer, E. Hepp 1 305; Bild. aus *N*-Phenyl-naphtophen-
azoniumsulfosäure-6-anhydrid F. Kehrman, C. Locher 2 2429.

i-Rosindon, Ueberf. in Chlor-phenylnaphtophensonium-
chlorid, Addit. von CH_3J O. Fischer, E. Hepp 1 303;
Bild. aus Acetyl-*i*-rosindulinchlorid, Eig., Anal. F. Kehr-
man, A. Levy 3 3104; Uebf. in Naphtosafrafrin — Jod-
äthylat, Bild., Eig., Anal., Uebf. in Naphtosafrafrinläthyl-
äther O. Fischer, E. Hepp 2 2484.

- $C_{22}H_{17}O_2N_3$ *N*- α -Naphthyl-dioxy-3,6-phenazoniumhydroxyd-Anhydrid (α -Naphtosafraanol), Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes *G. F. Jaubert* 1 1185.
- N*- β -Naphthyl-dioxy-3,6-phenazoniumhydroxyd-Anhydrid (β -Naphtosafraanol). Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes *G. F. Jaubert* 1 1185.
- Oxy-8-rosindon (Naphtosafraanol), Bild. aus d. Methyläther, Eig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 1 308; Bild., Ident. mit d. aus *i*-Rosindon u. conc. alkoh. KOH erhalt. Prod. — Methyl u. Aethyl-Aether, Bild., Eig., Anal., Auftreten in 2 Modificat., Constatut. *dis.* 2 2482.
- Oxy-5-rosindon, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, C. Locher* 2 2436.
- $C_{22}H_{14}O_2N_3$ Nitro-rosinduline s. u. $C_{22}H_{14}O_3N_4$.
- $C_{22}H_{15}ON_3$ Amino-2-*i*-rosindon, Bild., Eig., Anal., Uebf. in *i*-Rosindon, Acetylprod. *F. Kehrman, A. Levy* 3 3103.
- Hydroxylamino-6-*N*-phenyl-naphthophenazoniumhydroxydanhydrid, Bild., Eig., Anal., Constatut. *F. Kehrman, C. Locher* 2 2433.
- $C_{22}H_{16}O_2N_5$ Amino-nitro-rosindulin s. u. $C_{22}H_{17}O_3N_5$.
- $C_{22}H_{15}O_3N_3$ Nitro-2-Phenyl-*i*-naphthophenazoniumhydroxyd, Bild. aus *o*-Amino-*p*-nitro-diphenylamin + Naphtochinon u. aus Amino-9-nitro-2-Phenyl-*i*-naphthophenazoniumchlorid, Eig., Anal. von Salzen, Reduct. *F. Kehrman, A. Levy* 3 3097, 3105.
- $C_{22}H_{16}ON_3$ *N*-Aethyl-dinaphtosafraanol, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 2 2488.
- Phenyl-naphthophenazoniumhydroxyd, Constatut. Verh. gg. Basen *F. Kehrman* 1 980; Derivate d. Sulfosäure-6 *F. Kehrman, C. Locher* 2 2421; Besiffer. *F. Kehrman, Rademacher, Feder* 3 3078.
- Phenyl-*i*-naphthophenazoniumhydroxyd, Nitro- u. Amino-Derivate *F. Kehrman, H. Jacob* 3 3087.
- $C_{22}H_{16}O_2N_3$ Oxy-9-Phenyl-*i*-naphthophenazoniumhydroxyd, Constatut. d. beid. isom. — *F. Kehrman, H. Jacob* 3 3091.
- $C_{22}H_{16}O_3N_3$ Amino-6-nitro-2-*N*-Phenyl-naphthophenazoniumhydroxyd. — Anhydrid, Bild., Eig., Anal., Acetylprod. — Chlorid (Nitro-2-rosindalinchlorid), Eig., Anal. d. Pt-Salzes, Reduct. *F. Kehrman, Rademacher, Feder* 3 3078.
- Amino-6-nitro-13-*N*-Phenyl-naphthophenazoniumhydroxyd, Bild., Eig. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Reduct. *F. Kehrman, Rademacher, Feder* 3 3082.
- Amino-9-nitro-2-Phenyl-*i*-naphthophenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild. von 2 isom. —, Eig., Anal. ders., Umwandl. in einand., Constatut. *F. Kehrman, H. Jacob* 3 3089; Ueberf. in Nitro-2- u. Diamino-2,9-Phenyl-*i*-naphthophenazoniumsalze *F. Kehrman, A. Levy* 3 3105.

- C₂₂H₁₇O₂N₃** Amino-2-Phenyl-*i*-naphthophenazoniumhydroxyd. — Salze, Bild., Eig., Anal., Einw. von Aminen. — Chlorid d. Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, A. Levy* 3 3099.
- Amino-3-N-Phenyl-naphthophenazoniumhydroxyd (*i*-Rosindulin), Constitut., Verh. gg. Amine *F. Kehrman* 1 982; Bild. von Derivaten d. — aus Phenyl-*i*-naphthophenazonium-sulfosäure-9-anhydrid *F. Kehrman, C. Locher* 2 2435. — Acetylverb., Constitut., Verh. gg. Amine *F. Kehrman* 1 982.
- Amino-6-N-Phenyl-naphthophenazoniumhydroxyd (Rosindulin), Constitut. *F. Kehrman* 1 982; Bild. aus *N*-Phenyl-naphthophenazoniumsulfosäure-6-anhydrid *F. Kehrman, C. Locher* 2 2430; tinctoriell. Effect. d. Einf. von Amino-Gruppen in d. Kern d. —, Darst. von Nitro- u. Amino-Derivaten *F. Kehrman, Rademacher, Feder* 3 3076; 6. Isom. d. — (Amino-2-Phenyl-*i*-naphthophenazoniumchlorid) *F. Kehrman, A. Levy* 3 3097. — Acetylverb. Constitut., Verh. gg. Amine *F. Kehrman* 1 982.
- β -Naphthol-azo-diphenylamin, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, H. Büsdorf, H. Sand* 2 1516.
- C₂₂H₁₇O₃N₃** Diamino-6,13-nitro-2-phenyl naphthophenazoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal., Acetyl-13-prod. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Acetyl-13-prod., Reduct. *F. Kehrman, Rademacher, Feder* 3 3084.
- C₂₂H₁₆O₂N₂** β -Naphtylamino-essigsäure- β -naphtylamid, Bild., Eig., Anal., Ident. mit d. β -Naphtyl-acetnaphthalid von Cosiner *O. Hinsberg, A. Sincoff* 1 251.
- C₂₂H₁₈O₂N₄** Diamino-2,6-N-Phenyl-naphthophenazoniumhydroxyd, Bild., Eig. — Anhydrid, Bild., Eig., Anal. d. Mono- u. Di-Acetylverb., Pt-Salz d. latat. — Chlorid, (Amino-2-rosindulinchlorid), Bild., Eig., Anal., Pt-Salz, Mono- u. Di-Acetylprod. *F. Kehrman, Rademacher, Feder* 3 3079.
- Diamino-2,6-N-Phenyl-naphthophenazoniumhydroxyd (Naphthophenosafuranin), Ueberf. in Naphthosafuranol *O. Fischer, E. Hepp* 2 2484. — Acetylverb., Constitut. *F. Kehrman* 1 982.
- Diamino-6,13-N-phenyl naphthophenazoniumhydroxyd, Bild., Eig., Salze. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, Rademacher, Feder* 3 3088.
- Diamino-2,9-N-Phenyl-*i*-naphthophenazoniumhydroxyd. — Salze, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, A. Levy* 3 3105.
- C₂₂H₁₈O₁₀N₄** Diphenyl-dicarbonsäure-2,9-disazo-3,8-acetessigsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, U. v. Reden* 3 2579.
- C₂₂H₁₈O₂N₂** N-Aethyl-dinaphthosafuranin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *O. Fischer, E. Hepp* 2 2488.

- Benzalverb. d. α -Amino- α -oxy- β -phenyl- β -anilino-propionitrils, Bild., Eig., Anal., Versif. *W. v. Miller, J. Pöchl* 3 2700.
- C₂₂H₁₉ON₅** Triamino-2,6,13-phenyl-naphthophenazonium-hydroxyd, Bild., Eig., Salzo. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, Rademacher, Feder* 3 3086.
- C₂₂H₁₉O₂N** Benzalanilin-benzoylessigsäure. — Aethyl ester, Bild., Eig., Anal. d. Kool- u. Keto-Form *R. Schiff* 1 607.
- C₂₂H₁₉O₄N** Phenyl-*m*-äthoxyphenyl-phthalaminsäure, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz *A. Piutti, R. Piccoli* 2 1332.
- Phenyl-*p*-äthoxyphenyl-phthalaminsäure, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz *A. Piutti, R. Piccoli* 2 1330.
- C₂₂H₂₀ON₄** Tetrahydronaphthol-diazo-benzol, Bild., Eig., Anal. *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 898.
- C₂₂H₂₀O₂N₂** Benzalverb. d. Phenyl-*p*-anisido-acetamide, Bild., Eig., Anal., Umwandl. *W. v. Miller, J. Pöchl* 3 2707.
- C₂₂H₂₀O₂N₂** Benzalverb. d. α -Amino- α -oxy- β -phenyl- β -anilino-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Spalt. *W. v. Miller, J. Pöchl* 3 2700.
- C₂₂H₂₀O₄N₂** *o*-Xylylen-bis-*o*-aminobenzoësäure, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* 1 631.
- C₂₂H₂₁ON** Benzalacetophenon-*p*-toluidin, Bild., Eig., Anal. *J. Tambor, F. Wildt* 1 353.
- Dibenzal-tropinon, Darst., Oxydat. zu Benzal-tropinsäure *R. Willstätter* 2 1588.
- p*-Oxybenzyliden-*p*-tolhydrilamin, Bild., Eig., Anal. *L. Gattermann, K. Schnitzspahn* 2 1773.
- C₂₂H₂₂N₂S** Phenyl-*p*-Tolhydril-Thioharnstoff, Bild., Eig. *L. Gattermann, K. Schnitzspahn* 2 1774.
- C₂₂H₂₃ON₅** Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-diazo-4-benzol-6-*m*-xylo!, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolfs* 1 494.
- Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-diazo-6-benzol-4-*m*-xylo!, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolfs* 1 493.
- C₂₂H₂₃O₂N₅** Trimethyl-1,8,7-dibenzylamino-8-xanthin (Dibenzylamino-caffein), Bild., Eig., Anal. *A. Einhorn, E. Baumeister* 1 1140.
- C₂₂H₂₃O₇N** *i*-Narcotin, Darst., Eig., Anal., Pt- u. Au-Salz *J. Kersten* 2 2090.
- C₂₂H₂₄O₂N₂** *o*-Xylylen-bis-*o*-anisidin, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* 1 1157.
- C₂₂H₂₅O₄P** Methyl-tri-*m*-kresoxyl-phosphoniumhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methylphosphinsäure-di-*m*-kresylester *A. Michaelis, R. Kaehne* 1 1052.
- Methyl-tri-*p*-kresoxyl-phosphoniumhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Ueberf. in Methylphosphinsäure-di-*p*-kresylester *A. Michaelis, R. Kaehne* 1 1051.
- C₂₂H₃₀O₂N₄** Tetraäthyldiamino-Glyoxim-N-phenyläther, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *H. v. Pechmann, W. Schmitz* 1 295.

$C_{23}H_{30}O_2N_2$ Tetraäthyldiamino-di-m-oxy-Glyoxim-N-phenyl-äther, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann, W. Schmitt* 1 296.

22 IV

$C_{23}H_{11}O_3N_2S$ N-Phenyl-naphtophenazonium-sulfosäure-6-anhydrid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Alkalien, Aminen, Hydroxylamin u. Benzolsulfinsäure. *F. Kehrman, C. Locher* 2 2428.

N-Phenyl-i-naphtophenazoniumsulfosäure-9-anhydrid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in i-Rosindulin-derivate. *F. Kehrman, C. Locher* 2 2429, 2435.

$C_{23}H_{15}ON_2Cl$ Chlor-phenylnaphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat, Bild., Eig., Anal.; Ueberf. in Phenyl-i-rosindulin. *O. Fischer, E. Hepp* 1 308.

C₂₃-Gruppe.

$C_{23}H_{16}O_2$ α-Naphtochinondiphenylmethan, Bild., Eig. *R. Mühlau* 2 2351.

Phenacyliden-flavon, Bild., Eig., Anal., Constat., Spalt. *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 712, 715.

$C_{23}H_{16}O_4$ β, γ-Diphenyl-β-benzoyl-α-oxo-butyrolacton, Bild., Eig., Anal. *E. Erlenmeyer jun., M. Lux* 2 2222.

$C_{23}H_{16}O_3$ symm. Triphenyl-glutarsäureanhydrid, Bild. von 2 isom. —, Eig., Anal. ders., Umwandl. in einsad., Ueberf. in symm. Triphenylglutarsäure. *M. Henze* 3 3063.

$C_{23}H_{18}N_2$ symm. Triphenylglutarsäurenitril, Bild., Eig., Anal., Spalt., Verseif., Einw. von Na + Alkohol. *M. Henze* 3 3060.

$C_{23}H_{19}N$ α, α'-Diphenyl-N-tolyl-pyrrol, Bild., Eig., Anal. *W. v. Miller, J. Plöchl* 3 2718.

$C_{23}H_{20}O_3$ Oxy-2-benzaldiacetophenon, Ueberf. in Phenacyliden-flavon. *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 710.

$C_{23}H_{20}O_4$ symm. Triphenyl-glutarsäure, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz, isom. Anhydride. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *M. Henze* 3 3061.

$C_{23}H_{21}N_4$ Tribenzalmethylhydrazin, Bild., Eig., Anal., Umwandl. in Benzal-methylhydrazin. *C. Harries, T. Haga* 1 62.

23 III

$C_{23}H_{15}O_2Br$ Brom-2-phenacylidenflavon, Bild., Eig., Anal. *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 712.

$C_{23}H_{16}ON_2$ N-Benzyl-i-rosindon, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Chlor-4-phenonaphthazin. *O. Fischer, E. Hepp* 2 2480.

$C_{23}H_{16}O_2N_2$ Methoxy-rosindon, Bild., Eig., Anal., Verseif., Jodmethylat. *O. Fischer, E. Hepp* 1 307.

$C_{23}H_{17}O_3N$ N, α-Diphenyl-β-benzoyl-β-oxy-pyrrolon (N, α-Diphenyl-β-benzoyl-diketohydropyrol), Bild., Eig., Anal., Oxim. *R. Schiff, L. Gigli* 2 1308.

$C_{23}H_{18}O_2N_2$ Methoxy-phenylnaphtophenazoniumhydroxyd. — Jodid (i-Rosindon-jodmethylat), Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von alkoh. KOH. *O. Fischer, E. Hepp* 1 306.

- C₂₁H₁₉ON₃** Methylamino-6-N-phenylnaphtophenazoniumhydr-
oxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Kehrman, C.*
Locher 2 2430.
- C₂₇H₁₉O₂N** α -Cyan- α, β, γ -triphenyl-buttersäure. — Amid, Bild.,
Eig., Anal. *M. Henze 3 3061.*
- C₂₃H₁₉O₃Br** Oxy-2-brom-5-benzaldiacetophenon, Ueberf. in Brom-
2-phenacylidensäuren *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki 1 712.*
- C₂₇H₂₁O₂N** Benzalanilin-Benzoylacetone, Bild., Eig., Anal. d. Keto-
u. Enol-Form *R. Schiff 2 1394.*
- C₂₃H₂₁O₂N₃** Benzalverb. d. α -Amino- α -oxy- β -phenyl- β -p-
anisido-propionitrils, Bild., Eig., Anal., Verseif. *W.*
v. Müller, J. Plücht 3 2708.
- C₂₃H₂₁O₂N₃** Benzalverb. d. α -Amino- α -oxy- β -phenyl- β -p-
anisidopropionsäure, Bild., Eig., Anal., Spalt. *W. v. Müller,*
J. Plücht 3 2707.
- C₂₃H₂₃O₂N** Allelemonal- β -naphthocinchoninsäure (von Stiehl),
Chem. Natur d. — *O. Doebner 3 3197.*
Citriodoraldehyd- β -naphthocinchoninsäure (von
Stiehl), Ident. mit Citryl- β -naphthocinchoninsäure *O.*
Döbner 3 3196.
 α -Citryl- β -naphthocinchoninsäure, Darst. aus: reinem
Citral u. aus Lemongrasöl *O. Döbner 3 1891*; Citral aus
Lemongrasöl *F. Thiemann 2 2317*; Citral, »Citriodoralde-
hyde u. d. »Allelemonal« von Stiehl, Eig. *O. Döbner 3*
3196; Trenn. von α -Methyl- β -naphthocinchoninsäure u. deren
 β -Naphthalid *F. Thiemann 3 3288, 3325.*
- C₂₃H₂₅O₂N** Citronellyl-naphthocinchoninsäure, Bild., Eig., Anal.
F. Thiemann 3 2902, 3288.
- C₂₃H₂₅O₂N₃** *p*-Nitrosophenol-tetramethyldiaminodiphenylme-
than, Bild., Eig. *R. Moahlau 2 2352.*
- C₂₃H₂₆O₂N₂** Brucin, Neutralisation von inact. Mandelsäure u. Methyl-
äthyl-essigsäure mit — *W. Marckwald, A. Chwoles 1 189.*

23 IV

- C₂₃H₁₅ON₃Br** β -Naphtol- β -*o*-azo-bromphenyl-benzimidazol, Bild.,
Eig., Anal. d. Chlorhydrates *St. v. Nieniewski 1 322.*
- C₂₃H₂₃O₂N₃Br₂** *symm.* Di-*p*-tolyl-di-*a*-brompropionyl-trimethylen-
diamin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff 3 3248.*
- C₂₃H₃₃ON₂P** Phenyl-dipiperidin-benzyl-phosphoniumhydroxyd.
— Chlorid, Eig., Anal. *A. Michaelis, G. Schüller 1 1045.*

C₂₄-Gruppe.

- C₂₄H₁₈** Triphenyl-1,3,5-benzol, Bild. aus Acetophenon-diäthyl-
acetal *L. Claisen 1 1020.*

24 II

- C₂₃H₁₆O₃** Phenyl- β -oxynaphtyl-phenoxy-essigsäurelacton,
Bild., Eig., Anal. *H. Simons 3 2825.*
- C₂₁H₁₆N₄** *C*-Methyl-*N*-phenyl-imidazo-5,6-naphtophenazin,
Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, F. Zimmerli 2 2408, 2411.*

$C_{21}H_{18}O_2$	Methyl-2-phenacylidenflaven, Bild., Eig., Anal. <i>W. Feuerstein, St. v. Kostanecki</i> I 712.
$C_{21}H_{18}O_1$	β -Phenyl- γ -benzyl- β -benzoyl- α -oxo-butyrolacton, Bild., Eig., Anal. <i>E. Erlenmeyer jun., M. Luz</i> 2 2222.
$C_{21}H_{18}N_2$	symm. Azobenzol-disazo-benzol, Bild., Eig., Anal. <i>A. Michaelis, K. Petow</i> I 996.
$C_{21}H_{20}O_3$	β -Phenyl- β,γ -dibenzyl- α -oxo-butyrolacton, Bild., Eig., Anal. <i>E. Erlenmeyer jun., M. Luz</i> 2 2221.
$C_{21}H_{22}O_3$	Methyl-5-oxo-2-benzaldiacetophenon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-2-phenacylidenflaven <i>W. Feuerstein, St. v. Kostanecki</i> I 712.
$C_{21}H_{20}N_2$	Dis- <i>p</i> -dimethylamino-benzyliden- <i>p</i> -phenylen-diamin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat <i>R. Mühlau</i> 2 2254.
$C_{21}H_{21}N_3$	Trimethylen-tri- <i>p</i> -toluidin, Bild. von <i>F</i> isom. —; Eig., Mol.-Gew. <i>C. A. Bischoff</i> 3 3253.
$C_{24}H_{28}N_2$	<i>o</i> -Xylylen-di- <i>asymm.</i> - <i>m</i> -xylidin, Bild., Eig., Anal. <i>M. Scholtz</i> I 415, 422.
$C_{24}H_{30}O_5$	Verb. $C_{24}H_{30}O_5$ (aus Strophantidin), Bild., Eig., Anal., Verh. gg. alkoh., Salzsäure, Oxydat., Bezieh. zu Oxydigitogensäure u. Digitalsäure <i>F. Feist</i> I 539.
$C_{24}H_{41}N_2$	ω^1,ω^2 -Bis-di- <i>i</i> -butylamino- <i>o</i> -xylol (<i>o</i> -Xylylen-di-di- <i>i</i> -butylamin), Bild., Eig., Anal. <i>M. Scholtz</i> I 419, 427.
$C_{24}H_{48}O_2$	Carnaubasäure, Vork. im Weichfett d. Wollfettes <i>L. Darmstädter, J. Lipschütz</i> I 97.
$C_{24}H_{50}O$	Carnaubylalkohol, Vork. im Weichfett des Wollfettes <i>L. Darmstädter, J. Lipschütz</i> I 98.

24 III

$C_{24}H_{11}N_2Cl_{19}$	Verb. $C_{24}H_{11}N_2Cl_{19}$ (aus Dimethylanilin + $NCls$, B. 30, 2648) s. jetzt. Verb. $C_{24}H_{13}N_2Cl_{19}$.
$C_{24}H_{13}N_2Cl_{19}$	Verb. $C_{24}H_{13}N_2Cl_{19}$ (aus Dimethylanilin u. NCl_3), Darst., Eig., Verh. bei der Destillat. u. beim Erhitzen in <i>Lsgg.</i> , Einw. von Na-Aethylat, sd. Alkohol, Reduct. <i>W. Hentschel</i> I 246.
$C_{24}H_{14}O_2N_2$	β -Naphtylindigo, Darst. aus β -Naphtylaminomalonsäure-bezw. β -Naphthindoxylsäure-Aethylester, Eig. <i>R. Blank</i> 2 1817.
$C_{24}H_{18}ON_1$	β -Naphtol- β - <i>o</i> -azo- <i>p</i> -tolylbenzimidazol, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrates <i>St. v. Niementowski</i> I 323.
$C_{24}H_{18}O_2N_2$	Azin $C_{24}H_{18}O_2N_2$ (aus Methyl-acetyl-morpholchinon u. <i>o</i> -Toluyldiamin), Eig., Anal. <i>E. Vongerichten</i> I 53.
$C_{24}H_{19}ON_1$	Dianilino-chinonanil, Bild. aus <i>o</i> -Benzochinon, Eig., Anal. <i>C. L. Jackson, W. Koch</i> 2 1459.
$C_{24}H_{20}ON_1$	Anilino-2-aposafranin. — Chlorid, Einw. von <i>o</i> -Amidodiphenylamin <i>F. Kehrmann, A. Duret</i> 2 2442.
$C_{24}H_{21}ON_3$	<i>N</i> -Aethyl-anilino-4-naphthophenazoniumhydroxyd. — Chlorid(<i>N</i> -Aethyl-phenyl- <i>i</i> -rosindotin), Bild. aus <i>N</i> -Aethyl-chlor-4-naphthophenazoniumchlorid, Eig. <i>O. Fischer, E. Hepp</i> 2 2479.

- $C_{21}H_{21}ON_5$ Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-benzol-4- α -naphtalin-6, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 3 2777.
 Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-benzol-4- β -naphtalin-6, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 3 2778.
 Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-benzol-6- α -naphtalin-4, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 3 2777.
 Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-benzol-6- β -naphtalin-4, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 3 2778.
- $C_{21}H_{21}ON_3$ α -Phenyl- α -toluido- β -oxy- β -styryl-propionitril, Bild., Eig., Anal., Uebers. in α, α' -Diphenyl-*N*-tolylpyrrol *W. v. Miller, J. Plöchl* 3 2719.
- $C_{21}H_{21}ON_4$ Amino-2-dimethylamino-3-Phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyd. — Salze, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, A. Levy* 3 3102.
- $C_{21}H_{21}ON_7$ Cuminalverbb. d. Phenyl-anilino-acetamide, Bild., Eig., Anal., Umwandl., Spalt. *W. v. Miller, J. Plöchl* 3 2702.
- $C_{21}H_{21}N_2P$ Phenyl-ditetrahydrochinolin-*N*-phosphin, Bild., Eig., Anal., Jodmethylat, Oxyd *A. Michaelis, G. Schlüter* 1 1045.
- $C_{21}H_{21}ON_3$ α -Naphtol-azo-*n*-octylbenzol, Bild., Eig., Anal. *P. Lipinski* 1 939.
 β -Naphtol-azo-*n*-octylbenzol, Bild., Eig., Anal. *P. Lipinski* 1 940.
- $C_{21}H_{21}N_4S_2$ *symm.*-Diphenylharnstoff der Base $C_{10}H_{13}N_3$ (aus Nitrosopiperidin), Bild., Eig., Anal. *F. B. Ahrens* 2 2272.
- $C_{21}H_{21}O_2As_2$ Hexabutyl-diarsoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *A. Partheil, E. Amort* 1 597.

24 IV

- $C_{21}H_{19}ON_3Cl$ Anilino-6-chlor-3-*N*-Phenyl-phenazoniumhydroxyd — Chlorid (Chlorphenylaposafranin), Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *O. Fischer, E. Hepp* 1 302.
- $C_{21}H_{19}O_2N_3S$ Dimethylamino-3-*N*-phenyl-*i*-naphtophenazonium-sulfosäure-9-anhydrid, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, C. Locher* 2 2435.
- $C_{21}H_{21}ON_2P$ Phenyl-ditetrahydrochinolin-*N*-phosphinoxyd, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, G. Schlüter* 1 1045.
- $C_{21}H_{30}O_2N_2Br_2$ *symm.*-Diphenyl-di- α -brom-*i*-valeryl-äthylendiamin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3246.

 C_{25} -Gruppe.

- $C_{25}H_{18}O_3$ Phenyl- β -oxynaphtyl-benzoxy-essigsäurelacton, Bild., Eig., Anal. *H. Simonis* 3 2325.
- $C_{25}H_{20}O_2$ Dimethyl-4',4''-phenacylidenflaven, Bild., Eig., Anal. *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 713.

- $C_{25}H_{20}N$: *p*-Phenyl-formazylbenzol, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *E. Wedekind* 1 480.
- $C_{25}H_{21}O$: Oxy-2-benzal-di-Methyl-*p*-tolyl-eton, Ueberf. in Dimethyl-4',4''-phenacylidenflaven *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 713.
- $C_{25}H_{21}N$: Hexamethyltriamino-triphenylmethan, Bild. aus Dimethylanilin u. salzä. Dichlormethyl-formamidin, Eig., Anal. *L. Gattermann, K. Schnitzspahn* 2 1774.
- $C_{25}H_{21}O$: Lupulinsäure (β -Hopfenbittersäure), Vork., Darst., Eig., Anal., Mol.-Gew., Ident. mit d. — von *Lintner* u. *Bungener G. Barth, C. J. Lintner* 2 2023.
- $C_{25}H_{41}O$: Koprosterin, Cholesterinact. d. — *L. Darmstädter, J. Lifschütz* 1 98 Anm.

25 III

- $C_{25}H_{15}ON_2$: α -Methyl- β -naphtho-cinchoninsäure- β -naphthalid, Bild., Eig., Anal. *F. Tiemann* 3 3925; vgl. *O. Doebner* 3 3197.
- $C_{25}H_{19}O_2Br$: Dimethyl-4',4''-brom-2-phenacylidenflaven, Bild., Eig., Anal. *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* 1 714.
- $C_{25}H_{19}O_2N$: *N*, α -Diphenyl- β -cinnamyl- β' -oxy-pyrrolon (*N*, α -Diphenyl- β -cinnamyl-diketodihydropyrrol), Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, L. Gigli* 2 1309.
- $C_{25}H_{19}O_2P$: Salol-O-phosphinsäure-diphenylester, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, W. Kerkhof* 2 2177.
- $C_{25}H_{20}ON$: Diphenyl-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig. *E. Wedekind* 1 481.
- $C_{25}H_{21}ON$: Benzalacetophenon- β -naphtylamin, Bild., Eig., Anal. *J. Tambor, F. Witli* 1 353.
- $C_{25}H_{23}ON_2$: Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-*o*-toluol-4- α -naphthalin-6, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 3 2779.
- Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-*o*-toluol-4- β -naphthalin-6, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 3 2780.
- Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-*o*-toluol-6- α -naphthalin-4, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 3 2779.
- Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-*o*-toluol-6- β -naphthalin-4, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 3 2780.
- Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-*p*-toluol-4- α -naphthalin-6, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 3 2781.
- Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-*p*-toluol-4- β -naphthalin-6, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 3 2781.
- Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-*p*-toluol-6- α -naphthalin-4, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 3 2780.

- Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-*p*-toluol-6- β -naphthalin-4, Bild., *Eig.*, *Anal.* *C. Bülow, H. Wolff* 3 2781.
- $C_{25}H_{23}O_3Br$ Oxy-2-brom-5-benzol-Di-methyl-*p*-tolyl-keton, Bild., *Eig.*, *Anal.*, Ueberf. in Dimethyl-4,4'-brom-2-phenacylidensäure *W. Feuerstein, St. v. Kostanecki* I 714 Ann.
- $C_{25}H_{21}O_4P$ Benzyl-triphenoxy-O-phosphoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., *Eig.*, Ueberf. in Benzylphosphinsäurediphenylester *A. Michaelis, R. Kachna* I 1051.
- $C_{25}H_{23}ON_3$ Cuminalverb. d. α -Amino- α -oxy- β -phenyl- β -anilino-propionitrils, Bild., *Eig.*, *Anal.*, Verseif. *W. v. Miller, J. Pflüch* 3 2703.
- $C_{25}H_{20}O_2N_3$ Aethoxy-4-N-Phenyl- μ -oxyphenyl-tetrahydro-naphimidazol, Bild., *Eig.*, *Anal.* *P. Jacobson, A. Turnbull* I 908.
- $C_{25}H_{20}O_3N_3$ Cuminalverb. d. α -Amino- α -oxy- β -phenyl- β -anilino-propionsäure, Bildd., *Eig.*, *Anal.*, Spalt. *W. v. Miller, J. Pflüch* 3 2703.
- $C_{25}H_{27}N_2P$ *p*-Tolyl-ditetrahydrochinolin-N-phosphin, Bild., *Eig.*, *Anal.*, Vorh. gg. Halogenalkyle, Oxyd *A. Michaelis, G. Schlüter* I 1047.
- $C_{25}H_{20}ON_4$ *p*-Nitrosodimethylanilin-tetramethyldiaminodiphenylmethan, Bild., *Eig.* *R. Mühlau* 2 2352.
- 25 IV
- $C_{25}H_{23}O_1N_1P$ Salol-O-phosphinsäure-di-phenylhydrazid, Bild., *Eig.*, *Anal.* *A. Michaelis, W. Kerkhof* 2 2178.
- $C_{25}H_{27}ON_2P$ *p*-Tolyl-ditetrahydrochinolin-N-phosphinoxyd, Bild., *Eig.* *A. Michaelis, G. Schlüter* I 1047.
- $C_{25}H_{29}ON_2P$ Methyl-phenyl-ditetrahydrochinolin-phosphoniumhydroxyd. — Jodid, Bild., *Eig.*, *Anal.* *A. Michaelis, G. Schlüter* I 1045.
- $C_{25}H_{35}O_2N_2Br_2$ *symm.*-Di-*p*-tolyl-di- α -brom-*t*-butyryl-trimethylen-diamin, Bild., *Eig.*, *Anal.* *C. A. Bischoff* 3 3248.

C₂₆-Gruppe.

- $C_{26}H_{17}N_3$ Dinaphtosafrafin (Naphindulin) s. $C_{26}H_{19}ON_3$.
- $C_{26}H_{19}O_1$ Verb. $C_{26}H_{19}O_4$ (aus Resorcin u. Benzylchlorid), Bild., *Eig.*, *Anal.*, Tetraacetylprod. *Br. Pawlowsky* I 310; z. Constitut. u. Fluorescenz d. — *R. Meyer* I 512.
- $C_{26}H_{16}N_4$ Dinaphtosafrafin (Naphtylroth) s. $C_{26}H_{20}ON_4$.
- $C_{26}H_{22}N_4$ Benzil-osazon, Bild. von *syn*- u. *anti*- — aus α - u. β -Benzalphenylhydraxon *J. Thiele, R. H. Pickard* I 1251.
- $C_{26}H_{22}N_6$ *symm.*-Azobenzol-disazo-*p*-toluol, Bild., *Eig.*, *Anal.* *A. Michaelis, K. Petow* I 996.
- $C_{26}H_{21}N_4$ N-Tetraphenyl-hexahydrofotetrazin (Dimethylen-tetraphenyltetrazin), Bild., *Eig.*, *Anal.*, Mol.-Gew. *C. A. Bischoff* 3 3250.

- C₇₀H₅₀N₄** Dis-*m*-methyl-*p*-äthylamino-benzyliden-*p*-phenylendiamin, Bild., Fig., Anal. *R. Mühlau* 2 2256.
- C₇₆H₅₂N₂** ω¹,ω²-Di-*ps*-cumidyl-*o*-xylo! (*o*-Xylylen-di-*ps*-omidin), Bild., Fig., Anal. *M. Scholtz* 1 415, 422.
- C₇₆H₃₈O₇** Strophantidin, Darst., Fig., Anal., Mol.-Gew., Oxydation, Einw. von Alkali, Brom *F. Feist* 1 536, 538.
- C₂₆H₄₄O** Cholesterin, Isolir. eines --Hydrats aus d. Wollfett, Bezieh. zum *i*-Cholesterin *L. Darmstädter, J. Lifschütz* 1 1122; Vork. im Wollfett *E. Schulze* 1 1201.
i-Cholesterin, Mögl. Ident. mit d. Verb. C₂₆H₅₀O₂ aus d. Weichfett d. Wollfettes *L. Darmstädter, J. Lifschütz* 1 98; theilw. Ueberf. in Cholesterin *des.* 1 1126; Vork. im Wollfett, Formel, Fig. u. Anal. d. Benzoate *E. Schulze* 1 1200.
- C₂₆H₄₈O₂** Rhodiol-palmitat, Bild., Fig., Anal. *E. Erdmann* 1 357.
- 26 III
- C₂₆H₁₆ON₂** N-β-Naphtyl-*i*-rosindon, Bild., Fig., Anal., Salze *O. Fischer, E. Hepp* 2 2481.
Rosonaphtindon, Bezeichn. als Dinaphtosaposafranon, Bild. aus Dinaphtophenylaposafranon, Fig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 2 2486.
- C₂₆H₁₇O₃N₃** Nitro-2-phenylphenanthrophenazoniumhydroxyd, Verh. gg. Amine, Constatut. *F. Kehrman* 1 983.
- C₂₆H₁₈ON₂** N-Phenyl-phenanthrophenazoniumhydroxyd, Constatut., Verh. gg. Basen *F. Kehrman* 1 980, 982. — Chlorid (Flavindulin), Condensat. mit Desoxybenzoin *F. Sachs* 3 3074.
- C₂₆H₁₈O₆N₄** Diphenyl-dicarbonssäure-2,9-disazo-phenol-3,8, Bild., Fig., Anal. *C. Bülow, U. v. Reden* 3 2578.
- C₂₆H₁₉ON₃** Amino-2-phenylphenanthrophenazoniumhydroxyd, Verh. gg. Amine, Constatut. *F. Kehrman* 1 988.
Dinaphtosaposafranin (Naphtindalin), Bild. aus Dinaphtophenylaposafranin, Fig. *O. Fischer, E. Hepp* 2 2487.
- C₂₆H₁₉O₃N₃** N-Phenyl-nitrostilbophenazoniumhydroxyd, Bild., Fig., Anal., Constatut., wasserhalt. Modificat., FeCl₃-Doppelsalz *F. Kehrman, C. Natcheff* 2 2420.
N-Phenyl-stilbonitrophenazoniumhydroxyd, Bild., Fig., Anal. *F. Kehrman, C. Natcheff* 2 2428.
Verb. C₂₆H₁₉O₃N₃, Bild. aus Benzil u. *o*-Amino-*p*-nitrodiphenylamin, Fig., Anal., Umlager. in N-Phenyl-stilbonitrophenazoniumhydroxyd *F. Kehrman, C. Natcheff* 2 2427.
- C₂₆H₂₀ON₂** N-Phenyl-stilbophenazoniumhydroxyd, Bild., Fig., Anal., Nitrat *F. Kehrman, C. Natcheff* 2 2425.
- C₂₆H₂₀ON₄** Diamino-N-Phenyl-dinaphtazoniumhydroxyd. — Anhydrid (Naphtylroth), Bezeichn. als Dinaphtosaposafranin *O. Fischer, E. Hepp* 2 2486.
- C₂₆H₂₁ON₃** N-Phenyl-2-amino-stilbophenazoniumhydroxyd, Fig. — Chlorid, Bild., Fig., Anal., Acetylverb. *F. Kehrman, C. Natcheff* 2 2425.

- $C_{20}H_{27}O_7N_2$ Lignonblau, Verb. gg. Alkalien *C. Liebermann, G. Cybulski* 1 621 Anm.
- $C_{20}H_{21}O_4N_3$ Leukolignonblau, Verb. gg. Alkalien *C. Liebermann, G. Cybulski* 1 621 Anm.
- $C_{21}H_{29}ON_3$ Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-m-xylol-4- α -naphthalin-6, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 3 2782.
- Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-m-xylol-4- β -naphthalin-6, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 3 2783.
- Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-m-xylol-6- α -naphthalin-4, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 3 2782.
- Oxy-1-dimethylamino-3-benzol-disazo-m-xylol-6- β -naphthalin-4, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, H. Wolff* 3 2783.
- $C_{20}H_{27}O_7N$ Verb. $C_{20}H_{27}O_7N$, Bild. aus Hydrocotarin u. Salicylaldehyd, Eig., Anal., Pt-Salz, Constitut. *J. Kersten* 2 2100.

26 IV

- $C_{20}H_{31}O_2N_2Br_2$ *Symm.* Di-*o*-tolyl-Di- α -brom-*i*-valeryl-Aethylen-diamin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3246.
- Symm.* Di-*p*-tolyl-Di- α -brom-*i*-valeryl-Aethylen-diamin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3246.

 C_{27} -Gruppe.

- $C_{27}H_{42}O_7$ Tribenzoylbenzol, Bild., Eig. *W. Wislicenus* 3 2936.
- $C_{27}H_{44}O$ Cholesterin s. u. $C_{26}H_{44}O$.
- $C_{27}H_{54}O_2$ Verb. $C_{27}H_{54}O_2$. (Säure aus d. Wollfettwachs), Eig., Anal., Mg-Salz, mögl. Ident. mit Cerotinsäure *L. Darmstädter, J. Lifschütz* 1 102.
- $C_{27}H_{46}O$ Cerylalkohol, Vork. im Weichfett d. Wollfettes u. im Wollfettwachs *L. Darmstädter, J. Lifschütz* 1 98, 102.

27 III

- $C_{27}H_{19}O_2N$ α -Phenyl- β -benzoyl-N- β -naphthyl- β' -oxy-pyrrolon (α -Phenyl- β -benzoyl-N- β -naphthyl-diketodihydropyrrol), Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, L. Giggli* 2 1308.
- $C_{27}H_{22}O_4N_2$ Methylenlignonblau, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann, G. Cybulski* 1 621.
- $C_{27}H_{26}O_2N_2$ α -Naphtochinon-tetramethyldiaminodiphenylmethan, Bild., Eig., Oxydat. zu einem Farbstoff $C_{27}H_{25}O_2N_2O$ *R. Mühlau* 2 2351.
- $C_{27}H_{26}O_3N_2$ Verb. $C_{27}H_{26}O_3N_2$. - Chlorid, Bild. aus α -Naphtochinon-tetramethyldiaminodiphenylmethan *R. Mühlau* 2 2352.
- $C_{27}H_{25}O_4N_4$ Diazosantonsäure, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 2 1681.
- $C_{27}H_{30}N_3P$ Tetrahydrochinolin-N-phosphin, Darst., Eig., Anal., Spalt, Verb. gg. Halogene, Ueberf. in d. Oxyd, Sulfid, Jodmethylat *A. Michaelis, J. Grossheim* 1 1038.

$C_{27}H_{35}O_5P$ Tri-*ps*-eumenoxyloxy-O-phosphin (Phosphorigsäure-tri-*ps*-cumylester), Bild., Eig., Anal., Verb. mit CH_3J A. Michaelis, R. Kaehne 1 1052.

27 IV

$C_{27}H_{35}O_4N_3P$ Salol-O-phosphinsäure-di-*p*-toluid, Bild., Eig., Anal. A. Michaelis, W. Kerkhof 2 2178.

$C_{27}H_{37}ON_2Br$ *symm.* Di-*a*-naphthyl-*a*-Brom-*i*-valeryl-Aethylen-diamin, Bild., Eig., Anal. C. A. Bischoff 3 3247.

$C_{27}H_{30}ON_3P$ Tetrahydrochinolin-N-phosphinoxid, Bild., Eig., Anal. A. Michaelis, J. Grossheim 1 1039.

$C_{27}H_{30}N_3SP$ Tetrahydrochinolin-N-phosphinsulfid, Bild., Eig., Anal. A. Michaelis, J. Grossheim 1 1039.

 C_{28} -Gruppe.

$C_{28}H_{16}O_8$ Verb. $C_{28}H_{16}O_8$ (aus Gallussäure u. Benzaldehyd), Bild., Eig., Anal. L. Kahl 1 151.

$C_{28}H_{19}N_3$ Phenyl-rosindulin s. u. $C_{28}H_{21}ON_3$.

$C_{28}H_{20}N_4$ *p*-Aminophenyl-rosindulin s. $C_{28}H_{22}ON_4$.

$C_{28}H_{21}N_3$ N-Aethyl-dinaphthophenylaposafranin s. $C_{28}H_{23}ON_3$.

$C_{28}H_{27}O_7$ Rhizocarpsäure, Vork., Trenn. von Parell- u. Rhizon-Säure, Zusammensetzung O. Hesse 1 663.

$C_{28}H_{24}N_2$ *o*-Xylylen-bis-*a*-naphthylamin, Bild., Eig., Anal. M. Scholtz 1 1158.

$C_{28}H_{21}N_4$ Dis-*p*-diäthylaminobenzyliden-*p*-phenylendiamin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat R. Mühlau 2 2255.

28 III

$C_{28}H_{21}ON_3$ Anilino-3-N-Phenyl-naphthophenazoniumhydroxyd. — Anhydrid (Phenyl-*i*-rosindulin), Bild. aus *i*-Rosindonchlorid, Eig., Addit. von CH_3J O. Fischer, E. Hepp 1 304.

Anilino-6-N-Phenyl-naphthophenazoniumhydroxyd. — Anhydrid (Phenyl-rosindulin), Addit. von Halogenalkylen O. Fischer, E. Hepp 1 304; Bild. aus N-Phenyl-naphthophenazonium-sulfosäure-6-anhydrid, Eig., Anal. d. Chlorids F. Kehrman, C. Locher 2 2431.

$C_{28}H_{22}ON_4$ Amino-2-anilino-3-Phenyl-*i*-naphthophenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. F. Kehrman, A. Levy 3 3103.

p-Aminophenylamino-6-N-phenyl-naphthophenazoniumhydroxyd. — Anhydrid (*p*-Aminophenyl-rosindulin), Bild., Eig., Anal. von Salzen, Acetylverb. — Chlorid d. Acetylverb., Bild., Eig., Anal. F. Kehrman, C. Locher 2 2431.

$C_{28}H_{23}ON_3$ N-Aethyl-dinaphthophenylaposafranin, Bild., Eig., Anal. d. Chlorids, Ueberf. in N-Aethyl-dinaphthoposafranin u. N-Aethyl-dinaphthoposafranin O. Fischer, E. Hepp 2 2487.

- $C_{28}H_{24}O_5N_4$ Dinitro-dimethylignonblau, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann, G. Cybulski* 1 621.
- $C_{28}H_{24}N_7Cl_3$ Verb. $C_{28}H_{24}N_7Cl_3$, Bild. aus d. Verb. $C_{28}H_{20}O_3N_7Cl$ (aus Phenylhydrazin u. Chloralhydrat), Eig., Anal. *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1412.
- $C_{28}H_{20}O_4N_7$ Dimethyl-ignonblau, Einw. alkoh. HCl *C. Liebermann, G. Cybulski* 1 620.
- $C_{29}H_{30}O_7N_6$ Di-*tert.*-butyl-dinitro-xylyl-dinitrosoacyl, Bild., Eig., Anal., Einw. von NaOH *A. Baur-Thurgau* 2 1348.
- $C_{28}H_{30}O_6N_4$ Di-*tert.*-butyl-nitro-xylyl-dinitrosoacyl, Bild., Eig., Anal., Einw. von NaOH *A. Baur-Thurgau* 2 1348.
- $C_{28}H_{34}O_4N_7$ Di-*tert.*-butylxylyl-dinitrosoacyl, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. NaOH *A. Baur-Thurgau* 2 1348.

28 IV

- $C_{28}H_{20}O_3N_2S$ N-Phenyl-naphtho-phenazoniumhydroxyd-phenylsulfon-6, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, C. Locher* 2 2434.
- $C_{28}H_{24}N_7Cl_3Br$ Verb. $C_{28}H_{24}N_7Cl_3Br$, Bild. aus d. Verb. $C_{28}H_{20}O_3N_7Br$ (aus Phenylhydrazin u. Bromalhydrat), Eig., Anal. *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1413.
- $C_{28}H_{20}O_3N_7Cl$ Verb. $C_{28}H_{20}O_3N_7Cl$, Bild. aus Phenylhydrazin u. Chloralhydrat, Eig., Anal., Acetyl- u. Benzoyl-Derivate, Ag-Salz, Aethyl- u. Propyl-Aether, Ueberf. in eine Verb. $C_{28}H_{24}N_7Cl_3$, Constitut. *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1410.
- $C_{28}H_{20}O_3N_7Br$ Verb. $C_{28}H_{20}O_3N_7Br$, Bild. aus Phenylhydrazin u. Bromalhydrat, Eig., Anal., Acetyl- u. Benzoyl-Derivat, Ag-Salz, Aethyl- u. Propyl-Aether, Uebf. in eine Verb. $C_{28}H_{24}N_7Cl_3Br$, Constitut. *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1412.
- $C_{28}H_{27}O_4N_2Cl$ Chlor-leukodimethylignonblau, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann, G. Cybulski* 1 620.
- $C_{28}H_{34}ON_3P$ Methyl-Tri-tetrahydrochinolin-Phosphoniumhydroxyd, Bild., Eig. — Jodid, Bild., Eig., Anal. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *A. Michaelis, J. Grossheim* 1 1010.

 C_{29} -Gruppe.

- $C_{29}H_{21}ON_3$ Methylanilino-3-rosindon, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *O. Fischer, E. Hepp* 1 306.
- $C_{29}H_{23}ON_3$ Methylanilino-3-N-Phenyl-naphtho-phenazoniumhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methylanilino-3-rosindon *O. Fischer, E. Hepp* 1 305.
- Methylanilino-6-N-Phenyl-naphtho-phenazoniumhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig., Anal., Spalt. *O. Fischer, E. Hepp* 1 304.
- $C_{29}H_{36}O_2N_2$ Tri-*o*-Xylylen-pentamethylen-diammoniumhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig., Anal. — Perbromid. — Au- u. Pt-Salz d. Chloride *M. Scholtz* 2 1704.

C₂₀-Gruppe.

- C₂₀H₁₂N₄** Diphenylfluorindin, Bild. u. Unterscheid. von *i*-Diphenylfluorindin *F. Kehrman, A. Duret* 2 2442.
i-Diphenylfluorindin. Bild., Eig., Anal., Salze, Constitut. *F. Kehrman, A. Duret* 2 2442.
- C₂₀H₂₀O₁₃** Methylendigallussäure-anhydride, Bild. von 2 versch. Anhydriden C₂₀H₂₀O₁₃ aus 2 isom. Methylendigallussäuren, Eig., Anal. *R. Mühlau, L. Kahl* 1 262, 264.
- C₂₀H₂₁N₁** Azophenin, Bild. bei d. Oxydat. von Anilin *E. Bamberger, F. Tschirner* 2 1527; Constitut., Spalt. *J. T. Hewitt, H. E. Stevenson* 2 1782.
- C₂₀H₂₃N₁** Hydrazophenin (Tetraanilino-1,2,4,5-benzol), Constitut., Verb. gg. N₂O₂ *J. T. Hewitt, H. E. Stevenson* 2 1780.
- C₂₀H₂₁O₁₃** Pikrotoxin, Vork., Eig., physiolog. Wirk., Zus., Spalt. dch. CHCl₃, Einw. von Alkalien, Br. Bild. aus Pikrotoxinin + Pikrotin *R. J. Meyer, P. Bruger* 3 2958.

30 III

- C₂₀H₁₈O₂N₁** Verb. C₂₀H₁₈O₂N₁ (aus Rhodizonsäure u. Phenyl-*o*-phenylen-diamin) Eig., Anal., Chlorhydrat, Constitut. *F. Kehrman, A. Duret* 2 2440.
- C₂₀H₂₀ON₂** Phenyl-phenanthronaphtazoniumhydroxyd, Constit., Verb. gg. Amine *F. Kehrman* 1 980, 983.
- C₂₀H₂₀O₂N₂** Dianilino-naphtacenchinon, Bild., Eig., Anal., Constitut. *S. Gabriel, E. Leupold* 2 1282.
- C₂₀H₂₂ON₁** *i*-Diphenylfluorindin s. C₂₀H₂₀N₁.
- C₂₀H₂₇O₂N** Di-Benzalacetophenon-amin, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *J. Tambor, F. Wildi* 1 349.
- C₂₀H₂₈O₂N₁** Verb. C₂₀H₂₈O₂N₁, Bild. aus *p*- α -Brompropionylamino-azobenzol, Eig., Anal., Constitut. *C. A. Bischoff* 3 2351.

30 IV

- C₂₀H₃₀O₂N₂Br₂** *symm.* Di- β -naphtyl-Di- α -brom-*i*-butyryl-Aethylen-diamin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3247.

C₃₁-Gruppe.

- C₃₁H₄₈O₁₂** Verb. C₃₁H₄₈O₁₂ [Strophanthin (nach Arnaud, Kohn u. Kulisch)] vgl. Sachregister.
- C₃₁H₂₈O₆N₂** Di-benzalanilin-Acetondicarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. d. Keto-, Keto-Enol- u. Enol-Form *R. Schiff* 2 1390.
- C₃₁H₃₁O₆N₂** Verb. C₃₁H₃₁O₆N₂, Bild. aus Hydrocotarnin u. Benzaldehyd, Eig., Anal., Salze, Constitut. *J. Kersten* 2 2101.

C₃₂-Gruppe.

- C₃₂H₂₁N₃** Dinaphtophenylsoposafarin (N-Phenyl-naphtindolin) s. C₂₉H₂₃ON₂.
- C₃₂H₂₄O₂** Benzochinon-bis-diphenylmethan, Bild., Eig. *R. Mühlau* 2 2351.

- $C_{32}H_{38}N_2$ ω^1, ω^2 -Bisdiphenylamino-*o*-xylol (*o*-Xylylen-di-diphenylamin), Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* I 420, 423.
 $C_{32}H_{40}O_{10}$ Verb. $C_{22}H_{28}O_{10}$ (Strophanthin (Feist)) vgl. Sachregister.

32 III

- $C_{32}H_{27}O_3N_2$ Diphenyl-rhodamin, Bild., Eig., Anal., Acetat *A. Pizzi, R. Piccoli* 2 1333.
 $C_{32}H_{33}ON_3$ Anilino-4-N-Phenyldinaphthazoniumhydroxyd. — Anhydrid (Dinaphthophenylaposafranin, N-Phenylnaphthindulin), Bild. aus Nitroso-Phenyl- α -naphthylamin u. Phenyl- β -naphthylamin, Eig., Anal., Spalt., Ueberf. in Dinaphthaposafranin *O. Fischer, E. Hepp* 2 2486.
 $C_{32}H_{31}O_2N_2$ Aethoxy-4-N-phenylnaphthostilbazoniumhydroxyd-1,2, Bild., Eig., Anal. *P. Jacobson, A. Turnbull* I 895.
 $C_{32}H_{30}O_2N_2$ Aethoxy-4-N-Phenyltetrahydronaphthostilbazoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. *P. Jacobson, A. Turnbull* I 902.
 $C_{32}H_{33}O_3N_6$ Verb. $C_{32}H_{33}O_3N_6$, Bild. aus *p*- α -Brombutyrylamino-azobenzol, Eig., Anal., Constitut. *C. A. Bischoff* 3 2352.
 $C_{32}H_{34}O_4N_2$ Hexamethylignonblau, Ueberf. in Leukohexamethylignonblau *C. Liebermann, G. Cybulski* I 620.
 $C_{32}H_{34}O_6N_2$ Verb. $C_{32}H_{34}O_6N_2$, Bild. aus Hydrocotarnin u. Piperonal, Eig., Anal., Pt-Salz, Constitut. *J. Kersten* 2 2102.
 $C_{32}H_{30}O_4N_2$ Leuko-Hexamethylignonblau, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann, G. Cybulski* I 620.
 $C_{32}H_{44}O_2N_2$ Di-*i*-butyl-*o*-Xylylen-Di-*o*-xylene-di-ammoniumhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig., Anal. *M. Scholtz* 2 1706.

32 IV

- $C_{32}H_{34}O_2N_2Br_2$ *symm.* Di- β -naphthyl-Di- α -brom-*i*-valeryl-Aethylen-diamin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3247.
 $C_{32}H_{31}O_2N_7Cl$ Diäthyläther d. Verb. $C_{32}H_{31}O_2N_7Cl$ (aus Phenylhydrazin u. Chloralhydrat), Bild., Eig., Anal. *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1412.
 $C_{32}H_{31}O_2N_7Br$ Diäthyläther d. Verb. $C_{32}H_{31}O_2N_7Br$ (aus Phenylhydrazin u. Bromalhydrat), Bild., Eig., Anal. *H. Brunner, K. Eiermann* 2 1413.

 C_{33} -Gruppe.

- $C_{33}H_{36}O_6N_2$ Verb. $C_{33}H_{36}O_6N_2$, Bild. aus Hydrocotarnin u. Zimmtaldehyd, Eig., Anal., Constitut. *P. du Bois-Reymond* 2 2102.
 $C_{33}H_{38}O_7N_2$ Verb. $C_{33}H_{38}O_7N_2$, Bild. aus Hydrocotarnin u. Zimmtaldehyd, Eig., Anal., Constitut., Pt-Salz *J. Kersten* 2 2102.

 C_{34} -Gruppe.

- $C_{34}H_{54}O_{11}$ Digitoxin, Formel, Mol.-Gew., Verh. $\mu g.$ $CHCl_3$, alkoh. Salzsäure, kristallograph. Untersuch. (Zirngiebl), Ver-

gleich mit Digitaline cristallisée von Adrian & Co. H. Kiliani 2 2457, 2462.

34 III

- $C_{21}H_{25}O_3N_3$ α -Naphthylamino-3- α -naphthyltoluphenazoniumhydroxyd-carbonsäure-2. — Chlorid, Bild., Eig. Anal., Constitut. — Bromid, Jodid, Nitrat, Sulfat. Bild., Eig., Anal. J. T. Hewitt, H. E. Stevenson 2 1786.
- $C_{21}H_{29}O_6N_3$ Glauconinsäure, Bild., Eig., Anal., Constitut., Salze O. Doebner, O. Kaltwasser 1 691.
- $C_{21}H_{29}O_5N_3$ p-Oxy-glauconinsäure. — Aethylstersäure, Bild., Eig., Anal., Salze O. Doebner, O. Kaltwasser 1 693.
- $C_{21}H_{30}O_6N_3$ Glucosobenzosazon (von Davidis) ist ein Gemisch von Glyoxal- u. Methylglyoxal-Benzoylosazon G. Pinkus 1 31.
- $C_{21}H_{31}O_6N_3$ Hydroglauconinsäure, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Dihydrochinaldin u. Glauconinsäure O. Doebner, O. Kaltwasser 1 689.
- $C_{21}H_{34}O_4N_4$ Aethantetracarbonsäure-tetramethylanilid, Bild., Eig., Anal., Mat.-Gew., Einw. von HCl D. Vorländer, P. Herrmann 2 1827.

34 IV

- $C_{21}H_{38}O_3N_7Cl$ Dipropyläther d. Verb. $C_{20}H_{36}O_3N_7Cl$ (aus Phenylhydrazin u. Chloralhydrat), Bild., Eig., Anal. H. Brunner, K. Eiermann 2 1412.
- $C_{21}H_{38}O_3N_7Br$ Dipropyläther d. Verb. $C_{20}H_{36}O_3N_7Br$ (aus Phenylhydrazin u. Bromalhydrat), Bild., Eig., Anal. H. Brunner, K. Eiermann 2 1413.

C₃₅-Gruppe.

- $C_{35}H_{38}O_2N_4$ Verb. $C_{35}H_{36}O_2N_4$. — Chlorhydrat d. Chlorids, Bild. aus Meldolablan u. Tetramethyldiamino-benzhydrol, Eig. R. Mühlau 2 2352.

C₃₆-Gruppe.

- $C_{36}H_{46}O_4$ Dianhydrobisdiketohydrinden, Bild. von gelbem u. rothem —. Anal. d. gelben —, Aulid d. rothen — F. Ephraim 2 2089.
- $C_{36}H_{30}O_4N_2$ Di-Benzalacetophenon-m-nitranilin, Bild., Eig., Anal. J. Tambor, F. Wildt 1 351.
- Di-Benzalacetophenon-o-nitranilin, Bild., Eig., Anal. J. Tambor, F. Wildt 1 351.
- Di-Benzalacetophenon-p-nitranilin, Bild., Eig., Anal. J. Tambor, F. Wildt 1 351.

C₃₇-Gruppe.

- $C_{37}H_{39}O_4N_2$ Di-Benzalacetophenon-Nitro-5-o-toluidin, Bild., Eig., Anal. J. Tambor, F. Wildt 1 350.

$C_{21}H_{23}O_2N_2S$ *p*-Aethoxy-*ar*-tetrahydro- α -naphthylaminophenylthioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *P. Jacobson, A. Turnbull* 1 905.

C₃₈-Gruppe.

$C_{38}H_{30}O_2$ Resorcinbenzol, Fluorescenz d. — *Br. Pawlewski* 1 310;
z. Constitut. u. Fluorescenz d. — *R. Meyer* 1 511.
 $C_{38}H_{30}N_2$ Di-formazybenzol, Bild., Eig. *E. Wedekind* 1 481.

C₃₉-Gruppe.

$C_{39}H_{33}O_4Br_{11}$ Verb. $C_{39}H_{33}O_4Br_{11}$ (aus Strophantidin), Bild., Eig., Anal. *F. Feist* 1 541.
 $C_{39}H_{31}O_{10}Br_3$ Verb. $C_{39}H_{31}O_{10}Br_3$ (aus Strophantidin), Bild., Eig., Anal. *F. Feist* 1 541.
 $C_{39}H_{31}O_{10}Br_2$ Verb. $C_{39}H_{31}O_{10}Br_2$ (zweibas. Säure aus Strophantidin) Bild., Eig., Anal. *F. Feist* 1 541.

C₄₀-Gruppe.

$C_{41}H_{38}O_2N_2$ Desyl-8-N-Phenyl-phenanthrophenazoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal., isom. Chloride, Pt-Salz *F. Sachs* 3 3074.
 $C_{41}H_{33}O_2N$ Di-Benzalacetophenon- α -Naphthylamin, Bild., Eig., Anal. *J. Tambor, F. Wildt* 1 352.
 $C_{40}H_{41}O_7N_2$ *p*-Aethoxy-gluconinsäure, Bild., Eig., Anal., Salze *O. Doebner, O. Kaltwasser* 1 693.
 $C_{40}H_{43}O_7N_2$ *p*-Aethoxy-hydrogluconinsäure, Bild., Eig., Ueberf. in *p*-Aethoxy-gluconinsäure *O. Doebner, O. Kaltwasser* 1 693.

C₄₂-Gruppe.

$C_{42}H_{20}O_5N_6$ Azoniumbase $C_{42}H_{20}O_5N_6$, Bild. aus Rhodizonsäure u. *o*-Amidodiphenylamin, Eig., Constitut. *F. Kehrman, A. Duret* 2 2440.

C₄₃-Gruppe.

$C_{43}H_{33}ON_1$ Methyl-6-di- α -naphthylamino-2,3-N- α -Naphthylphenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Constitut. *J. T. Hewitt, H. E. Stevenson* 2 1787 Anm.

C₄₆-Gruppe.

$C_{46}H_{25}O_8N_2$ β -Naphthogluconinsäure, Bild., Eig., Anal., Salze *O. Doebner, O. Kaltwasser* 1 695.
 $C_{46}H_{31}O_8N_2$ Hydro- β -naphthogluconinsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dihydro- β -naphtochinaldin u. β -Naphthogluconinsäure *O. Doebner, O. Kaltwasser* 1 694.

C₅₂-Gruppe.

C₅₂H₉₀O₃ Verb. C₅₂H₉₀O₃, Isolir. aus d. Weichfett d. Wollfettes, Eig.,
Anal., mögl. Ident. mit *i*-Cholesterin *L. Darmstädter, J. Lifschütz* 1 98.

C₈₆-Gruppe.

C₈₆H₁₄₀O₂₅ Verb. C₈₆H₁₄₀O₂₅ (aus Trioxysulfurdicarbonsäure u. Benzoylchlorid), Bild., Eig. Anal. *R. Mählau, L. Kahl* 1 269.

Das Register ist bearbeitet von **R. Stelzner**.

1898.

Bibliothek

der

Deutschen chemischen Gesellschaft.

Katalog No. XIV

in drei Abtheilungen:

Abtheilung I: *Sämmtliche*, von der Gründung der Gesellschaft im Jahre 1867 bis Ende 1898 eingelaufenen periodischen Schriften.

- II: Lehrbücher und grössere Werke.)
III: Kürzere Abhandlungen:) im Jahre 1898.
Dissertationen etc.) *Zuwachs*

I. Periodisch erscheinende Schriften.

Kat.-Nummer.

185. Agricultural Experiment Station of the Rhode Island Agricultural School, Kingston. Wash. County, Rh. Is. Bull. I (March — Dec. 1889) nebst I Annual Report (1889) Providence 1889.
69. Allgemeine Deutsche polytechnische Zeitung, herausgegeben von H. Grothe. Jahrg. 1—2, 1873—74 und 7—12, 1879—84. Berlin.
3. Almanach der Königl. Bayrischen Academie der Wissenschaften für das Jahr 1871. München.
67. American Chemical Journal, edited by I. Remsen. Vol. 1—20 (1879—98). Baltimore.
4. American Chemist, vol. 1—7. July 1870—77. New York.
113. American (The) Journal of Science. Edit. James D. and S. Dana & B. Silliman (später Edward S. Dana). III series Vol. 21—52, IV serie Vol. 1—6 (Whole number 121—150). 1881—92. New Haven.
5. American (The) Scientific Monthly; edited and published by Gust. Hinrichs. From July to December 1870. Iowa City, Iowa.
125. Analyst (The), including the proceedings of the „Society of public analysts“. Edit. by G. W. Wignar and J. Muter. Vol. 6—23 (1881—98) nebst Index 1—20. London.
8. Annalen der Landwirtschaft in den Kgl. Preuss. Staaten. Wochen-Blatt. Jahrg. 1870—73. Berlin.

Kat.-Nummer.

7. *Annalen der Landwirtschaft in den Königl. Preuss. Staaten*, herausg. vom Präsidium des Königl. Landesökonomie-Collegiums und redigirt von dem Generalsecretair desselben C. v. Salviati. 28.—29. Jahrg. (56.—58. Bd.). Berlin 1870—71.
78. *Annalen der Physik und Chemie*, herausgeg. von J. C. Poggendorff. Bd. 181—188.
Dieselben fortgesetzt von G. Wiedemann. Neue Folge. Bd. 12—64 (1881—97) nebst 2 Registern. Bd. 151—160 (1874—77) und zu Bd. 1—50 (1877—98). Leipzig.
- Befblätter z. d. A. d. Ph. u. Ch. von G. u. E. Wiedemann. Bd. 5—22. Leipzig 1881—98. Nebst Register (1—15).
109. *Annales de Chimie ou Recueil de Mémoires concernant la chimie et les arts qui en dépendent*. Tome 1—96 (au III de la républ. — 1798, 1797—1815); II. série, T. 1—75 (1816—1840); III. série, T. 1—69 (1841—68); IV. série, T. 1—40 (1864—1878); V. série, T. 1—30 (1874—1888); VI. série, T. 1—30 (1884—98); VII. série, T. 1—15 (1904—1908). Paris. Nebst Register (0) 1—30.
164. *Annales de l'école polytechnique de Delft*. I 1885 bis III 1887. Leide.
189. *Annales de l'observatoire impérial de Rio de Janeiro*. Tome I 1892. Rio de Janeiro.
75. *Annali dei Regi Istituti tecnico e nautico e della R. Scuola di costruzioni navali di Livorno*. Anno 1872—73. Vol. II. Livorno 1874.
64. *Annali dei Regi Istituti tecnico et di marina mercantile di Livorno*. Anno 1871—72. Livorno 1873.
9. *Annali della Stazione sperimentale Agraria di Udine*. Anno primo 1871. Udine.
134. *Annali di chimica applicata alla farmacia ed alla medicina*. (G. Polli, A. Pavesi, G. Colombo.) III. serie. Vol. 74—76 (1892—98). Milano. 3 Bde. Fortsetzung s. unter *Annali di chimica medico-farmaceutica* etc.
144. *Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia* (Fortsetzung von: *Annali di chimica applicata alla medicina und Rivista di chimica medica e farmaceutica*). Direttori: P. Albertoni, J. Guareschi. (A. Pavesi, G. Colombo. IV serie vol. 1—26 [1885—1897]. Milano.) Fortgesetzt als:
144. *Annali di farmacoterapia e chimica*; Direttori P. Albertoni, J. Guareschi, L. Buriani. 1898. Milano.
10. *Annali scientifici del R. Istituto Tecnico di Udine*. Anno quinto 1871. Udine. I Bd.
11. *Annuaire de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-arts de Belgique 1870—98* (36—64^{me} année) (ohne 1874). Bruxelles.
158. *Annual Report of the Board of Health*. 1892. Washington.
12. *Annual Report of the Board of Regents of the Smithsonian Institution for the year 1889—96*. Nebst Report of the National Museum. 1890 bis 1893. Washington.
130. (Annual) *Report of the Commissioner (Secretary) of Agriculture for the year 1878 bis 1885, 1887, 1890*. Washington.
89. *Annual Report of the Department of Mines*. New South Wales. For the year 1876—1879, 1881. Sidney.
154. *Annual Report of the State Board of Health of Indiana*. (Third) for the year 1884. Indianapolis 1884.
141. *Annual Report of the United States Geological and Geographical Survey of the territories (12th): a report of progress of the exploration in Wyoming and Idaho for the year 1878*. By F. V. Hayden. Washington 1888. 2 Bde. nebst Karten u. Panoramen.
143. *Annual Report of the United States Geological Survey of the secretary of the Interior*. By J. W. Powell. 1890/91—1896/96. Washington.
179. *Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau*. 1889—1896.

Kat.-Nummer.

111. Anzeiger der Kaiserl. Academie der Wissenschaften. Mathem. naturw. Klasse. XV. Jahrg. (1878) bis XIX. Jahrg. (1882). Incompl. Wien.
113. Archiv der Pharmacie. [Eine] Zeitschrift des [allgemeinen] deutschen Apothekervereins, herausgeg. vom Directorium unter Redaction von K. Reichardt [von E. Schmidt und H. Beckurts]. Jahrg. 1843 bis 1898 (Bd. 89—290) ausschliesslich der Bände 87, 88 (1844), 98, 94 (1845), 97—104 (1846/47), 107—114 (1848/50), 157 bis 158 (1861) und 169—170 (1864). Halle a/S.
194. Archives des Sciences biologiques, publiées par l'Institut impérial de médecine expérimentale à St. Pétersbourg. Tome I—VI⁴ (1892 bis 1897). St. Pétersbourg.
119. Archiv für die gesammte Physiologie des Menschen und der Thiere. Herausg. von E. F. W. Pflüger. Bd. 24—50 (1881—90). 1 Regstrbd. (1—80). Bonn.
117. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmacologie. Herausg. von R. Böhm, E. Klebs, B. Naunyn, O. Schmiedeberg. Bd. 18—30 (1890—92). Leipzig.
116. Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie und für klinische Medicin. Herausg. von R. Virchow. Bd. 83—180 1881—92. Berlin.
116. Archiv für Physiologie (Physiol. Abth. d. Archive f. Anat. u. Physiol.). Herausg. v. E. du Bois-Reymond. Jahrg. 1881—92. Leipzig.
163. Archives de Pharmacie; dirigé par C. Crinon. I (1886). Paris. 1 Bd.
14. Archives des sciences physiques et naturelles. Nouvelle période. Tome 81—84. III^{me} période: Tome 1—84. IV. série Tome 1—6. Genève 1868—98. Nebst Reg. (1846—78).
15. Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des Sciences à Haarlem. Tome 4—30; II. Série T. I. Haarlem 1869—97. (fehlt Band 17.)
104. Association Belge de Photographie sous le protectorat du Roi. Bulletin. I—III année (1874—76). Vol. I—II. Bruxelles.
97. Atti della R. Accademia dei Lincei. Serie III. Memorie della classe di scienze morali e storiche. Vol. II (1877—78). 1 Bd. — Memorie della classe di scienze fisiche, matematiche e naturali. Vol. I (1876—77). — Vol. II (1879—84). Serie IV. Vol. I—VII (1884—90).
97. Atti della R. Accademia dei Lincei. Serie III. Transunti. Vol. I (1876—77). Vol. 2 (1877—78) bis Vol. 8 (1879—84). (Vol. 1, 2 u. 6 incompl.). Roma.
97. Atti della R. Accademia dei Lincei. Rendiconti. Serie quarta: Vol. I bis VII (1884/85 bis 1889/91); Serie quinta, Vol. I—VII (1892—98). Roma.
186. Australasian association for the advancement of science. Report of the 3^d meeting, held at Christchurch, New Zealand 1891. Edited by Sir James Hector; 5th meeting 1893, 6th meeting 1895. Sydney.
126. Berg- und hüttenmännische Zeitung. Redaction Bruno Kerl und Friedrich Wimmer. Jahrg. 40—51 (1881—92). Berlin.
Bericht s. a. Jahresbericht.
16. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Jahrg. 1—31. Berlin 1868—98. Dazu 3 Reg.-Bde. (1—10, 11—20, 21—29).
20. Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i/B. I (1886) bis II (1887). VII (1893) — X (1898). Freiburg. S. auch Berichte über die Verhandlungen ders. Gesellschaft.
18. Berichte der naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Chemnitz. Dritter bis fünfter, umfassend die Zeit vom 1. Oct. 1868 bis 31. Dec. 1874. Chemnitz. 4 Bd.
88. Bericht der Wetterauischen Gesellschaft für die gesammte Naturkunde zu Hanau über den Zeitraum vom 18. 12. 1873 bis 25. 1. 1879. Nebst 2 biographischen Skizzen und einem Verzeichnis in der Umgegend von Hanau vorkommender Schmetterlinge. Hanau 1879. 1 Heft.

Kat.-Nummer.

19. Berichte (I—36) des Offenbacher Vereins für Naturkunde über seine Thätigkeit; von seiner Gründung am 6. März 1859 bis 1895. Offenbach 1860—95.
21. Berichte des Vereins oaböhmischer Zuckerfabrikanten; über die am 29. Aug. 1869 in Pardubitz abgehaltene Plenarversammlung. I Hef. — II. Generalvers. ebendas. 26. Dec. 1869. I Hef. — IV. Generalvers. in Chrudim 29. Juni 1870. I Hef. Prag.
74. Bericht über die Thätigkeit der Chemischen Gesellschaft zu Würzburg. I—17 (Winter-Sem. 1872 bis Sommer-Sem. 77 bis Sommer-Sem. 82), 30 und 31 (1890—1892). Würzburg. 17 Hefte in 1 Bde.
17. Berichte über die Verhandlungen der Kgl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. Mathem.-physikalische Klasse. Bd. 19—69 (1867—1889) und Jahrg. 1890—98. Leipzig. Nebst Registerband für 1864—1885 und Bd. I—XII, sowie Sachregister 1846—1895.
20. Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i/B. (früher: der Gesellschaft für Beförderung der Naturwissenschaften etc.). Bd. 1—8. Freiburg i/B. 1855—82. Fortsetzung siehe unter: Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg.
175. Bericht über die 4. (5.—9.) Versammlung der Freien Vereinigung Bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Nürnberg 1866, Würzburg 1866, München 1867, Speier 1868, Würzburg 1869. Erlangen 1890. Berlin 1866 (1867, 1869, 1890).
107. Beiträge zu den Chemischen Annalen (von Crell). Siehe unter Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre etc. etc.
52. Biedermann's Rathgeber in Feld, Stall und Haus. Jahrg. 3—13 (1877 bis 87). Leipzig.
148. Boletín de la Academia nacional de ciencias en Córdoba, Republica Argentina. Tomo 5—15, 1 (1883—98). Buenos Aires.
138. Bulletin astronomique et météorologique de l'observatoire impérial de Rio de Janeiro. 1881—83. Rio de Janeiro.
78. Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences de St. Pétersbourg. Tome 20 bis 25 (1875—98), 5 Série T. 1—8 (1894—98); nebst Tableau général méthodique et alphabétique des matières contenues dans les publications d. l'A. Imp. d. Sci. de St. P. depuis sa fondation. I partie: Publications en langues étrangères. St. Pétersbourg.
22. Bulletin de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-arts de Belgique. 38—69^{me} année. 2^{me} série. Tome 27—50. 3^{me} série. Tome 1—36 (1866—98). Bruxelles. I Registerbd. (1867—80).
62. Bulletin de la Société chimique de Paris. Bulletin des séances—1858 bis 60. I Bd. Année 1863. I Bd. Nouvelle série Tome 1—59 (1864—89). III série 1—29 (1898). Paris. I Registerbd. (1858—74).
190. Bulletin de la société industrielle de Mulhouse, Tome 68—68 (1898 bis 1898); Mulhouse, Paris.
71. Bulletin de la Société industrielle de Rouen. Tome 1—26 (1873—98). Rouen. Nebst 1 Kartenbd.
156. Bulletin of the chemical society of Washington. No. 1—9 (1884 bis 95). Washington.
143. Bulletin of the United States Geological Survey. No. 1, 7—86, 88—149 (1883—97). Washington.
73. Centralblatt für Agriculturchemie und rationellen Wirtschaftsbetrieb; herausg. von Rich. Biedermann. Bd. 7—12 (1876—1877). Jahrg. V (1878) bis 27 (1898). Leipzig.
119. Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften. Redig. v. H. Kronscker und H. Senator. Bd. 19—29. Jahrg. 1881—91. Berlin. 11 Bde.
167. Centralblatt für Physiologie. Unter Mitwirkung d. Physiol. Gesellsch. z. Berlin hrgbn. v. Exner und Gad. Litteratur 1887—1898. Lpzg., Wiss.
98. Chemical News (The) and Journal of physical science, edited by W. Crookes. Vols. 35—78 (1877—98). London.

Kat.-Nummer.

82. Chemiker-Kalender. Herausg. von Rud. Biedermann. I. Theil: Hülftabellen etc. Jahrg. 1—19 (1880—1897). (Ohne 1891.) Berlin. II. Theil: Technisch-chemisches Jahrbuch. s. dort.
131. Chemiker-Zeitung. (Hrsgbr. u. Red. O. Krause). Jahrg. 5—22 (1881—98). Cöthen.
107. Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneigelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufacturen von D. Lorenz von Orell. 40 Bände nebst 6 Bänden Beiträgen zu den Chemischen Annalen. Helmsüdt und Leipzig 1784—1790, Helmsüdt 1791—1804.
127. Chemische (Die) Industrie. Monatschrift. herausg. vom Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Red. von Emil Jacobsen; seit 1895 von G. N. Witt. Jahrg. 4—21 (1881—98). Berlin.
23. Chemisches Centralblatt für das Jahr 1856—64, 1868—69 (= Neue Folge Jahrg. 1—9, 12—14); dritte Folge Jahrg. (1870—98). Leipzig.
28. Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt. 25. Jahrg. 1854 (2 Bde.). 26. Jahrg. (1 Bd.). s. n. chemisches Centralblatt.
24. Chemisch-technisches Repertorium. Herausg. von E. Jacobsen. 1862 bis 1897. Berlin. Dazu 1 Regstrbd. (1867—71).
155. Commission géologique et d'histoire naturelle et musée de Canada. Rapport des opérations 1882—84. (Traduction.) Ottawa. Vol. I. Rapport annuel 1885.
25. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Tome 66—127 (1868—98). Paris.
26. Deutsche Industrie-Zeitung. Jahrg. 1868—89. Chemnitz. 22 Bde.
41. Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 187—210. Jahrg. 1868—98. Augsburg.
180. Farbenindustrie (Die). Vierteljahrschrift über die Leistungen auf dem Gebiete des Steinkohlentheers etc. Hrsgbr. v. E. Börnstein. Heft I—VI (Oct. 1888 — März 1890). Berlin.
169. Fortschritt (Der). Le progrès. Internationales Centralorgan für die praktische und commerciale Pharmacie etc. Redact. B. Röber. 1.—5. Jahrg. (1885—89). Genf.
187. Fortschritte der Theerfarbenindustrie und verw. Industriezweige; von P. Friedländer; I (1877—87), II (1887—90), III (1890—94). Berlin.
197. Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie. Organ der freien Vereinigung bayr. Vertreter der angewandten Chemie. Hrsgbr. von R. Kummerich (K. Goebel), A. Hilger, L. Pfeiffer, R. Sendtner. Jahrg. 1 (1894) bis 4 (1897). München.
68. Gazzetta chimica Italiana. Anno 4—26 (vol. 4—26), 1874—98. Palermo.
158. Geological (The) (and Natural History) Survey of Minnesota. 1, 4, 7, 9—12th annual report (1872, 75, 78, 80—88) by N. H. Winchall. Minneapolis, St. Paul, St. Peter.
123. Geological (and Natural History) Survey of Canada. Report on 1868—69; 1870/71—82, 1886—89, 1892—93, 94, 95. Nebst Karten. Ottawa, Montreal.
197. Helfenberger Annalen 1896—97. Hrsgbr. von Karl Dieterich. Berlin.
192. Jahrbuch der Chemie. Hrsgbr. v. Richard Meyer; 1.—VI. Jahrg. (1891—96). Braunschweig.
87. Jahrbuch der K. K. Seidenbau-Versuchsanstalt in Görz, verfasst von Johann Bolle, für das Jahr 1878. Görz.
28. Jahrbuch der K. K. geologischen Reichsanstalt. Bd. 17—47 (1867—97). Wien.
183. Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik f. d. Jahr 1890, 1892, 1895. Ergbn. v. J. M. Eder. Halle a. S.
150. Jahresbericht der Königl. Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege zu Dresden. Herausgeg. von Fleck. 12. u. 18. Dresden 1884, 1888. 2 Hefte.

Kat.-Nummer.

29. Jahresbericht (Bericht) der Les- und Rede-Halle der deutschen Studenten zu Prag. Vereinsjahr 1870/71—1873/74, 1875/76—1897. Prag.
110. Jahresbericht des akademischen naturwissenschaftlichen Vereins in Graz. Jahrg. II—IV. Graz 1876—78. 3 Hefte.
68. Jahresbericht des Lesevereins der deutschen Studenten Wiens über das V—VII Vereinsjahr 1875/76—1879/80. Wien. 3 Hefte.
70. Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a/M. für das Rechnungsjahr 1872/73—1896/97. Frankfurt a/M.
72. Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der reinen Chemie. Herausg. von H. Stadel. Jahrg. 1—3 (1873—75). Tübingen. 3 Bde.
137. Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Agri-
culturchemie. Begründet von Hoffmann, herausg. von Hilger.
Bd. 4. Neue Folge. 1881. Berlin.
106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile
anderer Wissenschaften. Herausg. von Liebig, Kopp, Will etc.
Jahrg. 1—42 (1847—89). Nebst 2 Registerbdn. (1847—76). Gießen
(Braunschweig) 1849—98.
27. Jahresbericht über die Fortschritte der chemischen Technologie von
J. R. Wagner. Jahrg. 1—5, 13—32 (1855—59, 1867—86). Fort-
gesetzt von Ferd. Fischer. Jahrg. 1887—1897. Leipzig.
30. Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie, herausgeg. von
Rich. Maly. 1. Bd. für das Jahr 1871. Wien 1873. 1 Bd.
31. Jahresbericht über die Untersuchungen und Fortschritte auf dem Gesamt-
gebiet der Zuckerfabrication; von C. Scheibler und K. Stammer.
Jahrgang 1—4 und 12 (1861—66 und 1872). Breslau, Braunschweig.
6 Bde.
81. Journal and Proceedings of the Royal Society of New-South-Wales.
Vol. 10—27, 29, 31 (1876—98, 1896, 1897); (ohne 17). Sydney.
132. Journal de physique théorique et appliquée; fondé par J. Ch. D'Almeida
et publié par E. Bouty, A. Cornu, E. Mascart, A. Potier.
Tome 10 (1881). 2 série Tome 1—10 (1882—91). 3 série Tome 1—7
(1893—98). Paris.
77. Journal der Russischen chemischen Gesellschaft (in russ. Sprache).
Bd. 7—30 (1875—98). St. Petersburg.
32. Journal für praktische Chemie, herausg. von O. L. Erdmann und
Gustav Werther. Jahrg. 1853—64 (Bd. 53—98). Jahrg. 1868—69
(Bd. 103—108). 19 Bde. — Neue Folge, herausg. von H. Kolbe,
resp. E. v. Meyer. Bd. 1—58. (Alte Reihe Bd. 109—166.) 1870—98.
Leipzig.
2. Journal of the American Chemical Society. Vol. 1—10. New-York.
1879—88. 7 Bde.
88. Journal of the Chemical Society of London. New Series Vol. 1—13
(1863—75) und 1876—98 (= Entire Series Vol. 16—74).
General-Register 1883—92. London.
178. Journal (The) of the College of Science, Imperial University, Japan.
Vol. I (1886/7), Vol. II (1888) 1—3, 5, Vol. III (1889) 1—4,
Vol. IV (1890) 1—2, Vol. V (1891), Vol. VI 1—4, Vol. VII, 1, 2, 4;
Vol. VIII, 1—4, IX, 12, X, 12. Tokyo, Japan.
170. Journal of the Eliza Mitchell Scientific Society. For the years
1885—95. Raleigh. N. C. (seit 1893: Chapel Hill, N. C.).
162. Journal of the society of Chemical Industry. Vol. 5—18 (1885—98).
Manchester.
109. Laboratory (The), a weekly record of scientific research. April to
October 1867. London.
34. Landwirthschaftliche Jahrbücher, herausg. von H. v. Nathusius
und C. v. Salviati, später H. Thiel. Bd. 1—6, 8—27. Berlin
1872—97. Nebst Supplement- u. Kartenbden.

Kat.-Nummer.

186. Landwirtschaftlich-chemische (Die) Versuchs-Station am Polytechnikum zu Riga. G. Thoms. 1872/73 bis 1881/82, 1888/89 bis 1889/90. Riga, Moskau, Odessa.
191. Landwirtschaftlichen (Die) Versuchstationen. Organ für die naturwissenschaftlichen Forschungen auf dem Gebiete der Landwirtschaft. Hrsgb. von Friedrich Nobbe. Bd. 26—50 (1881—98). Berlin.
6. Liebig's Annalen der Chemie (= Annalen der Pharmacie, Annalen der Chemie und Pharmacie). Bd. 1—308, Supplement 2—8 und 4 Registerbände (1—117, 118—164, 165—220, 221—298). Lemgo und Heidelberg 1822, Heidelberg 1828—54, Leipzig und Heidelberg 1855—92, Leipzig 1893—98.
35. Maasblad voor Natuurwetenschappen. Jaarg. 1—9 (1870/71—79). Amsterdam.
42. Marktbericht (Der). Beilage der Zeitschrift. Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der österr.-ungar. Monarchie. Jahrg. 15—20. Wien 1877—87. Fortsetzung s. unter: Wochenschrift des Centralvereins etc.
86. Mémoires de physique et de chimie de la société d'Arcueil. Paris 1807—1809.
85. Memoirs of the literary and philosophical society of Manchester. Vol. 8—10 (1868—87), [4] 1 (1888) — III (1890), IV 3—5, V 2, VI—X, [5] 1 (= Vol 41) 3, 4; 42 1—3. London, Paris.
76. Mittheilungen aus dem Verein der Naturfreunde in Reichenbach. 5. und 6. Jahrg. 1874 und 1875. Reichenbach.
87. Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft zu Bern aus den Jahren 1850—96. No. 167—1435. Bern.
194. Mittheilungen d. K. K. chemisch-physiologischen Versuchstation für Wein- und Obst-Bau in Klosterneuburg b. Wien. Hrgbn. v. L. Rösler. Heft V. Wien 1888.
172. Mittheilungen des technologischen Gewerbe-Museums in Wien (Section f. chemische Gewerbe). Redacteur: H. R. v. Perger. II. Folge 1885 1, 4; III. F. 1886 2—4; Neue Folge I 1887 1—1, II 1888 1, 2; III 1889 1—4; IV 1890 1—4; Jahrg. I 1891 — Jahrg. 8 1898.
38. Monatsberichte der Königl. Preuss. Academie der Wissenschaften zu Berlin aus den Jahren 1868—81 und 1 Registerbd. (1869—78 umfassend). Berlin. 14 Bde. s. a. Sitzungsberichte derselben Akademie.
114. Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften. Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberr. d. Kais. Akad. d. Wissensch. Bd. 1—19 (1880—98). Nebst Reg. Bd. 1—10. Wien.
39. Moniteur scientifique; fondé et dirigé par Quesneville (depuis 1890: dirigé par Schützenberger et G. Quesneville). Tome 14—48 (1872—98). Paris.
85. Naturen, et illustreret Maanedsskrift for populær Naturvidenskab, udgivet af Carl Krafft. Aargang 5—8 (1881—84). Kristiania.
40. Naturforscher (Der). Herausg. von W. Sklarek. Jahrg. 1—18, 1868 bis 1885 (ohne 5). Berlin.
171. Naturwissenschaftliche Rundschau. Jahrg. I (1886)—III (1888) in compl.
99. Oesterr.-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft. Hrsgb. vom Centralverein f. Rübenzuckerindustrie etc. 17.—27. Jahrg. (1868—98). Wien. Ist die Fortsetzung vom
99. Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der österreich.-ungarischen Monarchie. Jahrg. 15—25 (N. F. 6—16). Wien 1877—87. Fortsetzung s. unter: Oesterr.-ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie etc. Beilagen: Der Marktbericht und Biedermann's Rathgeber, s. diese.
174. Papers read before the New Orleans Academy of Science. Vol. I, No. 1 (1886/7), No. 2 (1887/8). Nos. 7 und 8. New Orleans.

Nat.-Nummer.

177. Pennsylvania (The) State College Agricultural experimental station. Bulletin 1 (Oct. 87) — 6 (Jan. 89), Nos. 10 (Jan. 1890) — 12 (April 82), 21 (Oct. 92) — 28 (Juli 94), 30, 31, 33 — 39, 40, 43 (Juli 98).
122. Pharmaceutical Journal and Transactions. 1880 — 98. London.
133. Pharmaceutische Centralhalle für Deutschland. Herausg. von H. Hager und E. W. Geissler. Jahrg. 23 — 39 (neue Folge Jahrg. 3 bis 18), 1882 — 98. Berlin.
123. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland. Red. von E. Johanson. Jahrg. 20 — 27 (1881 — 88). St. Petersburg.
129. Philosophical Magazine (The London, Edinburgh and Dublin) and Journal of Sciences. 5 Series Vol. 11 — 46. 1881 — 98. London.
181. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Vol. 179 (1888) bis 180 (1896).
66. Polytechnisches Notizblatt, herausg. u. redig. von R. Böttger. Jahrg. 29 — 40. Frankfurt a/M. 1874 — 86. 12 Bde. und 1 Registerbd.
96. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Vol. 1, 2, 5. (Whole series 9, 10, 13), from May 1873 — May 75, May 1877/78. Boston.
89. Proceedings of the American Chemical Society. Vol. 1 und Vol. 2 (ohne No. 4). New York 1876 — 79.
189. Proceedings of the Cambridge philosophical society. Vol. VII, (1892), VIII 1, 2, 4, 5 (1893), IX 3, 5 — 8 (1894), X 9 (1896).
182. Proceedings of the chemical section of the Franklin Institute. Vol. 1 (1889). Phil. 1889.
160. Proceedings of the Colorado Scientific Society. Vol. I. 1888/84. Denver, Col.
43. Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester. Vol. 3 — 26. Session 1862 — 87. Manchester.
95. Proceedings of the Philosophical Society of Glasgow. Vol. 1 — 23. (1841 — 92). Vol. 25 u. 29 (1893 — 96); Index 7, Vol. 1 — 20. Glasgow.
108. Proceedings of the Royal Society of London. Vol. 31 — 64 (1880 — 97). London.
185. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas par W. A. van Dorp, Franchimont etc. Bd. 1 — 17. Leide. 1882 — 98.
193. Relatório annual do Instituto agronomico do estado de São Paulo (Brazil) em Campinas 1893 — 95; pelo Director F. W. Dafert. S. Paulo.
105. Répertoire de Chimie appliquée. Compte rendu des applications de la chimie en France et à l'étranger par Ch. Barreswil. Année 1860 bis 68. Paris.
108. Répertoire de Chimie pure. Compte rendu des progrès de chimie pure en France et à l'étranger par Ad. Wurtz: d'octobre 1868 — 61; par Ad. Wurtz et F. le Blanc: 1862. 1 — 4. année. Paris 1869 — 68.
93. Répertoire de Pharmacie et de Chimie médicale réunies. Recueil pratique dirigé par Eug. Lebaigue (apitor Ch. Thomas). (Nouv. série.) Tome 6 (1878) bis 12 (1884). Paris.
146. Repertorium der analytischen Chemie für Handel, Gewerbe und öffentliche Gesundheitspflege. (Organ des Vereins d. analyt. Chemiker.) Bd. 2 — 7 (1862 — 87). Hamburg; Leipzig.
140. Repertorium der technischen Journal-Literatur von R. Biedermann. Jahrg. 1882 u. 83. Berlin.
112. Repertorium der technischen Literatur. Herausg. von Bruno Kerl. Neue Folge, die Jahre 1854 — 68 umfass. 2 Bde. (A — K, L — Z). Neue Folge, die Jahre 1869 — 79 umfass. 2 Bde. (A — K, L — Z). Jahrg. 1874/75 — 1878. 4 Bde. Leipzig.
44. Repertorium (Neues) für Pharmacie. Herausg. von L. A. Buchner. Bd. 17 — 25 (1868 — 76). München. 9 Bde. Report etc. s. auch unter Annual Report etc.

Kat.-Nummer.

184. Report of the first meeting of the Australasian Association for the Advancement of Science, held at Sydney, N. S. W. in Aug. and Sept. 1888. Edit. by A. Liversidge and Rob. Etheridge jr. Sydney.
102. Report of the 45th Meeting of the British Association for the advancement of sciences. London 1870.
168. Report of the Pennsylvania State College. Agricultural chemistry and agricultural experimental Work. For the year 1886; 1888 bis 1892^I, 1894^{II}. Harrisburg.
45. Revue de Géologie pour les années 1868 et 69 par Delessé et de Lapparent. Tome 8. Paris 1872.
47. Revue des cours scientifiques de la France et de l'étranger. 7^{me} année, 1870. Paris. Siche auch Revue scientifique.
46. Revue hebdomadaire de Chimie scientifique et industrielle publiée sous la direction de Ch. Moine. 4—5^{me} année (1872—74). 6^{me} année (incomplet).
47. Revue scientifique (de la France et de l'étranger) (Revue Rose). Jahrgang 1871—1898. (II série t. 1—IV série t. 10). Paris.
144. Rivista di chimica medica e farmaceutica, tossicologia, farmacologia e terapia. Dir. da P. Albertoni e J. Guareschi. Vol. 1 und 2 (1888 u. 84). Torino. 2 Bde.
Fortsetzung siehe unter: Annali di chimica medico-farmaceutica etc.
48. School Laboratory (The) of Physical science. Edited by Gust. Hinrichs. Vol. I, 1871. Vol. II, 1872 (fehlt No. 2). Iowa City, Iowa. 1 Bd. und 2 Hefte.
50. Sitzungsberichte der Königl. Bayrischen Akademie der Wissenschaften zu München. Jahrg. 1868—70. 6 Bde.
— der math.-phys. Klasse derselben Akademie. Jahrgang 1871—98, 2. Nebst Inhaltsverzeichnis von 1860—70. München.
88. Sitzungsberichte der Kgl. Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. 1882—98. Vergl. auch: Monatsberichte der Akademie.
49. Sitzungsberichte der mathem.-naturwiss. Classe der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften. Bd. 57—103, 106, VIII. Jahrg. 1868—93, 1897. Wien. Nebst 1 Kartenbd.
51. Sitzungsberichte der medicin.-physikalischen (sädter: physikalisch-medizinischen) Societät zu Erlangen. 8.—29. Heft (1870—1897) (ohne 9). Erlangen.
Vergl. Verhandlungen derselben Gesellschaft.
157. Sprawozdania z piémiennictwa naukowego polskiego w dziedzinie nauk matematycznych i przyrodniczych. Rok III 1884. Warszawa 1886.
152. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica scientifica e industriale. Dir. dal Dr. J. Guareschi 1884—97. Torino.
82. Technisch-Chemisches Jahrbuch. Herausgeg. von Rud. Biedermann. Jahrg. 1—18 (1892—96). Berlin. (Die ersten 3 Jahrg. sind als II. Theile des Chemiker-Kalenders erschienen.)
196. The technology quarterly and proceedings of the society of Arts. Vol. 7—11³ (1894—98). Boston.
151. The Therapeutic Gazette. Edited by Wm. Brodie. Vol. 7, 8 (1888, 84). Detroit, Mich. 2 Bde.
88. Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Vol. 1—3, 5—26 (1871—1897). Philadelphia. Nebst Index 1—10 und 11—20.
191. Transactions of the Sanitary Institute. Vol. XIII; Congress of Portsmouth; London 1893.
176. U. S. Department of Agriculture. Division of Chemistry, Bulletin No. 18, 16, 17—28, 26—35, 38. Washington 1887—98.
58. Verhandlungen der Berliner medicinischen Gesellschaft. Erstes Heft 1866. In den Jahren 1867—68. Berlin. 1 Bd.
54. Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt. Jahrg. 1867 bis 1898. Wien. Nebst Registerbd. für 1860—70.
- Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XXXI.

Kat.-Nummer.

65. Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Basel. V. Thell, Heft 4. Basel 1878. VI. Thell, Heft 2-4. Basel 1875-78.
55. Verhandlungen der phys.-medizin. Societät zu Erlangen. 1.-2. Heft (Mai 1866 - Mai 1870). Erlangen. 1 Bd.
Vergl. auch Sitzungsberichte derselben Gesellschaft.
168. Verhandlungen der physiologischen Gesellschaft zu Berlin. 1886/7 - 1897/98. Berlin.
56. Verhandlungen der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft. 41-78. Versammlung. 1856 bis 96. Nebst Comptes rendus des travaux présentés à la 65 (- 79)me session de la société Helvétique des sciences naturelles réunie à Linthal (Zürich, Lucerne, Genève, Frauenfeld, Solothurn, Lugano, Davos, Freiburg, Basel, Lausanne, Schaffhausen, Zernatt, Zürich 1887-96).
57. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes (in Preussen). Jahrgang 47-53 (1868-74) und Jahrgang 1875-98. Berlin.
58. Vierteljahresschrift der naturforschenden Gesellschaft zu Zürich. Jahrg. 1-11, 13-48, 3; (1856-66, 1868-98.) Zürich. Nebst Register. (1892).
145. Vierteljahresschrift für öffentliche Gesundheitspflege von G. Varrentrapp und A. Spiess. Bd. 14-24 (1882-90). 11 Bde. (Register f. 11-20.)
59. Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie von Wittstein. Bd. 17-22 (1868-73). München. 6 Bde.
90. Wiadomości farmaceutyczne. Tom 5-7. Warszawa 1878-80. 3 Bde.
42. Wochenschrift des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterr.-ungar. Monarchie. 26.-36. Jahrgang (1898-1899). Wien. (Als Fortsetzung des Marktberichtes; s. daselbst.)
60. Zeitschrift für analytische Chemie. Herausg. von R. Fresenius. Jahrg. 7-27. (1868-98). Wiesbaden. Nebst Registerbd. 11-21.
178. Zeitschrift für angewandte Chemie. Organ der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie. Hrsgg. von Ferd. Fischer. Jahrg. 1888-98. Berlin.
188. Zeitschrift für anorganische Chemie. Herausgg. von G. Krüss; seit 1895 von R. Lorenz. Bd. 1-18. (1892-98). Hamburg und Leipzig.
120. Zeitschrift für Biologie, von L. Buhl, M. v. Pettenkofer, C. Voit. Bd. 16-27 (1880-98). München und Leipzig.
101. Zeitschrift für Chemie. Siehe unter Zeitschrift für Chemie und Pharmacie.
101. Zeitschrift für Chemie und Pharmacie. Correspondenzblatt, Archiv und kritisches Journal. Herausg. von Emil Erlenmeyer. 5.-7. Jahrg. 3 Bde. Heidelberg 1862-64. In neuer Folge unter dem Titel:
101. Zeitschrift für Chemie (Archiv für das Gesammtegebiet der Wissenschaft). Herausg. von F. Beilstein, R. Fittig, H. Hübner (später auch W. Lossen und K. Birnbaum). Bd. 1-7 (der ganzen Reihe Bd. 8-14). 8 Bde. Leipzig 1865-71.
84. Zeitschrift für das gesamte Brauwesen. Organ der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München. Herausg. von K. Lintner, L. Aubry. Redig. von G. Holzner. Jahrg. 3-21 (1880-98). München und Leipzig.
169. Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht. Unter Mitwirkg. von E. Mach und B. Schwalbe hrsgg. von Fr. Poske; 1.-11. Jahrg. (1888-1898). Berlin.
195. Zeitschrift für Elektrochemie. Herausgg. v. W. Borchers. 2. Jahrg. 95/96 - 5. Jahrg. 98/99. Halle a/S.
161. Zeitschrift für Hygiene. Herausg. von R. Koch und C. Flügge. Bd. 1 (1886). Leipzig.

Kec-Nummer.

91. Zeitschrift für Instrumentenkunde. Organ für Mittheilungen aus dem gesammten Gebiete der wissenschaftlichen Technik. Herausg. von Abbe etc. Redacteur: G. Schwirkus. Jahrgang 1—18 (1881 bis 1898). Berlin.
81. Zeitschrift für Krystallographie; herausg. von P. Groth. Bd. 8—30 Leipzig 1879—98. Nebst 1 Reg.-Bd. (1—10).
166. Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Herausg. v. W. Ostwald u. J. H. van't Hoff. Bd. 1 (1897) bis 27 (1898). Leipzig.
147. Zeitschrift für physiologische Chemie. Redig. von Hoppe-Seyler. Bd. 7—26. 1892/93—98. Strassburg. Nebst Index zu 5—8, 9—16.
149. Zeitschrift (Neue) für Rübenzuckerindustrie. Herausg. von C. Scheibler. Bd. 1—28 (1878—97). Nebst Regist. f. 1—20.
199. Zeitschrift für Untersuchungen der Nahrungs- und Genussmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. Herausgegeben von K. v. Buchka, A. Hilger, J. König. 1898. Berlin.
92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen; redig. von Dr. M. Növole. Jahrg. 1—28. Prag 1876—98.

II. Lehrbücher und grössere Werke.

927. Arnold, Carl. Anleitung zur qualitativen Analyse, zur toxicologisch- und medicinisch-chemischen Analyse. 4. Aufl. Hannover, Berlin 1898.
988. Arnold, Carl. Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse anorganischer und organischer Körper, sowie zur toxicologisch-chemischen und medicinisch-chemischen Analyse. 4. Aufl. Hannover, Berlin 1898.
920. Becker, H. Manuel d'électro-chimie et d'électro-métallurgie. Paris 1898.
708. Bellstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lieferung 85—96. Hamburg, Leipzig 1897.
925. Berliner Bezirksverein des Vereines Deutscher Chemiker. Mitgliederliste, Vereinsmittheilungen. Taschenbuch 1898/1899. Zusammengestellt von Werner Heffter. Berlin 1898.
950. Biltz, Heinrich. Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie. Kiel 1898.
952. Blücher, H. Der praktische Mikroskopiker. Leipzig 1898.
813. Buch der Erfindungen. Gewerbe und Industrien. Das. 3. Aufl. Bd. II. Die Kräfte der Natur und ihre Benutzung. Leipzig 1898.
953. Bujard, Alfred. Leitfaden der Pyrotechnik. Stuttgart 1898.
939. Carnot, Adolphe. Traité d'analyse des substances minérales. Tome I: Méthodes générales d'analyse qualitative et quantitative. Paris 1898.
948. Dammer, O. Handbuch der chemischen Technologie. 4. Bd. Stuttgart 1898. (Von Dr. Börnstein)
994. Dommer, F. Calciumcarbid und Acetylen. (Uebersetzt von Wilhelm Landgraf.) München, Leipzig 1898.
940. Dufet, H. s. Société française de physique.
808. Emmons, Samuel Franklin, Whitman Cross and George Homans Eldridge. Geologie of the Denver Basin of Colorado. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 27.) Washington 1896.
26. Fehling, H. v. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortgesetzt von Carl Hell. Lfrg. 82. (Stilbazoline—Stromzinn.) Braunschweig 1898.
811. Festgabe, den Theilnehmern an der 26. Jahresversammlung des Deutschen Apothekervereines in Strassburg am 25.—27. August 1897 gewidmet von den Elsass-Lothringen'schen Apothekervereinen. Strassburg 1897.

Kak.-Nummer:

964. Formenti, Carlo. L'aluminio. Milano 1898.
912. Fresenius, H. Geschichte der chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden während der zweiten 25 Jahre seines Bestehens. Wiesbaden 1898.
941. Friedländer, Siegfried. Einleitung in die Photochemie. Weimar 1898.
450. Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie. I. Bd. III. Abtheilung: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper. 2. Hälfte (Schluss des I. Bandes). Braunschweig 1898.
805. Guareschi, Icilio. Nozioni di analisi chimica e cenni sull'analisi delle acque potabili. Torino 1898.
910. Guareschi, Icilio. Nozioni di Zootecnica. Torino 1898.
949. Haber, F. Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage. München, Leipzig 1898.
946. Heyne, Paul. Praktisches Wörterbuch der Elektrotechnik und Chemie. I. Theil. Deutsch-englisch-spanisch. Dresden 1898.
809. Hix, Chas. Rich. van, and William Shirley Buxley. The Marquette iron-bearing district of Michigan; with Atlas; including a chapter of the republic through, by Henry Lloyd Smyth. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 28.) Washington 1897.
924. Hoff, J. H. van't. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. I. Heft: Die chemische Dynamik. Braunschweig 1898.
956. Hollemann, A. F. Lehrbuch der Chemie. I. Theil: Organische Chemie. Leipzig 1898.
938. Kaiserling, Carl. Practicum der wissenschaftlichen Photographie. Berlin 1898.
985. Kayser, Eduard. Die Hefe. Morphologie und Physiologie. Bedeutung der Hefereinzucht. Deutsche Ausgabe. München, Leipzig 1898.
947. Kekulé-Bibliothek. Bücherverzeichniss der Bibliothek der Farnefabriken vorm. Fried. Bayer & Co. in Elberfeld. Elberfeld 1898.
928. Landolt, H. Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und dessen praktische Anwendungen. 2. Aufl. Braunschweig 1898.
921. Liebetanz, Fr. Calciumcarbid und Acetylen. Leipzig 1898.
948. Maerker, M. Anleitung zum Brennerbetrieb. Berlin 1898.
942. Murrill, Paul J. Alkaloidal estimation: a bibliographical index of chemical research prepared from original literature for the committee of revision (and publication of the pharmacopoeia of the U. S. A.: 1890—1900). Ann Arbor 1898.
932. Nernst, W. und A. Schönflies. Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. 2. Aufl. München, Leipzig 1898.
807. Newberry, John Strong. The flora of the Amboy Clays. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 26.) Washington 1895.
928. Obach, Eugene F. A. Cantor Lectures on Gutta Serena. London 1898.
944. Ost, H. Lehrbuch der technischen Chemie. 8. Aufl. Hannover 1898.
850. Ostwald, Wilh. Lehrbuch der allgemeinen Chemie. II. Bd., 2. Theil: Verwandtschaftslehre. Lfg. 1 und 2. Leipzig 1896, 1897.
987. Passon, Max. Agriculturchemisch-analytisches Taschenbuch. Berlin 1898.
986. Pawlow, J. P. Die Arbeit der Verdauungsdrüsen. Uebersetzt von A. Walther. Wiesbaden 1898.
980. Pick, S. Die künstlichen Düngemittel. 8. Aufl. Wien, Pest, Leipzig 1898.
929. Poulenc, Camille. Les nouveautés chimiques pour 1898. Paris 1898.
911. Richter's, V. v., 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.
758. Roscoe-Schorlemmer's Ausführliches Lehrbuch der Chemie, von J. W. Brühl. 6. Band. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie. 4. Theil. Bearbeitet in Gemeinschaft mit Edvard Hjelt und Ossian Aschan. Braunschweig 1898.

- Kat.-Nummer.
981. Roscoe-Schorlemmer's Kurzes Lehrbuch der Chemie. Von H. E. Roscoe und Alexander Classen. 11. Aufl. Braunschweig 1898.
922. Ryn, William van. Die Stereochemie des Stickstoffs. Gekrönte Preisschrift von der Universität Zürich. Zürich 1897.
778. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrsgbn. von E. B. Ahrens. II. Band.
Heft 12. Hanns Freiherr von Jüptner: Die Bestimmung des Heizwerthes von Brennmaterialien. Stuttgart 1898.
- III. Band:
Heft 1—3. Friedrich Goose: Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe. Stuttgart 1898.
Heft 4. Ed. Donath und K. Pollak: Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffs und seinen anorganischen Verbindungen. Stuttgart 1898.
Heft 5. Walter Roth: Justus v. Liebig. Stuttgart 1898.
Heft 6. Edmund Jensch: Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. Stuttgart 1898.
Heft 7—8. W. Herz: Ueber die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. Stuttgart 1898.
Heft 9—10. Julius Ephraim: Ueber den Neuheitsbegriff bei chemischen Erfindungen. Stuttgart 1898.
966. Simon, W. Manual of chemistry. Philadelphia, New York 1898.
940. Société française de physique, Recueil de données numériques publié par la —, Optique par H. Dufet. I fascicule: Longueurs d'onde. Indices des gaz et des liquides. Paris 1898.
926. Than, Carl v. Die Elemente der Experimentalchemie. I. Band. Budapest 1897, 1898. (In ungarischer Sprache.)
919. Tommasi, Donato. Formulaires physico-chimique. Paris 1898.
806. Upham, Warren. The Glacial lake Agassiz. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 26.) Washington 1896.
951. Vaubel, Wilhelm. Stereochemische Forschungen. Hrsgbn. von —. I. Der Benzolkern von Wilhelm Vaubel. München 1898.
945. Windisch, Wilhelm. Das chemische Laboratorium des Brauers. 4. Aufl. Berlin 1898.

III. Kürzere Abhandlungen: Dissertationen etc.

4652. Alexander, P. Ueber die durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureäthylester entstehenden Ester und einige durch Verseifung und Reduction aus denselben erhaltene Producte. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4653. Arndt, Hans. Ueber ein neues Verfahren zur Herstellung keimfreien Trinkwassers durch Chlor- und Gallusäure. Inaug.-Diss. (Rostock) Marburg 1898.
4654. Arnold, Carl. Ueber einige Phälylderivate der Tolyldiazine. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4655. Baer, S. H. Ueber die Synthese eines inactiven Menthens. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4656. Bartoszewicz, Stephan. Ueber einige Condensationsproducte des β -Naphthyl-methyl-ketons. Inaug.-Diss. (Bern) Lemberg 1898.
4657. Baumann, Carl. Zinksulfat, ein neues Fällungsmittel für Albumosen. Inaug.-Diss. Rostock 1897.

Kat.-Nummer.

4658. Behn, Richard. Ueber Hydrochinon-methylketon und seine Aetherderivate und über die Anwendung der Friedel-Crafts'schen Synthese auf Phenole. Inaug.-Diss. (Rostock) Berlin 1897.
4659. Benda, Louis. Beiträge zur Kenntniss der Tartrazine. Inaug.-Diss. Zürich 1897.
4660. Bernfeld, Isidor. Studien über Schwefelmetallelektroden. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4661. Biermann, Rudolf. Ueber Bau und Entwicklungsgeschichte der Oelzellen und die Oelbildung in ihnen. Inaug.-Diss. Bern 1898.
4662. Biernath, Otto. Agriculturchemische Untersuchungen über die Veränderungen einiger Nährböden durch Einwirkung landwirthschaftlich wichtiger Bacterien. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4710. Bischkoff, Eduard. Zur Kenntniss der Glauconinsäuren. Inaug.-Diss. Halle a. S. 1898.
4668. Bischoff, Joseph. Ueber die Einwirkung von Mineralsäuren auf *o*-Oxy-1,5-diketone. Inaug.-Diss. Bern 1897.
4664. Blumer, Esaias. Ueber alkylirte *o*-Toluidine. Inaug.-Diss. Zürich 1898.
4665. Böhme, Arthur. Zur Kenntniss der Sulfophosphazoverbindungen. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4666. Böttger, Wilhelm. Die Anwendung des Elektrometers als Indicator beim Titriren von Säuren und Basen. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4667. Bosch, Carl. Ueber die Condensation von Dinatriumacetondicarbonsäurediäthylester mit Bromacetophenon. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4668. Brockerhof, Heinrich. Ueber die Einwirkung von Chloraceton auf Nitrophenole und eine Synthese des α -[2]-Methyl-phenamorphollin. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4669. Buss, August. Ueber die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Diphenyl. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4670. Cajar, Hermann. Ueber *o*-Aldehydphenoxyssäuren. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1897.
4671. Calame, Paul. Ueber die Dissociation mehrwerthiger Salze. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4672. Callaen, Jürgen. Beiträge zur Kenntniss der in den Samen von *Lupinus angustifolius* und *Lupinus perennis* var. *polyphyllus* enthaltenen Alkaloide. Inaug.-Diss. Marburg 1898.
4678. Carliczek, Heinrich. Ueber einige Derivate der Naphthionsäure. Inaug.-Diss. [Freiburg (Schweiz)], Breslau 1896.
4674. Carpenter, Harold. Ueber die Synthese des Tetraphenylcyclopentans. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4675. Carstens, Emmerich. Ueber einige Derivate des Tertiärbutylbenzols. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4676. Cebrian, Franz. Ueber die Condensation von Salicylaldehyd mit Säureamiden. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898.
4677. Centnerszwer, M. Ueber den katalytischen Einfluss verschiedener Gase und Dämpfe auf die Oxydation des Phosphors. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4678. Choffat, Paul. Les eaux d'alimentation de Lisbonne. Rapport entre leur origine géologique et leur composition chimique. Lisbonne 1898.
4679. Clarke, Thomas. Ueber die Einwirkung von Natriummalonsäuremethylester auf Dichloroxalsäuremethylester. Synthese der Methylcitronensäure. Inaug.-Diss. Bonn 1898.
4680. Conrad, Herm. E. Ueber optisch active Hexahydrophthalsäuren. Inaug.-Diss. Zürich 1898.
4681. Cramer, Gustav. Ueber γ -Lactone von Phenolsäuren. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1897.
4682. Damm, Georg. Ueber das *n*-Propyl-pseudocumol und einige Derivate desselben. Inaug.-Diss. Rostock 1897.

Kat.-Nummer.

4683. Danziger, Alexander. Ueber einige substituirte Azofarbstoffe und ihre Spaltungsproducte und über Derivate der *o*-substituirtten tertiären Amine. Inaug.-Diss. (Bern) Karlsruhe 1898.
4684. Danziger, Sigmund. Ueber die *N*-Phosphine des Monomethylanilins sowie einige Oxyphosphazoverbindungen desselben. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4685. Dennstedt, Prof. Dr. M. Chemisches Staatslaboratorium in Hamburg. Bericht für das Jahr 1897. Hamburg 1898.
4686. Dennstedt, M. und Schöpf, M. Einiges über die Anwendung der Photographie zur Entdeckung von Urkundenfälschungen. Chem. Staatslaboratorium. Hamburg 1898.
4687. Deesner, G. Beiträge zur Kenntniss der Arsenite des Bleis und Quecksilberoxyduls. Bern 1897.
4688. Dettweiler, Paul. Ueber *m*-Bromacetophenon, *m*-Brommandelsäure, sowie einige Condensationsproducte des ersteren. Freiburg (Schweiz) 1897.
4689. Dieckmann, Otto. Untersuchungen über das Methylbenzimidazol. Inaug.-Diss. Marburg 1898.
4690. Dorant, Kazimierz. Ueber Condensation von *o*-Nitroacetophenon mit Benzaldehyd. Inaug.-Diss. (Bern) Leoben 1898.
4691. Drugman, Julien. Ueber die Darstellung von einigen Dicarbonsäureestern. Inaug.-Diss. Bonn 1898.
4692. Eckardt, Moritz. Ueber die Diffusion und ihre Beziehung zur Giftwirkung. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4693. Emden, Max. Ueber die Reductionsproducte der Phenylglyoxyldicarbonsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4694. Erlenmeyer, Prof. Dr. Emil. Bemerkungen über Examina und Ausbildung der technischen Chemiker. Heidelberg 1898.
4695. Euler, Dr. Wilhelm. Ueber eine Synthese und die Constitution des Isoprens. Habilitationsschrift. Leipzig 1897.
4696. Feldmann, Felix. Ueber eine Synthese aromatisch disubstituirtter Essigsäuren. Inaug.-Diss. Marburg 1898.
4697. Filippo, Joh. D. Laurtetanin, das Alcaloid der *Tetranthera citrata* Nees. Inaug.-Diss. Marburg 1898.
4698. Fischer, Dr. Bernhard. Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April 1896 bis 31. März 1897. Breslau 1898.
4699. Fischer, Prof. Dr. Ferdinand. Chemische Technologie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands. Braunschweig 1898.
4700. Foster, Arthur M. Beiträge zur Kenntniss der Bromderivate des *m*-Kresols. Inaug.-Diss. Marburg 1898.
4701. Francke, Arthur. Ueber einige Condensationsproducte aromatischer Thionylamine mit secundären und tertiären Aminen, sowie über die Einwirkung von Thionylchlorid auf einige substituirte *p*-Phenyldiamine. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4702. Fresenius, Heinrich. Zur Erinnerung an B. Fresenius. Wiesbaden 1897.
4703. Fresenius, Prof. Dr. H. Chemische Untersuchung der neuen Selterser Mineralquelle. Wiesbaden 1898.
4704. Fresenius, R. und H. Chemische Untersuchung des Hubertus-Sprudels zu Hönningen a. Rh. Hönningen 1897.
4705. Friedländer, Hans. Beiträge zur Kenntniss der Diphenylaminabkömmlinge. Inaug.-Diss. [Freiburg (Schweiz)] Berlin 1897.
4706. Gartenschläger, Fritz. Ueber einige Derivate der Pseudocumylphosphinsäure, sowie über die Einwirkung von Methylensöl auf Hydrazinhydrat. Inaug.-Diss. (Rostock) Berlin 1898.
4707. Gaat, Richard. Ueber Ketochloride aus *p*-Anisidin und *p*-Phenetidin. Inaug.-Diss. Marburg 1897.

Kat.-Nummer.

4708. Gerbowski, Dimitar. Ueber Diazoniumbenzol-sulfonsäuren und die aus ihnen gebildeten stereoisomeren Diazotate. Inaug.-Diss. (Zürich) Würzburg 1898.
4709. Goldberger, Anton v. Einwirkung von Alkali auf *o*-methylirte Diazoverbindungen. — Ueber die Nitro-*o*-*m*-diazoxylsäure. Inaug.-Diss. Zürich 1897.
4757. Grätz, Fritz. Ueber den Einfluss des Lichtes auf die Entwicklung einiger Pilze. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4711. Gröger, Hermann. Ueber Sulfidkobaltamminakverbindungen. (Zürich) Breslau 1898.
4712. Grüning, Herbert. Die Zersetzung schwerer Mineralöle beim Erhitzen. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898.
4713. Grüttner, Fritz. Beiträge zur Chemie der Rinde von *Hamamelis virginica* L. Inaug.-Diss. (Leipzig), Berlin 1898.
4714. Haller, Robert. Einwirkung von Aldehyden auf das 3,4-Dioxyumaranon. Inaug.-Diss. (Zürich) Linz 1898.
4715. Harbeck, Ernst. Vergleichende Untersuchungen über einige Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen. — Quantitative Scheidung des Aethylens und Benzoldampfes. — Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Platin und Palladium. Inaug.-Diss. Bern 1897.
4716. Hasenbühner, Julius. Ueber aromatische Antimonverbindungen. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4717. Heiberg, Thowald. Ueber einige Condensationsproducte aus *o*-Diaminen und aromatischen *o*-Aldehydsäuren. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898.
4718. Henze, Martin. Zur geometrischen Isomerie der α -Methylcrotonsäuren und der Pseudobutylene. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4719. Herms, Joachim. Ueber Condensation zwischen Aconaphtonchinon und Hydrazinhydrat und Derivate der entstehenden Verbindungen. Inaug.-Diss. Kiel 1898.
4720. Heun, Georg. Ueber die Producte der Condensation des Acetophenons mit dem Diäthylester der Bernsteinsäure und Malonsäure unter dem Einfluss des Natriumäthylats. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4725. Heyman, Boleslaw. Ueber die Condensation von *p*-Toluylaldehyd mit Acetophenon und den nitrierten Acetophenonen. Inaug.-Diss. Bern 1898.
4721. Hielscher, Robert. Ueber α -Methylpyrrolin, *N*-Methyl- α -methylpyrrolin und *N*-Methyl- α -methylpyrrolidin. Inaug.-Diss. (Rostock) Breslau 1898.
4722. Hill, Adolf. Ueber die quantitative Bestimmung des Zinks in seinen Erzen durch Titrimetrie und Elektrolyse. Inaug.-Diss. Zürich 1897.
4723. Hindermann, Emil. Zur Kenntniss des β -Phenylhydroxylamins. Inaug.-Diss. (Zürich) Basel 1897.
4724. Hoering, Paul. Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf die Dibromide des Di- und Tribromanethols, sowie die Dibromide des Isosafrols, Mono- und Dibromisosafröls. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4756. Hoffmann, K. Wolfgang. Ueber Zellplatten und Zellplattenrudimente. Inaug.-Diss. Marburg 1898.
4726. Houben, Joseph. Ueber Chlorcamphorsäureester und über Dehydrocamphersäure. Inaug.-Diss. Bonn 1898.
4727. Jagelki, Wilhelm. Ueber Apocamphersäure, Apocamphensäure, Camphenilaldehyd und Camphenilansäure. Inaug.-Diss. (Rostock) Bonn 1897.
4728. Jedamski, Rudolf. Ueber *O*-Oxychlorphosphine und *O*-Chlorphosphine des Pseudocumenols. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4729. Jerwitz, Willy. Ueber die Einwirkung von secundären Aminen auf Silicium-, Zinn- und Blei-Tetrachlorid. Inaug.-Diss. (Rostock) Leipzig 1897.
4730. Kahnemann, Emil. Ueber *N*-Oxychlorphosphine des Piperidins und einige Oxyphosphazoverbindungen. Inaug.-Diss. Rostock 1897.

Kat.-Nummer.

4781. Kalkow, Friedr. Ueber die Formaldehydverbindung des Hydroresorclins. Inaug.-Diss. Halle a. S. 1897.
4782. Kauffmann, H. von. Untersuchungen über den Bacteriengehalt unvergohrner, alkoholfreier Weine und kohlensaurer, alkoholfreier Getränke. Inaug.-Diss. Bern 1898.
4783. Keller, C. C. I. Ueber die Werthbestimmung von Drogen und gale-nischen Präparaten. — II. Neuere Studien über die Bestandtheile des *Secale cornutum*. Inaug.-Diss. Zürich 1897.
4784. Kirmase, Ernst. Beiträge zur chemischen und pharmakognostischen Kenntniss der *Pasta goarana*. Inaug.-Diss. Strassburg 1897.
4785. Klimmer, Martin. Ist Zucker ein normaler Bestandtheil des Harns unserer Haus- und Thiere? — Zwei neue klinische Methoden zur quantitativen Zuckerbestimmung im Harn. Inaug.-Diss. (Bern) Jena 1898.
4786. Klostermann, Max. Beiträge zur Kenntniss der Alkaloide von *Anagyris foetida*. Inaug.-Diss. Marburg 1898.
4788. Knüpfner, Carl. Chemisches Gleichgewicht und elektromotorische Kraft. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4789. Kohlmann, Paul. Beiträge zur Kenntniss der γ -Diphenylitaconsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4740. Konen, Heinr. Ueber die Spectren des Jods. Inaug.-Diss. (Bonn) Köln 1897.
4741. Kossel, A. Leitfaden für medicinisch-chemische Curse. 4. Aufl. Berlin 1898.
4742. Laer, Carl v. Untersuchungen über die Natur der Fettkügelchen, sowie über den Einfluss ihrer Grösse auf die chemischen Eigenschaften des Butterfats und auf den Butterungsvorgang. Inaug.-Diss. (Leipzig) Herford 1897.
4743. Landsau, Anselm. Ueber die Einwirkung von Stickstoff-, Phosphorsäure- und Kali-Düngung auf die Erträge des Buchweizens und auf seine Zusammensetzung. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4744. Laska, Leopold. Ueber Isaconitinsäuretrithylester. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4745. Laudien, G. E. Ueber die Condensation von Phenanthrenchinon mit Acetophenon unter dem Einfluss alkoholischen Kalis und über einige Derivate der Producte der Einwirkung von Phalyldichlorür auf Natriummalonsäureester. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4746. Lohmann, Theodor. I. Ueber Erdölbildung. — II. Verhalten der Grenzkohlenwasserstoffe gegen Schwefelsäure. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1897.
4747. Levy, Louis. Ueber stereoisomere Copellidine und über die Oxydation von racemischem Copellidin mit Wasserstoffsperoxyd. Inaug.-Diss. (Freiburg) Berlin 1897.
4748. Lienau, Hermann. Beiträge zur Kenntniss der Uranylsalze. Inaug.-Diss. Berlin 1898.
4749. Liesegang, R. Ed. Chemische Reactionen in Gallerten. Düsseldorf 1898.
4760. Löblich, Carl. Ueber *p*-Trianisyl- und *p*-Triphenetyl-Stibin und einige ihrer Derivate. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4751. Löwe, K. Friedr. Experimentaluntersuchung über elektrische Dispersion einiger organischer Säuren, Ester und von zehn Glassorten. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4752. Losanitsch, S. M. Izomerije homologih orsta parafina. Zagreb 1897.
4753. Lütgart, Adolf. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureester und Chloressigsäureester auf α -Benzyl- und α -Aethyl-Phenylhydrazin. Inaug.-Diss. Rostock 1897.

Kat.-Nummer.

3088. Lummer, O. und Fringsheim, E. A determination of the ratio (κ) of the specific heats at constant pressure and at constant volume for air, oxygen, carbon dioxide and hydrogen. Washington 1898.
4754. Lux, Michael. Ueber Keto- und Hydroxy-Lactone. Inaug.-Diss. Strassburg 1898.
4755. Maarsveen, Geertruida van. Ueber die Beziehung zwischen Lösungswärme, Löslichkeit und Dissoziationsgrad. (Zürich) Amsterdam 1897.
4758. Maass, Emil. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin. Inaug.-Diss. (Freiburg) Berlin 1897.
4759. Macoun, Joh. Untersuchungen über den Bacteriengehalt der Vaccine von Lancy-Genf. Inaug.-Diss. (Bern) Zollikon 1897.
4760. Maiborn, A. Zur Kenntniss der Molekulargrösse anorganischer Salze in organischen Lösungsmitteln. Inaug.-Diss. Zürich 1898.
4761. Mannstaedt, Heur. Beiträge zur Kenntniss der Campholengruppe. Inaug.-Diss. Bonn 1897.
4762. Marienhagen, Georg. Ueber die Einwirkung von Brom und Salpetersäure auf Thiophensulfonäuren und einige Condensationsprodukte des Thiophens. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4768. Martindale, W. H. Beiträge zur Kenntniss des Corydalins. Inaug.-Diss. Marburg 1898.
4764. Maron, David. Beiträge zur Kenntniss von complexen Chromophoren. Inaug.-Diss. Bern 1898.
4765. Matthaiopoulos, G. Th. Zur Kenntniss der α -Halogenketoxime. Inaug.-Diss. (Zürich) Athen 1897.
4766. Matthews, J. A. The action of nitrils upon aromatic acids. (New York) Easton 1898.
4767. Mauch, Richard. Ueber physikalisch-chemische Eigenschaften der Chloralhydrats und deren Verwerthung in pharmaceutisch-chemischer Richtung. Inaug.-Diss. Strassburg 1898.
4768. May, Max v. Ueber die Einwirkung von *m*- und *p*-Oxybenzaldehyd auf Indandion. Inaug.-Diss. Bern 1897.
4769. Mayer, Fritz. Beiträge zur Kenntniss alkylirter Bernsteinsäuren. Inaug.-Diss. Heidelberg 1898.
4770. Melchiker, Paul. Ueber ein Chlorphosphin des *o*-Chlortoluols und über die Nitro-*p*-tolylphosphinsäuren. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4771. Mennicke, R. H. Ueber fractionirte Fällung organischer Basen. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4772. Metzke, Hermann. Ueber einige Arsenate des Eisenoxydes. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4778. Morris, David K. The magnetic properties and electrical resistance of iron as dependent upon temperature. Inaug.-Diss. (Zürich) London 1897.
4787. Müller, Felix. Ueber die Resistenz des Diphtherieheilserums gegenüber verschiedenen physikalischen und chemischen Einflüssen. Inaug.-Diss. (Bern) Jena 1898.
4774. Müller, Wilhelm. Ueber die Einwirkung von Oxalester auf aromatische Amidkörper. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4775. Mylius, Albert. Untersuchungen über Oxykobaltiake und Anhydrooxykobaltiake. Inaug.-Diss. Zürich 1898.
4776. Nahke, Alexander. Ueber einige Dithienyl-derivate. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4777. Noll, Hermann. Beitrag zur Condensation der Ketone. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4778. Nolte, Rudolf. Ueber einige organische Fluorverbindungen. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4779. Oberg, Wilhelm. Ueber arsenhaltige Verbindungen des Pseudocumols und Cumols. Rostock 1897.

Kat.-Nummer

4780. Oesterreich, Max. Ueber Reductions- und Oxydations-Versuche des α -N-Dimethyloxazols, sowie über dessen Condensation mit Acetaldehyd. Inaug.-Diss. (Zürich) Oppeln 1897.
4781. L'Orsu, Theophil. Zur Kenntniss des *p*-Tolyhydroxylamins. Inaug.-Diss. (Zürich) Wiesbaden 1896.
4782. Ortmeier, Paul. Ueber die Einwirkung von Palmityl- und Stearyl-Chlorid auf Phenylhydrazin und einige Amine. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4783. Osaebeck, Anton. Ueber Isonaphtazarin und Amido-1,2-naphtochinon. Inaug.-Diss. Marburg 1898.
4784. Pape, Max. Ueber Einwirkung von Phosphorsulfobromid auf aliphatische und aromatische Amine. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4785. Papiermeister, Simon. Das Verhalten der Nickelsalze gegen Quecksilbercyanid. Inaug.-Diss. Bern 1898.
4786. Peters, Rudolf. Ueber Oxydations- und Reductions-Ketten und den Einfluss complexer Ionen auf ihre elektromotorische Kraft. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4787. Pfeiffer, P. Molekülverbindungen der Halogenide des vierwerthigen Zinns und der Zinnalkyle. Inaug.-Diss. Zürich 1898.
4788. Podrajanski, Leo. Ueber die Einwirkung des Furoles auf Acetophenon. Inaug.-Diss. Bern 1898.
4789. Pommier, Pierre. Contribution à la connaissance du musc artificiel. Inaug.-Diss. (Bern) Mülhausen 1897.
4790. Redenz, Paul. Ueber das Antimonpentafluorid und einige seiner Doppelsalze mit organischen Basen. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1897.
4791. Rehse, Walter. Ueber Oxyphosphazoverbindungen der aromatischen Reihe. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4792. Relesert, Arnold. Geschichte und Systematik der Indigo-Synthesen. Berlin 1898.
4793. Reubold, Fritz. Ueber den Succinylmalonester. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4794. Reuter, Max. Ueber die Löslichkeit der Bicarbonate des Calciums und Magnesiums. Inaug.-Diss. Zürich 1898.
4795. Richter, Georg. Ueber ammoniakalische Chromsulfocyanverbindungen und Stereoisomerie bei denselben. Inaug.-Diss. Zürich 1897.
4796. Röhmer, Hans. Ueber Condensation des Furfurols und Furfuroleins. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4797. Röthel, Emil. Zur Theorie des Färbeprocesses. Inaug.-Diss. Zürich 1898.
4798. Roth, Ernst. Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf tricarballysches Natrium. Inaug.-Diss. Strassburg 1898.
4799. Rudolf, Georg. Die Wirkung des Stickstoffs in den festen und flüssigen Auswurfstoffen von Rind, Pferd und Schaf bei einem Feldeulturversuche mit Hafer. Inaug.-Diss. (Leipzig) Bautzen 1897.
4800. Rundqvist, Carl. Ueber allylsubstituirte Harnstoffe und Thioharnstoffe. Inaug.-Diss. Marburg 1898.
4801. Rupp, Hermann. Ueber die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für Salzlösungen grösserer Concentration. Inaug.-Diss. Zürich 1898.
4802. Rust, Ernst A. Ueber einige Tellurderivate von Phenoläthern und Ketonen. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4803. Ryn, W. van. Die Stereochemie des Stickstoffs. Inaug.-Diss. Zürich 1897.
4804. Sachs, Franz. Untersuchungen über Derivate alkylirter Phtalimide. Inaug.-Diss. Berlin 1898.
4805. Sand, Henry, J. S. Zur Kenntniss von Alphenitrosokörpern. Inaug.-Diss. Zürich 1898.
4806. Santer, Joseph. Die Magostisirung eines Ringes durch eine theilweise Umwicklung. Inaug.-Diss. Zürich 1898.
4807. Schaller, Robert. Messung der elektrischen Leitfähigkeit an verdünnten Lösungen bis 100°. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.

Kat.-Nummer.

4808. Scharizer, Dr. Rudolf. Prof. Dr. Albrecht Schrauf, eine biographische Skizze. Czernowitz 1898.
4809. Scheel, Dr. Karl. Ueber Fernthermometer. Halle a/S. 1898.
4810. Schmidt, Hugo. Ueber die Einwirkung von Chloracetal auf einige Phenole und die Synthese von Cumaron-Homologen. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4811. Schmidt, Walther. Die Desinfectionskraft antiseptischer Streupulver und Bemerkungen über die Fernwirkung des Jodoforms. Inaug.-Diss. (Bern) Jena 1897.
4812. Schmies, Gustav. Ueber eine neue Synthese von Chinolinderivaten. Inaug.-Diss. (Zürich) Mannheim 1896.
4813. Schmitz, Max. Ueber einige Derivate des Monothylbenzols. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4814. Schneider, Georg. Ueber die Einwirkung von Monochloracetal auf Diisobutylemin und Piperidin. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4815. Schreckenberger, Paul. Ueber die Einwirkung von Monochloraceton auf Naphtole und die Synthese zweier isomerer Methylnaphtofurfurane. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4816. Schröder, Rob. J. Ueber die Einwirkung von Monochloracetal auf einige isomere Xylenole und Aethylphenol, sowie über die Synthese einiger homologer Cumarone. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4817. Schülé, Rudolf. Zur Kenntniss des 2.5-Dichlorbenzaldehyds. — Ueber einige Derivate der Benzaldehyd-o-sulfosäure. Inaug.-Diss. Zürich 1897.
4818. Schütte, Wenzel. Ueber die Einwirkung von Pyro- und Ortho-Phosphorsäurechlorid auf secundäre aliphatische Amine, sowie auf Piperidin und Tetrahydrochinolin. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4819. Schultze, Hermann. Eine neue Synthese des Anthranols und ein Beitrag zur Condensation von Natriummalonsäureester mit Phthalidchlorid. Inaug.-Diss. Bonn 1898.
4820. Scientific alliance, The. Adresses delivered at the first joint meeting, held at the American museum of natural history. New-York 1898.
4821. Securius, Rudolf. Ueber Oxyphosphazoverbindungen höherer Homologen der aromatischen Reihe und einige Derivate derselben. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4822. Seiler, Emil. Ueber die Abhängigkeit der Wärmestrahlung erhitzter Metallröhre von der Temperatur und vom Luftdruck. Inaug.-Diss. (Zürich) Winterthur 1898.
4823. Shores, Jeff H. Kernsynthesen mit Hilfe von 3.5-Dichlorosalicylsäurechlorid. Inaug.-Diss. Bonn 1898.
4824. Siebert, Otto. Ueber die Einwirkung von Brom auf *p*-Aethylphenol. Inaug.-Diss. Marburg 1898.
4825. Stemiakowski, F. v. Ueber die Condensation von *m*-Nitrozimbaldehyd mit Acetophenon, Aceton und den drei Nitroacetophenonen. Inaug.-Diss. (Freiburg) Posen 1897.
4826. Simonis, Hugo. Ueber einige Mono- und Dioxydialphylsigsäurelactone. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1897.
4827. Sinnhold, Hugo. I. Ueber den Nicotingehalt dem Detailhandel entnommener Cigarren und Rauchtobake. — II. Ueber Lichesterinsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4828. Skiba, W. Ueber Umlagerungen in der Dibenzhydroxinsäurereihe. Inaug.-Diss. Zürich 1898.
4829. Smith, W. A. Ueber die stufenweise Dissociation zweibasischer organischer Säuren. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
4830. Son, A. F. P. van. Beiträge zur Kenntniss des Tropins und der mydriatisch wirkenden Basen. Inaug.-Diss. Marburg 1897.
4831. Springmann, Adolf. Ueber Umwandlungsproducte der *m*- und *p*-Nitrobenzhydroxinsäurechloride. Inaug.-Diss. (Zürich) München 1897.

Kat.-Nummer:

1882. Steffens, Carl G. Zur Kenntniss zweier isomerer Abkömmlinge $C_3H_8N_4O_4$ der Acetylmethylnitrosäure. Inaug.-Diss. (Leipzig) Hannover 1898.
1888. Steinitzer, Fritz. Ueber complexa Kobaltammoniake. Inaug.-Diss. (Zürich) München 1897.
1894. Steinkopf, Otto. Ueber N-Sulfochlorphosphine des Piperidins und einige Derivate derselben. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
1895. Steinorth, Carl. Ueber einige Derivate des Iso- und Ditocamylbenzols. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
1896. Stiehl, Wilhelm. Zur Kenntniss des Pinols. Inaug.-Diss. (Zürich) Leipzig 1897.
1897. Stingelin, Fritz. Beiträge zur Kenntniss der Diazosäuren. Inaug.-Diss. (Zürich) Basel 1896.
1898. Stoermer, Dr. Rich. Ueber Synthesen in der Cumaroneihe. Habilitationsschrift. Rostock 1897.
3089. Straneo, Paolo. Sulla conductibilità termica del ghiaccio. Inaug.-Diss. (Zürich) Rom 1897.
1899. Strobel, Otto. Ueber die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die Nitraniline. Inaug.-Diss. (Rostock) Danzig 1898.
1840. Thielen, Matthias. Ueber einige Chlorphosphine tertiärer aromatischer Amine. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
1811. Thommesen, Thor. Ueber die Condensation von p-Isopropylmandelsäure mit Phenolen. Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1898.
1842. Thron, Heinrich. Beiträge zur Kenntniss der Isopropylisoparaconsäure. Inaug.-Diss. Strassburg 1898.
1848. Tismann, Hugo. Untersuchungen über die Zusammensetzung des Colostrums, mit besonderer Berücksichtigung der Eiweissstoffe desselben. Inaug.-Diss. (Rostock) Strassburg 1898.
1844. Tkatsch, Ch. A. Ueber ein Tetrabenzylderivat eines Tetraamidotriphenylmethans. — Ueber einen Darstellungsversuch des Tetrabenzyl-diamidotriphenylmethans. — Ueber eine eigenthümliche Reaction zwischen Dibenzyl-m-phenylendiamin und Acetylchlorid. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
1845. Tscholka, W. Beiträge zur Kenntniss der Bleibol-Myrrha. Inaug.-Diss. Zürich 1897.
1846. Uhde, Robert. Beiträge zur Kenntniss sulfonirter Buttersäuren. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
1847. Volansky, N. Chlorhydrates-Chloromercurates et Chloromercurates de quelques sels organiques. Inaug.-Diss. Genf 1897.
1848. Volhard, Jacob. Justus v. Liebig. Vortrag. Darmstadt 1898.
1849. Votteler, Wilhelm. Ueber die Differentialdiagnose pathogener Anaeroben durch die Cultur auf Schrägagar und durch ihre Geisseln. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
1850. Wagner, Dr. Julius. Massanalytische Studien. Habilitationsschrift. Leipzig 1898.
1851. Walworth, J. E. Ueber die beiden β -Methylglutonsäuren. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
1852. Wavoren, Th. J. v. Beiträge zur Kenntniss der halogenisirten Salicylaldehyde und Salicylsäuren. Inaug.-Diss. Marburg 1897.
1853. Wegeli, Ulrich. Ueber die Darstellung von Chlor nach dem Magnesiummanganitverfahren von de Wilde und Reychler und dem Magnesiaverfahren von Mond. Inaug.-Diss. (Zürich) Diessenhofen 1898.
1854. Wendell, J. V. Ueber die Rotationsdispersion der Weinsäure und des Terpentinöls. Inaug.-Diss. Leipzig 1898.
1855. Wildi, Fritz. Zur Kenntniss des Benzalacetophenons. Inaug.-Diss. (Bern) Aarau 1897.
1856. Wilhelmj, Arthur. Beiträge zur analytischen Bestimmung des Stärkemehls. Inaug.-Diss. Halle 1898.

Kat.-Nummer.

4857. Winogradow, Katharina. Ueber die Einwirkung gespannter Wasserdämpfe auf Federn und über einen eigenthümlichen, denselben anhaltenden Kieselsäureester. Inaug.-Diss. Bern 1897.
4858. Wulff, Ernst. Einige Derivate der Cinnamylidenmalonsäure. Inaug.-Diss. (Kiel) Hamburg 1896.
4859. Zahn, Curt. Ueber einige Phosphor- und Schwefel-Derivate der Amine des Diphenyls. Inaug.-Diss. Rostock 1898.
4860. Zwingenberger, Otto. Beiträge zur Kenntnis isomerer Methenylphenyl-tolyl-amidino. Inaug.-Diss. (Rostock) Dresden 1898.

Gabriel,

z. Z. Bibliothekar.

Geschäftsordnung

für die

Bibliothek

der

Deutschen chemischen Gesellschaft.

(Vorstands-Beschlüsse vom 27. 7. 1879, 28. 11. 1886 und 1. 12. 1896.)

§ 1. Das Lesezimmer der Bibliothek, Georgenstrasse 35, NW., ist zur Benutzung, sowie zur Aus- und Zurückgabe von Büchern Montags von 6—8 Uhr, an den übrigen Wochentagen von 11—2 Uhr geöffnet.

§ 2. Nach auswärts werden nur die zweiten Exemplare der seit 1887 (incl. erschienenen chemischen Dissertationen) verliehen.

§ 3. Für jedes aus der Bibliothek entnommene Buch etc. ist eine Quittung zu hinterlegen.

§ 4. Ein Mitglied darf ohne besondere Genehmigung des Bibliothekars im Ganzen nie mehr als 6 Bände aus der Bibliothek entnehmen.

§ 5. Zeitschriften dürfen nur im Lesezimmer benutzt, aber nicht verliehen werden.

§ 6. Die entnommenen Bücher müssen spätestens nach 4 Wochen wieder abgeliefert werden; der Bibliothekar hat jedoch das Recht, diesen Termin zu verlängern, falls die Bücher nicht anderweitig bestellt worden sind.

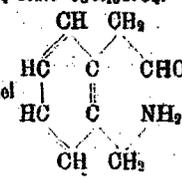
§ 7. Wer Bücher ohne Genehmigung des Bibliothekars über die vorgeschriebene Zeit hinaus behält, zahlt pro Buch für jede angefangene Woche 50 Pf. Strafe in die Casse der Bibliothek. Er verliert bis zur Erlegung der Strafe und Rückgabe des Buches das Recht, weiterhin Bücher zu entnehmen.

§ 8. Wer ein Buch verliert, beschädigt, beschmutzt oder durch Striche resp. Einzeichnungen entstellt, hat es zu ersetzen, oder die Ersatz- resp. Reparatur-Kosten zu tragen.

§ 9. Behufs Revision und Ordnung der Bibliothek kann der Bibliothekar 1—2 Mal im Jahre sämtliche Bücher einfordern und die Bücherabgabe für eine gewisse Zeit (bis zu 8 Tagen) sistiren.

§ 10. Die Bibliothek ist vom 15. August bis 1. October geschlossen.

Berichtigungen.

- Jahrgang 30, S. 2414, Z. 14 v. u. lies: 3 ccm statt 30 ccm.
- » 30, S. 2649, Z. 20 v. o. lies: Seiffersdorf statt Seiffendorf.
- » 30, S. 2954, Z. 14 v. u. lies: van Genna statt van Gams.
- » 30, S. 2998, Z. 9 v. o. lies: $C_{20}H_{15}N_4ClO$ statt $C_{20}H_{14}N_4ClO$.
- » 30, S. 3144, Z. 12 v. o. lies: Anhydrobidiketohydrinden-*p*-chloranilin statt Anhydridiketohydrinden-*p*-chloranilin.
- » 30, S. 3177, Z. 21 v. o. lies: $C_8H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$ statt $C_8H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$.
- » 30, S. 3447, Z. 3 v. o. lies: S. 1691 statt 1961.
- » 30, S. 3448, Z. 18 v. u. lies: $\cdot N(SO_2)H \cdot CH \dots$ statt $\cdot N(SO_2)H \cdot CH \dots$.
- » 30, S. 3449, Z. 5 v. o. lies: $C_8H_{13}NO_4$ statt $C_8H_{13}NO_4$.
- » 30 S. 3450, Z. 4 v. o. muss die Formel  lauten.
- $$\begin{array}{c}
 \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{HC} \quad \text{C} \quad \text{CHO} \\
 | \quad || \quad | \\
 \text{HC} \quad \text{C} \quad \text{NH}_2 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{CH} \quad \text{CH}_2
 \end{array}$$
- » 31, S. 15, Z. 8 v. u. lies: 54 mg statt 5 mg.
- » 31, S. 21, Z. 4 v. o. lies: etwa statt etwas.
- » 31, S. 21, Z. 18 v. u. lies: dazu statt dann.
- » 31, S. 219, Z. 20 v. o. lies: Gruppe NO statt Gruppe.
- » 31, S. 220, Z. 6 v. u. lies: braun statt blau.
- » 31, S. 253, Z. 2 v. o. lies: 230° unter Zersetzung statt 230° unscharf.
- » 31, S. 304, Z. 14 v. u. lies: $C_{28}H_{20}N_3Cl$ statt $C_{28}H_{19}N_3Cl$.
- » 31, S. 354, Z. 11 v. u. lies: $C_{14}H_{11}N_2O_{10}S_2Na$ statt $C_{14}H_{11}N_2O_{10}Na$.
- » 31, S. 355, Z. 18 v. o. lies: $C_{14}H_9N_2O_9S_2Na_2$ statt $C_{14}H_9N_2O_9S_2Na_2$.
- » 31, S. 364, Tabelle I lies: Essigsäureester $d_4^{20} = 0.9249$ statt $d_4^{20} = 0.9185$.
- » 31, 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.
- » 31, S. 491, Z. 5 v. u. lies: $\cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (o) statt $\cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (o).

- Jahrgang 81, S. 498, Z. 7 v. u. lies: N 18.83 statt N 18.83.
- » 81, S. 514, Z. 14 v. u. lies: S. 271 statt 471.
- » 81, S. 523, Z. 12 v. u. lies: $2(\text{CrO}_4 \cdot \text{OH} + x\text{H}_2\text{O}_2)$
statt $2\text{CrO}_4 \cdot \text{OH} + x\text{H}_2\text{O}_2$.
- » 81, S. 553, Z. 18 v. u. lies: $\text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ statt $\text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.
- » 81, S. 605, Z. 4 v. u. lies: ; C. COOC_2H_5 statt ; C. COOH_2 .
- » 81, S. 681, Z. 21 v. o. lies: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ statt $\text{C}_{22}\text{N}_{20}\text{NO}_4$.
- » 81, S. 637, Z. 4 v. o. lies: $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2$ statt $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$.
- » 81, S. 658, Z. 1 v. u. lies: Ann. d. Chem. 229, 238
statt Ann. d. Chem. 229, 333.
- » 81, S. 686, Z. 2 v. o. muss die Formel $\text{CO} \begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{O}$
lauten.
- » 81, S. 719, Z. 3 v. u. lies: $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BrO}_3$ statt $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$.
- » 81, S. 750, Z. 1 v. o. lies: J. J. A. Wijs statt J. J. A. Wys.
- » 81, S. 752, Z. 21 v. o. lies: 437 statt 435.
- » 81, S. 752, Z. 22 v. o. lies: 126.75 statt 124.75.
- » 81, S. 904, Z. 19 v. u. lies: $\text{H}_2 \text{NH} -$ statt $\text{H} \text{NH} -$.
- » 81, S. 941, Z. 4 v. u. } lies: $\text{C}_9\text{H}_{17} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$
- » 81, S. 942, Z. 8 v. o. }
statt $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$.
- » 81, S. 950, Z. 5 v. u. lies: Ann. d. Chem. 270, 54
statt Ann. d. Chem. 240, 54.
- » 81, S. 971, Mitte lies: in Formel II. CH_2 statt CH_5 .
- » 81, S. 1000, Z. 2 v. o. lies: 279—280° statt 179—280°.
- » 81, S. 1001, Z. 1 v. u. lies: Journ. für prakt. Chem. (2) statt . . (3).
- » 81, S. 1046, Z. 12 v. u. } lies: $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{P}(\text{NC}_6\text{H}_{10})_2\text{O}$
- » 81, S. 1047, Z. 4 v. o. }
statt: $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{P}(\text{NC}_6\text{H}_{11})_2\text{O}$.
- » 81, S. 1047, Z. 6 v. o. lies: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{ClJ}$
statt: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{ClJ}$.
- » 81, S. 1242, Z. 1 v. o. lies: $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
statt: $(\text{NaC}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.
- » 81, S. 1253, Z. 19 v. o. lies: entwickelt sie nicht violettrothe
Dämpfe.
- » 81, S. 1348, Z. 16 v. o. lies: $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ statt $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4$.
- » 81, S. 1348, Z. 17 v. u. lies: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ statt $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$.
- » 81, S. 1400, Z. 16 v. o. lies: $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_4\text{ClO}_4(\text{COCH}_3)$
statt $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_4\text{O}_4(\text{COCH}_3)$.
- » 81, S. 1509, Z. 1 v. u. lies: Diese Berichte 80, 2801 statt 80, 2081.
- » 81, S. 1601, Z. 1 v. u. lies: » » 17, 502 statt 27, 502.
- » 81, S. 1678, Z. 3 v. u. lies: organischen statt anorganischen.
- » 81, S. 1680, Z. 10 v. o. lies: $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_7$ statt $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{NO}_7$.
- » 81, S. 1785, Z. 6 v. o. lies: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_3$ stat $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_2\text{O}_3$.
- » 81, S. 1801, Z. 10 u. 3 v. u. } lies: Silva statt Silon.
- » 81, S. 1802, Z. 4 u. 6 v. o. }

- Jahrgang 81, S. 1809, Z. 7 v. u. lies: schmilzt bei 90°
statt schmilzt bei ca. 35°.
- » 81, S. 1811, Z. 8 v. o. lies: $C_{10}H_{18}N_2O_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$
statt $C_{16}H_{18}N_2O_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$.
- » 81, S. 1811, Z. 9 v. o. lies: $\begin{array}{c} H_2C \quad CH_2 \\ | \quad | \\ CH \quad CH \end{array}$ statt $\begin{array}{c} HC \quad OH \\ | \quad | \\ CH \quad CH \end{array}$.
- » 81, S. 1891, Z. 21 v. o. lies: 240—260° statt 140—160°.
- » 81, S. 1892, Z. 11 v. o. lies: Es unterschied sich davon auch nicht mehr wie das rohe Keton durch optische Activität, vielmehr erwies es sich als optisch inactiv.
- » 81, S. 1935, Z. 12 v. u. muss die Formel
- $$Cl_2C : C \begin{array}{l} \nearrow O \cdot CH_2 \\ \searrow O \cdot C \equiv CCl_2 \end{array} \text{ lauten.}$$
- » 81, S. 1999, Z. 8 v. o. lies: δ -Caprolacton- γ -carbonsäureäthylester
statt . . . diäthylester.
- » 81, S. 2005, Z. 15 v. o. lies: $C_7H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$
statt $C_7H_{11} \cdot CO_2 \cdot NH_2$.
- » 81, S. 2005, Z. 17 v. o. lies: $C_7H_{13} \cdot CO \cdot NH_2$
statt $C_7H_{13} \cdot CO_2 \cdot NH_2$.
- » 81, S. 2017, Z. 10 v. o. lies: Dioxyphenylacetamidcarbonsäure-
monoäthylester statt Dioxyphenylacetamidcarbonsäure.
- » 81, S. 2025, Z. 14 v. o. lies: alkalischer statt alkoholischer.
- » 81, S. 2066, Z. 20 v. u. lies: *p*-Nitrobenzaldehyd-*N*-Äthyläther
statt . . . -*N*-Methyläther.
- » 81, S. 2073, Z. 20 v. o. lies: $C_{11}H_{21}N_3O_2$ statt $C_{11}H_{21}N_3O_2$.
- » 81, S. 2091, Z. 8 v. o. lies: Natriumdraht statt Natriumhydrat.
- » 81, S. 2186, Z. 1 v. u. lies: [2] 53, 462 statt [2] 53, 962.
- » 81, S. 2282, Z. 19 v. o. lies: $C_{10}H_4(COOH)_2N_2$
statt $C_{14}H_{12}(COOH)_4N_2$.
- » 81, S. 2290, Z. 13 v. o. lies: $(CH_3)_2S \begin{array}{l} \nearrow CH_2 \cdot COOH \\ \searrow Cl \end{array}$
statt $(CH_3)_2S \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \cdot COOH \\ \searrow Cl \end{array}$.
- » 81, S. 2444, Z. 16 v. o. lies: $C_{30}H_{20}N_4$ statt $C_{20}H_{22}N_4$.
- » 81, S. 2575, Z. 9 v. o. lies: welche aus umstehenden Gründen als
die freie . . . statt welche als ein inneres Salz der . . .
- » 81, S. 2830, Z. 5 v. u. lies: 81, 2508 statt 29, 1500.
- » 81, S. 2835, Z. 2 v. o. lies: $C_5H_5N_2S \cdot NO_2$ statt $C_5H_5NS \cdot NO_2$.
- » 81, S. 2835, Z. 6 v. o. lies: $C_2H_5SN_2O_2$ statt $C_2H_5SN_2O_2$.
- » 81, S. 2836, Z. 12 v. o. lies: $C_4H_7N_2S \cdot NO_2$ statt $C_4H_7NS \cdot NO_2$.
- » 81, S. 2836, Z. 17 v. o. lies: $C_4H_7SN_2O_2$ statt $C_4H_7SN_2O_2$.
- » 81, S. 3008, Z. 18 v. o. lies: $CH_2 \cdot CO$ statt $CH_3 \cdot CO$.
- » 81, S. 3050, Z. 9 v. o. lies: Wasserstoff statt Wasser.

- Jahrgang 81, S. 3148, Z. 9 v. u. } lies: $C_{12}H_{26}NS_2 \cdot HCl$
 » 81, S. 3149, Z. 14 v. o. } statt $C_{12}H_{26}NS \cdot HCl$
 » 81, S. 3213, Z. 20 v. o. lies: $C_{10}H_{17}NO_7$ statt $C_{10}H_{16}NO_7$
 » 81, S. 3213, Z. 12 v. u. lies: $C_{11}H_{19}N_3O_2$ statt $C_{11}H_{19}N_2O_2$
 » 81, S. 3247, Z. 13 v. u. lies: $C_{32}H_{54}Br_2O_2N_2$
 statt $C_{20}H_{30}Br_2O_2N_2$
 » 81, S. 3291, Z. 9 v. o. muss die Formel des Citrals lauten:
 $(CH_3)_2C=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C=CH \cdot COH$
 CH_3
 » 81, S. 3331, S. 20 v. o. lies: $C_{11}H_{19}N_3O$ statt $C_{10}H_{19}N_3O$

