Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 1

1899

ANNULÉ

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

ZWEIUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.

(1899)

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

NW. KARLSTRASSE 11

1899.

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

ZWEIUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.
(1899)

BAND I.

BERLIN.
EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.
COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN
N.W. KARLSTRASSE 11
1899.

Sitzung vom 9. Januar 1899.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Der Vorsitzende spricht den Wunsch aus, dass in dem angetretenen neuen Jahre der Deutschen chemischen Gesellschaft ebenso viel Erfolg und Gedeihen beschieden sein möge, wie es bis dahin der Fall war.

Sodann bedauert er, die erste Sitzung des Jahres mit mehreren Trauerbotschaften eröffnen zu müssen.

Am 17. December 1898 hat die Gesellschaft eines ihrer ältesten Mitglieder:

Dr. Hermann Wilhelm Vogel,

Professor an der Kgl. technischen Hochschule zu Charlottenburg,

durch den Tod verloren. Der Verstorbene war der Gesellschaft schon vom Tage ihrer Gründung angehörig, und er hat derselben während eines langen Zeitraumes, von 1868 bis 1888, sehr dankenswerthe Dienste geleistet, theils als Mitglied des Vorstandes sowie von Commissionen, besonders aber durch seine wissenschaftliche Thätigkeit. Unsere Berichte enthalten aus jener Periode über 50 Mittheilungen von seiner Hand, welche sämmtlich in die Gebiete der Spectralanalyse oder der Photochemie fallen, und deren Inhalt er persönlich in den Sitzungen vorgetragen hatte.

Vogel's wissenschaftliche Arbeiten sind nicht alle in den Berichten unserer Gesellschaft niedergelegt; zahlreiche weitere befinden sich in Poggendorff-Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie, in den Berichten der Kgl. Preussischen Akademie der Wissenschaften, und endlich in einer von ihm 1864 gegründeten Zeitschrift, den »Photographischen Mittheilungen«. Was zunächst die Arbeiten aus dem Gebiete der Spectralanalyse betrifft, so erstrecken sich dieselben vorherrschend auf die Feststellung der Absorptionsspectren organischer und anorganischer Farbstoffe. Vogel hat an diesem Gegenstande mit ungemeiner Ausdauer festgehalten, und es beruhen unsere jetzigen Kenntnisse hierüber zum grossen Theile auf

seinen Untersuchungen. Von allgemeineren Resultaten derselben möge hier besonders der Nachweis hervorgehoben werden, dass das Absorptionsspectrum eines Farbstoffes im festen und andererseits im gelösten Zustande wesentlich verschieden sein kann, sowie dass die Kundt'sche Regel bezüglich des Zusammenhanges zwischen der Lage der Absorptionsstreifen und dem Lichtbrechungsvermögen des Lösungsmittels nicht in allen Fällen zutreffend ist. Eine weitere Arbeit erstreckt sich auf den Einfluss, welchen die Ortsisomerie bei gewissen Azofarbstoffen auf das Spectrum der letzteren ausübt. Auch der analytischen Chemie hat Vogel die Absorptionsstreifen dienstbar gemacht, indem er die Aenderungen, welche die Streifen des Purpurins bei Gegenwart von Aluminium- sowie Magnesium-Salzen erleiden, zur Erkennung dieser Körper benutzte, und ferner einen Gehalt an Kohlenoxyd in der Luft, endlich das Vorkommen fremder Farbstoffe in Rothweinen nachweisen lehrte. — Von Emissionsspectren untersuchte Vogel namentlich diejenigen des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs in Geissler'schen Röhren, wobei es ihm bei dem erstgenannten Gase gelang, das Vorhandensein einer neuen mit H' (Fraunhofer) coïncidirenden Linie nachzuweisen. Zu den meisten dieser Versuche benutzte er ein von ihm construirtes, kleines Universal-Spectroskop, welches vielfache Verbreitung in den chemischen Laboratorien gefunden hat; ausserdem verdankt man ihm noch mehrere zweckmässige Hülfsapparate zur Erzeugung von Spectren. Fast alle seine Erfahrungen auf diesem Gebiete hat Vogel in einem 1877 sowie 1889 herausgegebenen Buche: »Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe« niedergelegt.

Eine zweite grosse Reihe von Arbeiten Vogel's fällt in die Gebiete der Photochemie sowie der theoretischen und praktischen Photographie. Bei der Menge derselben lassen sich in diesem kurzen Nachrufe nur die wichtigsten herausheben, und dahin gehören vor Allem die Versuche, welche er vom Jahre 1873 an über das photochemische Verhalten des Bromsilbers bei gleichzeitiger Anwesenheit von Farbstoffen vornahm. Er zeigte zuerst, dass die sensibilisirende Wirkung dieser Körper mit ihrem Lichtabsorptionsvermögen im Zusammenhange steht, und dass eine Bromsilberplatte auch für die sonst nicht wirksamen, gelben und rothen Strahlen empfindlich wird, wenn man dem Collodium gewisse Farbstoffe wie Corallin, Chlorophyll, Eosin u. A. zusetzt, welche in jener Spectralgegend Absorptionsstreifen erzeugen. Auf diesem Wege gelang es, die falschen Helligkeitsstufen, mit welchen sich manche Farben in dem nach den früheren Verfahren hergestellten Positivbild ausdrückten, richtig zu stellen, und hierdurch war für die praktische Photographie ein ungemein wichtiger Fortschritt erzielt. Dass man diesen in erster Linie Vogel zu verdanken hat, und ihn als den Erfinder der orthochromatischen

Platten bezeichnen muss, ist gegenwärtig allgemein anerkannt. Selbstverständlich hat Vogel das Verfahren auf vielfache Weise weiter ausgearbeitet und die Wirkungsweise verschiedener Farbstoffe, sowie die Unterschiede in dem Verhalten der nassen und trocknen Platten eingehend verfolgt. Diese Arbeiten führten ihn weiter in das Gebiet der Theorie des photographischen Processes, er stellte den Unterschied zwischen chemischen und optischen Sensibilisatoren, sowie chemischer und physikalischer Entwickelung fest, und lehrte das Wesen der betreffenden Vorgänge kennen. — Eine weitere umfangreiche Thätigkeit auf diesem Gebiete hat Vogel in literarischer Hinsicht entfaltet. Vor Allem erwarb er sich grosse Verdienste durch die Herausgabe seines »Handbuches der Photographie«, dessen vierte Auflage in 4 Bänden seit einigen Jahren im Erscheinen begriffen ist und bald vollendet sein wird. Weitere Werke sind: Die Photographie auf der Londoner Weltausstellung im Jahre 1862, II. Aufl. 1863. — Photographisches Taschenwörterbuch, 1872. — Photographisches Pigmentverfahren, III. Aufl. 1892. — Fortschritte der Photographie seit 1879, ersch. 1883 — Die chemischen Wirkungen des Lichts und die Anwendungen der Photographie in Kunst und Wissenschaft, II. Aufl. 1884; ein Werk, welches auch in englischer, französischer, italienischer, russischer und japanischer Uebersetzung erschienen ist. — Die Photographie nach farbigen Gegenständen in den richtigen Tonverhältnissen. 1884. — Endlich die »Photographischen Mittheilungen«, welche er in ununterbrochener Reihenfolge von 1864—1896, wo sie in die Hände seines Sohnes übergingen, redigirt hat.

Sein Leben hat der Verstorbene fast gänzlich in der Stadt Berlin zugebracht, welcher er während 45 Jahren angehörte. H. W. Vogel war am 26. März 1834 zu Dobrilugk in der Niederlausitz geboren. In seiner Jugend zuerst in den Kaufmannsstand eingetreten, gab er diesen nach einigen Jahren auf und bezog 1853 die hiesige frühere Gewerbe-Akademie, um sich der Chemie und Physik zu widmen. Nach vierjähriger Studienzeit erhielt er eine Assistentenstelle an dem unter Prof. K. Rammelsberg stehenden chemischen Laboratorium jener Anstalt und trat nachher in gleicher Eigenschaft in die Institute von Prof. H. W. Dove und zuletzt von Prof. Gustav Rose, wo er in dem damaligen mineralogischen Museum der Universität mehrere Jahre verblieb. Nachdem er sich inzwischen 1863 an der Universität Göttingen den Doctorgrad erworben hatte, kehrte er 1865 als Docent für Photographie wieder zur Gewerbe-Akademie zurück. Im Jahre 1873 erhielt er einen Lehrauftrag für Spectralanalyse, und wurde endlich zur Zeit der Gründung der technischen Hochschule zu Charlottenburg zum Professor sowie zum Vorsteher des neu geschaffenen photochemischen Laboratoriums ernannt. Wie bei seinen wissenschaftlichen Arbeiten hat Vogel auch im Lehramte eine sehr erfolg-

reiche Thätigkeit entwickelt; im Vortrage höchst anregend und mit grosser experimenteller Geschicklichkeit begabt, übte er auf seine Schüler einen höchst anziehenden Einfluss und hob ferner das ihm unterstellte Institut bald zu einer der ersten Stätten für wissenschaftliche Photographie. Auch nach anderen Seiten entwickelte Vogel eine nützliche Thätigkeit. Er wurde zum Mitgliede mehrerer Expeditionen zur Beobachtung von Sonnenfinsternissen berufen, wo ihm die photographischen Arbeiten zufielen, und erhielt dadurch Gelegenheit zu weiten Reisen, wie 1868 nach Aden, 1870 nach Sicilien, 1875 nach den nikobarischen Inseln, endlich 1887 nach Russland. Ferner war Vogel mehrfach an den Weltausstellungen betheiligt, wie 1867 in Paris, 1873 in Wien und 1876 in Philadelphia, wo er der internationalen Jury angehörte.

Vogel hinterlässt zahlreiche Freunde, die er sich durch sein liebenswürdiges und munteres Wesen, sowie durch seine vielseitigen Interessen, namentlich auch für Kunst, erworben hatte. Alle werden ihn in angenehmer Erinnerung behalten und seinen frühen Tod auf das Tiefste bedauern. Er unterlag den Folgen der Zuckerharnruhr, welche ihn schon seit einer Reihe von Jahren befallen hatte.

Ein ferneres Mitglied verlor die Gesellschaft durch den am 3. Januar d. J. erfolgten Tod des Hrn.

Dr. Max Müller,

Professor an der Herzogl. Techn. Hochschule in Braunschweig,

über dessen Lebensgang sein College, Hr. Prof. Richard Meyer in Braunschweig, die folgenden Mittheilungen eingesandt hat.

Geboren in Braunschweig am 4. März 1852, widmete er sich vom Jahre 1868 an dem Studium der Naturwissenschaften, speciell der Chemie, und zwar an dem damaligen Collegium Carolinum, aus welchem die heutige technische Hochschule Braunschweig hervorgegangen ist. Er wurde hier insbesondere ein Schüler Friedrich Knapp's, des Altmeisters der chemischen Technologie. Im Jahre 1870 arbeitete er bei Herm. Kolbe in Leipzig, wurde 1871 Assistent an dem unter der Leitung von Rob. Otto stehenden pharmaceut.-chem. Laboratorium des Collegium Carolinum und arbeitete 1872—74 im Bonner Laboratorium unter August Kekulé. 1874 promovirte er in Göttingen. Darauf wurde er Assistent am chem.-technischen Laboratorium des Collegium Carolinum unter Fr. Knapp, welche Stelle er aber Krankheits halber schon nach einem Jahre wieder aufgeben musste. 1876—78 leitete er eine Fabrik »künstlicher Cemente« in Dresden und war darauf zwei Jahre Inspector der Char-

lottenburger Glashütte. Von 1879—1883 war er Inhaber eines Privatlaboratoriums in Braunschweig, welches speciell der Glasindustrie und verwandten Zweigen diente. Ostern 1883 trat er von Neuem in den Lehrkörper des Braunschweiger Polytechnicums ein, dem er dann bis zu seinem Tode angehörte, und zwar zunächst als Assistent am techn.-chem. Laboratorium; bald darauf habilitirte er sich für allgemeine und technische Chemie. Am 1. Januar 1889 wurde er zum ausserordentlichen Professor ernannt, am 1. April 1894 zum ordentlichen Professor.

In den 15 Jahren seines akademischen Lehramtes hat Max Müller Vorlesungen über analytische Chemie, Metallurgie und Zuckerfabrication gehalten. Dem letzteren Gebiete hat er sich besonders in den letzten 8 Jahren mit grossem Eifer hingegeben. Eine beträchtliche Anzahl von Schülern sind von ihm wohlvorbereitet für die Erfordernisse der Praxis in die Zuckerindustrie entsandt worden. Besondere Verdienste hatte er auch um die Bereicherung und Ordnung der vortrefflichen, chemisch-technischen und metallurgischen Sammlung der braunschweiger Hochschule.

Max Müller's Arbeiten liegen hauptsächlich auf den verschiedenen Gebieten der technischen Chemie, mit denen ihn sein Lebensgang in nähere Berührung brachte; das unten folgende Verzeichniss[1]) seiner Publicationen giebt darüber näheren Aufschluss.

[1]) Schriften von Professor Dr. Max Müller.

Ueber das Goldrubinglas. Dingl. polyt. Journal 201, Bd. 1871, S. 117. (Irrthümlich unter dem Namen W. Müller veröffentlicht.)

Ueber Schwefeläthyle. Journal f. prakt. Chemie [2] 4. Bd. 1871, S. 39.

Beiträge zur Kenntniss der Monochlorschwefelsäure. Diese Berichte 6. Jahrg. 1873, S. 227.

Ueber Oxymethansulfonsäure und Oxymethandisulfonsäure, ebend. S. 1031.

Ueber Oxypropansulfonsäure und die Verbindungen des Acroleins mit den sauren schwefligsauren Alkalien, ebend. S. 1441.

Ueber die isomeren Oxysulfonsäuren der Fettreihe. Inaugural-Dissertation. Braunschweig, gedruckt bei Fr. Vieweg & Sohn, 1874.

Ueber die Färbungen, welche Eisen- und Mangan-Verbindungen dem Glase ertheilen, und deren Mischfarben. »Sprechsaal« 1880, No. 23. 24.

Ueber eine einfache Methode zur schnellen Nachweisung des Bleies und Kupfers in Gläsern und Emaillen und sicheren Unterscheidung grüner und rother Farbengläser. Ebend. 1880, No. 30, 31.

Kapitel über Schmelzmalerei. I. Die Lasirverfahren. »Sprechsaal« 1881, Nr. 6, 7.

Ueber das »Blasen« des Eisens im Glase und verschiedene, damit im Zusammenhange stehende Erscheinungen. Ebend. No. 10.

Ueber Aetz- oder Glas-Tinte. Ebend. 1883.

Ueber den Goldpurpur. Journ. f. prakt. Chemie [2] 30, Bd. 1884, S. 252.

Neben seiner Berufsthätigkeit pflegte er mit besonderer Vorliebe die Photographie, in welcher er es zu hervorragender Fertigkeit brachte.

Der Verstorbene war ein Mann von lebhaftem Temperamente; ein offener, grader Charakter und ein treuer Freund. Aus seiner Charlottenburger Zeit stammt ein Freundschaftsverhältniss mit A. Frank, welches die spätere Trennungszeit überdauerte. Zu seinem Wesen gehörte ein ausgesprochener Natursinn: er säete und pflanzte mit Freude und war ein leidenschaftlicher Jäger. Leider entwickelte sich in seinem kräftigen Körper schon frühzeitig der Keim zu einem Lungenleiden, welches seine Gesundheit oft schwer erschütterte und schliesslich seinem Leben ein plötzliches und vorzeitiges Ende bereitete.

Ueber die Ursachen des zerstörenden Angriffs verschiedener Wässer auf Bleiröhren. Ebend. [2] 36. Bd. 1887, S. 317.

Ueber eine auffällige Zerstörung von aus Zinkblech gefertigten Fallröhren; über den Ammoniakgehalt des Meteorwassers in der kälteren Jahreszeit. Zeitschr. f. angewandte Chemie 1888, Heft 8, S. 241.

Polarisationsröhren aus Porzellan. Ebend. Heft 9, S. 251.

Ueber Blitzlicht und Blitzlichtaufnahmen. Deutsche Photographenzeitung 1889, No. 15, 16, 17.

Leuchtende Nachtwolken. Ebend. No. 25.

Zur Sauerstoffbestimmung im Wasser. Chemikerzeitung 1889, No. 73, S. 1188.

Leimgehalt in Knochen aus dem Diluvium. Chemikerzeitung 1889, No. 81, S. 1336.

Vorlesungsversuch für die Agriculturchemie. Zeitschrift für angewandte Chemie 1889, Heft 18.

Hydraulische Mörtel aus Schlacken. Ebend. 1892, Heft 4, S. 106.

Verbesserter Extractionsapparat für Rübenuntersuchung. Ebend. 1892, Heft 8, S. 232 und »Die deutsche Zuckerindustrie« 1892, S. 673.

Nachweis und quantitative Bestimmung minimaler Zuckermengen. In Gemeinschaft mit Fr. Ohlmer. »Die deutsche Zuckerindustrie« 1892, S. 419.

Beiträge zur Schnitzeltrocknung. In Gemeinschaft mit Fr. Ohlmer Zeitschrift f. angewandte Chemie 1893, Heft 5, S. 142.

Ein zuverlässiger Destillirauſsatz. Ebend. Heft 8, S. 229.

Glycerin als Heizflüssigkeit für Trockenschränke. Ebend. Heft 9, S. 270.

Einiges über die Titration des Kalks in Säften, Füllmassen, Producten und Abläufen mit Seifenlösung. »Die deutsche Zuckerindustrie« 1894, S. 1309.

Ist es rathsam, groben Rübenbrei oder Hackschnitzel nach der Alkoholdigestionsmethode auf Zucker zu untersuchen? In Gemeinschaft mit Fr. Ohlmer. Ebend. S 1371.

Ueber Invertzuckerbestimmung. Centralblatt für die Zuckerindustrie der Welt 1898, S. 757.

In Buchform:

Noch einen dritten Todesfall aus dem Kreise der Mitglieder muss der Vorsitzende melden. Am 27. December 1898 verschied in Graz

DR. EUGEN OBACH

aus London.

Die Versammelten erheben sich zu Ehren der Verstorbenen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest sodann zwei Dankschreiben, welche von Hrn. Geheimrath Prof. Dr. M. von Pettenkofer in München und von Hrn. Geheimrath Prof. Dr. H. Schwanert in Greifswald in Beantwortung der ihnen vom Vorstand übersandten Glückwunsch-Telegramme eingegangen sind. Ersterer war am 3. December des abgelaufenen Jahres zu seinem 80., letzterer am 17. December zu seinem 70. Geburtstag beglückwünscht worden.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Prof. Dr. R. Přibram aus Czernowitz.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Zöhls, A., Bük;
Ozorovitz, N., Wien;
Kursanoff, N., Moskau;
Lyman, J. A., Portland;
Flint, E. R., Amherst;

Die Fabrication der für die Glasmalerei, Emaillemalerei und Porzellanmalerei geeigneten Farben. Vierte, vollständig neu bearbeitete Auflage von Dr. Chr. H. Schmidt's gleichnamigem Werke. Weimar, Voigt 1880.

Abschnitt »Glas« in Post's »chemisch-technischer Analyse«. 1. Aufl. 1882. 2. Aufl. 1888—91.

Die Hermannshöhle bei Rübeland. Geologisch bearbeitet von Prof. Dr. J. H. Kloos, photographisch aufgenommen von Prof. Dr. M. Müller. Weimar, Verlag der deutschen Photographenzeitung (K. Schwier) 1889.

Darin:

M. Müller: Ueber photographische Aufnahmen in dunklen Räumen bei Magnesiumblitzlichtbeleuchtung mit besonderer Anwendung auf die Hermannshöhle bei Rübeland.

Ueber die Bedeutung und Verwendung des Magnesiumlichtes in der Photographie. Mit 15 Holzschnitten im Text und 2 Kunstbeilagen. Weimar 1889. Verlag der deutschen Photographenzeitung (K. Schwier).

Stelling, Dr. E.,
Geipert, R.,
Wedel, J.,
} Freiburg (Schweiz);
Stolle, Ingenieur F., Helsingfors;
Mc. Kenzie, A.,
Sedlaczek, Dr. E.,
} Berlin;
Mandel, Dr. J. A., Astoria;
Thomae, Dr. C., Elberfeld;
Höber, Dr. med., Zürich;
Isenburg, A.,
Rüst, Dr. C.,
Hiby, W.,
Kaiser, R.,
Schoen, M.,
Schild, L.,
Silberstein, M.,
} Genf;
Sutherst, W. F., Thorneycroft;
Bartels, Dr. A., Cranz a. E.;
Widmar, W.,
v. Arlt, F.,
Hlavnicka, O. J.,
Zwerger, R.,
} Graz;
Chianaviglio, Ingenieur D., Charlottenburg;
Schauwecker, Berlin;
Knudsen, Dr. P., Bremen.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Küspert, Dr. Franz, Kgl. Reallehrer, Kreisrealschule Nürnberg (durch W. Muthmann und K. A. Hofmann);
Schottländer, Dr. Curt, Tauentzienplatz 14, Breslau (durch G. v. Knorre und H. Alexander);
Parodi-Delfino, Leopoldo, Albrechtstr. 16, Breslau (durch F. B. Ahrens und P. Jacobson);
Hutzler, Dr. R., Englischestr. 24, Charlottenburg (durch P. Kersting und A. Junghahn);
Wheeler, Dr. H. J., Agricultural Experiment Station, Kingston, R.-I. (durch P. Jacobson und R. Stelzner);
Rupp, Dr. Erwin, Pharm.-chem. Inst. Marburg a./L. (durch E. Schmidt und J. Fritsch);
Boehringer, Albert, Fabrikbesitzer, Nieder-Ingelheim a./Rh. (durch P. Galewsky und P. Jacobson);
Gockel, Dr. Albert, Assistent, Phys. Inst. d. Univ. Freiburg, Schweiz (durch A. Bistrzycki und F. Cebrian);

Rachmilewitz, N., Kaiserstr. 6, Königsberg i./P. (durch W. Lossen und R. Blochmann);

Dito, J. W., Wagenaarstr. 27, Amsterdam (durch A. Lobry de Bruyn und P. Jacobson);

Pritzkow, Dr. phil., Univ.-Lab. Jena (durch P. Rabe und P. Duden);

Sachsse, Dr. H., Königstr. 23, Elberfeld (durch F. Herwig und R. Guericke);

Reisch, Rudolf, Billrothstr. 42, / Ternajgo, Ludwig, Währingerstr. 10, } Wien (durch J. Herzig und R. Wegscheider);

Jäckel, Bernhard, Schillerstr. 106, Charlottenburg (durch A. Stavenhagen und O. Kühling);

Alexander, Dr. Paul, Winkel a./Rh. (durch A. Pinner und P. Jacobson).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Liefrg. 95—96. Braunschweig 1898.

957. Valenta, Eduard. Photographische Chemie und Chemikalienkunde. I. Th.: Anorganische Chemie. Halle a./S. 1898.

958. Henry, Louis. Sur les nitriles-alcools aliphatiques et leurs dérivés. Bruxelles 1898.

814. Walcott, Charles Doolittle. Fossil Medusae. Washington 1898. (Monographs of the U. S. Geological Survey Vol. XXX.)

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

1. Hans Rupe und Hans Gebhardt: Ueber unsymmetrische Phenylhydrazinderivate. 5. Phenylhydrazidoameisensäureester.

(Eingegangen am 31. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Vor zwei Jahren veröffentlichte der Eine von uns eine kurze, vorläufige Mittheilung[1]) über den Phenylhydrazidoameisenester; wir möchten nun im Folgenden die experimentellen und analytischen Einzelheiten bringen.

Acetyl-Phenylhydrazidoameisenester.

Gleiche Moleküle Acetylphenylhydrazin und Chlorkohlensäureester werden in Benzollösung so lange gekocht, bis keine Salzsäure mehr aus dem Kühler entweicht. Das Benzol wird dann abdestillirt (die letzten Reste davon unter vermindertem Druck); die rohe Acetylverbindung bleibt als dickflüssiges, zähes, braunes Oel zurück. Wenn man dieses nun mit Aether überschichtet und häufig umrührt, so verwandelt es sich im Verlaufe einiger Stunden in einen Krystallbrei, man streicht denselben auf Thon und lässt so lange in einer Aether-Atmosphäre stehen, bis alle gefärbten, schmierigen Verunreinigungen verschwunden sind. Aus Benzol umkrystallisirt, wird die Verbindung in schönen, weissen, grossen Prismen erhalten; sie zeigt den Schmp. 72—73°.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N.NH.CO.CH_3 \\ \quad\quad\;\; \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} = C_{11}H_{14}O_3N_2. \quad \text{Ber. N 12.61. Gef. N 12.78.}$$

Der Körper ist in Wasser, Ligroïn und Aether ziemlich schwer, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln aber leicht löslich.

Erhitzt man den Acetylphenylhydrazinameisenester über 100°, am besten indem man ihn destillirt, so verliert er Alkohol und geht fast quantitativ über in das von Freund und Goldsmith[2]) entdeckte

1-Phenyl-4-methyl-3-oxybiazolon,

$$\begin{array}{l} \quad\quad NH.CO.CH_3 \\ C_6H_5.\dot{N}.COOC_2H_5 \end{array} = C_6H_5.\begin{array}{c} N=\dot{C}.CH_3 \\ \dot{N}\quad O \\ \quad CO \end{array} + C_2H_6O.$$

Die grossen Säulen, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält, schmolzen bei 93—94°.

$C_9H_8O_2N_2$. Ber. C 61.37, H 4.54, N 15.91.
Gef. » 61.21, » 4.69, » 16.12.

[1]) Diese Berichte 29, 829. [2]) Diese Berichte 27, 1240, 2456.

Phenylhydrazidoameisensäureäthylester, $\begin{matrix} C_6H_5 . N . NH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$

Kocht man die eben beschriebene Acetylverbindung mit verdünnten Mineralsäuren, so wird die Acetylgruppe abgespalten, doch gelingt eine vollständige Verseifung niemals, man erhält im günstigsten Falle 60—65 pCt. an Phenylhydrazidoameisenester, und diese Ausbeute geht erheblich zurück, wenn man die Reaction durch zu langes Kochen oder durch Anwendung stärkerer Säuren forciren will, weil Phenylhydrazin zurückgebildet wird.

30 g Acetylverbindung (man kann das ölige Rohproduct dazu verwenden) werden mit 37.5 g reiner Schwefelsäure, 340 g Wasser und so viel Alkohol als nöthig ist, um eine klare Lösung zu erzielen, $2^1/_2$—3 Stunden gekocht. In einer Schale auf dem Wasserbade werden dann Alkohol, Essigester u. s. w. verjagt (durch zeitweiligen Wasserzusatz wird dafür gesorgt, dass die Concentration der Säure nicht steigt), die durch Eisstücke gut gekühlte Lösung macht man mit Soda alkalisch und extrahirt mehrere Male mit Aether. In die mit wasserfreiem Glaubersalz scharf getrocknete, ätherische Lösung wird nun gasförmige Salzsäure eingeleitet, wodurch das Chlorhydrat des Phenylhydrazidoameisenesters in weissen, krystallinischen Krusten ausfällt, während unverseifte Acetylverbindung gelöst bleibt. Das salzsaure Salz wird nun nochmals mit Soda zerlegt, ausgeäthert u. s. w.; nach dem Abdestilliren des Aethers wird der Ester unter vermindertem Druck destillirt; bei 15 mm Quecksilber kocht er bei 157°.

Der Phenylhydrazidoameisenester ist ein wasserhelles, etwas dickflüssiges Oel; an der Luft wird er sehr rasch braun und lässt sich überhaupt nur in zugeschmolzenen Gefässen längere Zeit aufbewahren. Zur Analyse wurde das in Wasser sehr leicht lösliche Chlorhydrat benutzt.

$C_9H_{13}O_2N_2Cl$. Ber. C 49.87, H 6.00, N 12.93, Cl 16.37.
Gef. » 50.02, » 6.21, » 13.14, » 16.39.

Ausgenommen in Wasser, Petroleumäther und Ligroïn, löst sich der Ester leicht in den gebräuchlichen Solventien. Silbernitrat-Lösung und Fehling'sche Lösung werden beim Erwärmen momentan reducirt, die Lösung in Alkohol giebt mit Ferrichlorid eine ziemlich intensive Rothfärbung. Platinchlorid fällt ein gelbes, schwer lösliches Doppelsalz in äusserst fein vertheiltem Zustande aus.

Benzalverbindung. Wird leicht erhalten, wenn man eine wässrige Lösung des Chlorhydrates mit Benzaldehyd und Natriumacetat schüttelt. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen, Schmp. 97—98°.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 10.45. Gef. N 10.85.

Orthonitrobenzalderivat. Entsteht beim Erwärmen des Chlorhydrates mit *o*-Nitrobenzaldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat. Gelbe, prismatische Krystalle (aus Alkohol), Schmp. 85—86°.

$C_{16}H_{15}O_4N_3$. Ber. N 13.41.
Gef. » 13.52.

Phenylsemicarbazid-α-carbonsäureester,

$$C_6H_5 . N . NH . CO . NH_2.$$
$$CO_2C_2H_5$$

10.8 g Phenylhydrazidoameisenester werden in der nöthigen Menge 50-procentiger Essigsäure gelöst und mit 4 g Kaliumcyanat in 200 ccm Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt das Reactionsproduct sich krystallinisch auszuscheiden, es wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und schmilzt dann bei 172°.

Die Verbindung ist in heissem Alkohol leicht, in Wasser, Benzol, Ligroïn, Tetrachlorkohlenstoff ziemlich schwer löslich.

$C_{10}H_{13}O_3N_3$. Ber. C 53.80, H 5.83, N 18.83.
Gef. » 53.49, » 5.98, » 19.31.

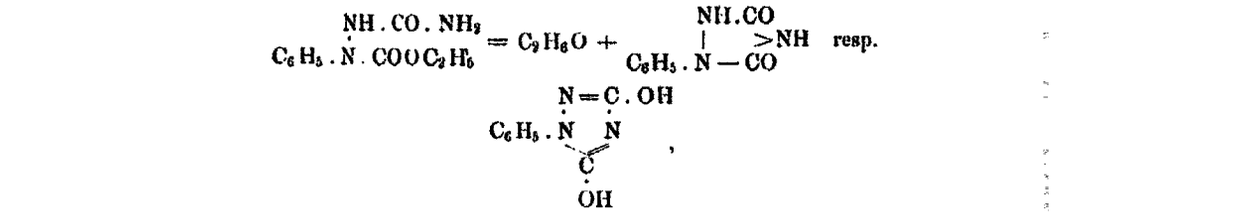
Indessen geht man zur Darstellung dieses Körpers zweckmässiger vom **Phenylsemicarbazid** aus.

30 g trocknes, fein pulverisirtes Phenylsemicarbazid werden in 300 ccm trocknem Benzol suspendirt und mit 43 g (2 Mol.[1]) Chlorkohlensäureester am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr gekocht. Das Semicarbazid zerfliesst zunächst zu einem zähen, schmutzig-grünen Oele, dann erst beginnt die Salzsäureentwickelung, wobei das Oel sich allmählich löst. Nach mehrstündigem Kochen hat sich ein dicker Krystallbrei abgeschieden; es wird abgesogen, mit Benzol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Der Phenylsemicarbazidcarbonsäureester ist sehr beständig gegen Säuren, stundenlanges Kochen mit concentrirter Salzsäure verändert ihn z. B. nicht im Geringsten. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten dagegen wird sogleich Alkohol abgespalten und

[1]) Ein Ueberschuss von Chlorkohlensäureester ist unentbehrlich, wahrscheinlich wirkt derselbe als Lösungsmittel. Wendet man nur 1 Mol.-Gew. davon an, so entwickelt sich nur wenig Salzsäure, und in der grünen Paste, die man am Ende erhält, findet sich noch viel unverändertes Phenylsemicarbazid vor.

das 1-Phenylurazol oder 1-Phenyl-3.5-dioxytriazol gebildet vom Schmp. 262—263°,



das schon vor geraumer Zeit von Pinner[1]) durch Schmelzen von salzsaurem Phenylhydrazin oder von Phenylsemicarbazid mit Harnstoff dargestellt worden ist. Aus der Lösung in Alkalien wird es durch Säuren ausgefällt.

Nitrosoverbindung. Löst man 2 g Phenylsemicarbazid in 80 ccm 8-procentiger Salzsäure und giebt 0.7 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, dazu, so scheidet sich alsbald ein flockiger, orange gefärbter Niederschlag ab. Das Product wird aus Aether umkrystallisirt, es bildet röthlich-gelbe Nadeln, die bei ca. 75° unter heftiger Gasentwickelung schmelzen. Wir haben die Verbindung nicht weiter untersucht[2]) und nur noch nachgewiesen, dass beim Reduciren mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung der ursprüngliche Phenylsemicarbazidcarbonsäureester wieder zurückgebildet wird. Dieselbe Beobachtung ist auch von E. Fischer[3]) beim Nitrosophenylsemicarbazid gemacht worden.

Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Phenylhydrazidoameisensäureester.

Zu einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazidoameisenester in Aether wird unter guter Kühlung 1 Mol.-Gew. Chlorkohlensäureester tropfenweise hinzugefügt. Von dem ausgeschiedenen Chlorhydrat wird nach einigen Stunden abfiltrirt und der Aether verdunstet; das zurückbleibende Oel wird in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung zum Erstarren gebracht. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz sodann in Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und die Lösung in Wasser

[1]) Diese Berichte 20, 2358; 21, 1219.

[2]) In einer interessanten Abhandlung (diese Berichte 28, 1925) hat Widmann gezeigt, dass das von E. Fischer entdeckte Nitrosophenylsemicarbazid äusserst leicht in Phenylazocarbonamid übergeht. Diese Forscher geben jenem Nitrosoderivat die Formel $C_6H_5 . N(NO) . NH . CO . NH_2$, die von uns gewonnene Verbindung müsste aber $C_6H_5 . N . N(NO) . CO . NH_2$ sein.
$CO_2C_2H_5$

[3]) Ann. d. Chem. 190, 114.

hineinfiltrirt. Durch Gefrierenlassen werden die ausgeschiedenen Oeltropfen in einen Krystallbrei verwandelt, und diese Operation wird, wenn nöthig, noch einmal wiederholt, bis die Krystalle farblos geworden sind und den Schmp. 58—60° zeigen. Man erhält die in allen organischen Solventien äusserst leicht lösliche Verbindung in wohlausgebildeten, dicken Krystallen, wenn man ihre Lösung in Ligroïn oder Petroläther der langsamen Verdunstung überlässt.

Den gleichen Körper haben wir noch auf anderem Wege erhalten. Fein gepulverter Phenylcarbazinsäureester, ($C_6H_5 . NH . NH . CO_2C_2H_5$), wird in Benzol mit Chlorkohlensäureester gekocht, bis die Salzsäureentwickelung beendigt ist; das nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibende, braune, zähe Oel erstarrt nach einigen Tagen zu einem krystallinischen, festen Kuchen. Die weitere Reinigung des Productes wurde genau wie oben beschrieben ausgeführt, beide nach diesen verschiedenen Methoden dargestellte Verbindungen erwiesen sich als durchaus identisch[1]).

[1]) Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Phenylhydrazin etwas studirt. Heller (Ann. d. Chem. 263, 278) hat zuerst durch Behandeln von Phenylhydrazin mit Chlorkohlenester unter guter Kühlung (in Aether) den Phenylcarbazinsäureester dargestellt. Wir haben nun gefunden, dass, wenn bei dieser Reaction nicht gekühlt wird, und die Temperatur bis zum Siedepunkt des Aethers steigt, nach dem Abdestilliren des vom salzsauren Phenylhydrazin filtrirten Lösungsmittels ein braunes Oel zurückbleibt, das nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. Durch Aufstreichen auf Thon wird das Product von anhaftendem Oel befreit und fast weiss. Aus Ligroïn, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, wird es in langen, glänzenden Nadeln erhalten vom Schmp. 41—42°. Die Ausbeute ist nur klein. Wir können uns vorläufig noch nicht darüber aussprechen, was für ein Körper hier vorliegt, besonders da die Analysen desselben nicht genau genug übereinstimmen. Im Mittel wurde erhalten: C = 63.1 pCt., H = 6.7 pCt., N = 11.2 pCt. Bei allen Versuchen, diesen (übrigens sehr leicht verschmierenden) Körper zu reinigen, konnte kein anderer Schmelzpunkt als der oben angegebene beobachtet werden.

Wenn man die Verbindung in Benzol mit Chlorkohlensäureester kocht, wird unter Salzsäure-Entwickelung das Urethan des Phenylhydrazidoameisenesters (Schmp. 58—60°) erhalten, während beim Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung der Substanz Phenylcarbazinsäureester entsteht.

Anders wird das Resultat, wenn Chlorkohlensäureester tropfenweise in eine kochende Lösung von Phenylhydrazin in viel Aether eingetragen wird. In der vom ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin abgegossenen Flüssigkeit bildet sich nach längerem Stehen ein nicht unbeträchtlicher Niederschlag von Phenylhydrazidoameisensäureester-Chlorhydrat, der Ester selbst wurde durch seine charakteristische Benzalverbindung genau identificirt. Unter wenig veränderten Versuchsbedingungen können hier also die verschiedensten Körper erhalten werden.

Obwohl die Analysen der auf verschiedene Weise gereinigten Substanz nicht genau mit der Theorie übereinstimmen, indem besonders der Stickstoffgehalt immer etwas zu hoch gefunden wurde, glauben wir doch annehmen zu dürfen, dass hier das Urethan des Phenylhydrazidoameisensäureesters (Phenylhydrazin-$\alpha\beta$-Dicarbonsäure-Aethylester), $C_6H_5.\underset{CO_2C_2H_5}{N}.NH.CO_2C_2H_5$, vorliegt.

$C_{12}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 57.14, H 6.34, N 11.11.
Gef. » 56.51, 56.64, 57.64[1]), » 6.31, 6.05, » 11.94, 11.70.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird der Körper nicht verändert, mit Alkalien aber und Alkalicarbonaten tritt schon bei gelindem Erwärmen vollständiger Zerfall ein zu Phenylhydrazin, Kohlensäure und Alkohol.

Einwirkung von Anilin. Das Urethan wird mit Anilin einige Stunden im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Salzsäure durchgerührt, es scheidet sich eine krystallinische Substanz aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 237° zeigt. Demnach ist hier Diphenylharnstoff entstanden, wohl nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.\underset{CO_2C_2H_5}{N}.NH.CO_2C_2H_5 + 4\,C_6H_5.NH_2$$
$$= 2\,CO(NH.C_6H_5)_2 + C_6H_5.NH.NH_2 + 2\,C_2H_6O.$$

Der Diphenylharnstoff wurde analysirt.

$C_{13}H_{12}ON_2$. Ber. N 13.20. Gef. N 13.17.

Einwirkung von Acetamid auf Phenylhydrazidoameisenester.

Beim Zusammenschmelzen dieser beiden Verbindungen wird ziemlich glatt das 1-Phenyl-4-Methyl-3-Oxybiazolon vom Schmp. 93–94° gebildet, indem zunächst unter Ammoniak-Abspaltung Acetylphenylhydrazidoameisenester entsteht:

$$C_6H_5.\underset{CO_2C_2H_5}{N}.NH\,H\,NH_2CO.CH_3,$$

der sich dann weiter condensirt.

Phenylhydrazidoameisensäureester und Phosgen: Diphenylcarbaziddicarbonsäureester,

$$C_6H_5.\underset{CO_2C_2H_5}{N}.NH.CO.NH.\underset{CO_2C_2H_5}{N}.C_6H_5$$

In eine Aether- oder Benzol-Lösung von Phenylhydrazidoameisenester wird unter guter Kühlung Phosgen bis zur Sättigung eingeleitet.

[1]) Nach Messinger's Methode gefunden.

Man verdunstet das Lösungsmittel bei gelinder Wärme und verreibt den etwas harzigen Rückstand mit Wasser, bis er hart und krystallinisch geworden ist. Aus wenig verdünntem Alkohol scheidet sich die neue Verbindung in feinen, weissen, moosartig verzweigten Nädelchen ab. Sie schmilzt bei 158—159°.

$C_{19}H_{22}O_5N_4$. Ber. C 59.07, H 5.70, N 14.51.
Gef. » 59.36, » 5.97, » 14.93.

Der Körper ist schwer löslich in Aether und Ligroïn, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und heissem Benzol.

Diphenyldiketotetrazin (Diphenylurazin).

Diphenylcarbaziddicarbonsäureester wird mit verdünnter Natronlauge (1 : 3) zum Kochen erhitzt. Die Substanz schmilzt zunächst, nach wenigen Augenblicken aber hat man eine klare Lösung, und es fällen Säuren daraus das Tetrazin in weissen Flocken; die Ausbeute ist theoretisch. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig (1 g braucht zur Lösung etwa 70 ccm Eisessig) schmelzen die feinen, weissen Nadeln bei 264°.

$C_{14}H_{12}O_2N_4$. Ber. C 62.68, H 4.47, N 20.90.
Gef. » 62.47, » 4.47, » 20.92.

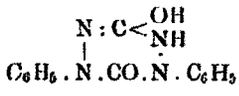
Das Tetrazin ist eine starke Säure, es löst sich nicht nur in Alkalien und Ammoniak, sondern auch in Natriumcarbonat. Aus der neutral-ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat das weisse, voluminöse, amorphe Silbersalz.

Diese Verbindung ist zuerst von Pinner[1]) dargestellt worden durch Schmelzen von Phenylsemicarbazid. Die von ihm angenommene Constitutionsformel $\begin{matrix} C_6H_5 . \dot{N} . NH . CO \\ C_6H_5 . \dot{N} . CO . \dot{N}H \end{matrix}$ ist von Heller[2]), der beim Erhitzen von Phenylcarbazinsäureester auf 240° zu demselben Körper gelangte, in $\begin{matrix} C_6H_5 . \dot{N} . NH . CO \\ CO . NH . \dot{N} . C_6H_5 \end{matrix}$ umgewandelt worden. Nach der von uns aufgefundenen, sehr glatt verlaufenden Bildungsweise muss dem Tetrazin aber eine andere Constitution zukommen:

$$\begin{matrix} \overset{NH}{C_6H_5 . \dot{N} . CO_2C_2H_5} & \overset{CO}{C_2H_5CO_2\dot{N} . C_6H_5} \end{matrix} + 2H_2O$$
$$= \begin{matrix} \overset{NH . CO - NH}{C_6H_5 . \dot{N} - CO - \dot{N} . C_6H_5} \end{matrix} + 2C_2H_6O + CO_2 + H_2O.$$

[1]) Diese Berichte 21, 2330. [2]) Ann. d. Chem. 268, 282.

Kocht man das Tetrazin mit Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang, so entsteht das ebenfalls schon von Pinner erhaltene Monoacetylderivat vom Schmp. 173°. Aufkochen mit Alkalilauge verseift sofort. Da nach diesem Forscher ein Diacetylderivat viel schwerer entsteht, so ist vielleicht die tautomere Formel:



anzunehmen.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des Polytechnicums.

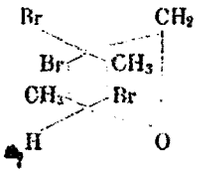
---

2. K. Auwers: Ueber isomere Tribromderivate des Pseudocumenols.

[Berichtigung und vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 2. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Durch energische Einwirkung von Brom auf Pseudocumenol entsteht als Hauptproduct das von mir und meinen Mitarbeitern eingehend untersuchte, alkaliunlösliche Tribromderivat vom Schmp. 126°, das ich als Bromhydrat des Dibromanhydro-*p*-oxypseudocumylalkohols von der Formel



auffasse [1]).

Aus den Mutterlaugen des Rohproductes liessen sich regelmässig sehr geringe Mengen einer Substanz isoliren, die isomer mit dem Hauptproduct zu sein schien, aber alkalilöslich war und erst gegen 180° schmolz. Da dieser Körper stets nur in sehr kleinen Quantitäten auftrat und alle Versuche, ihn nach Belieben synthetisch zu gewinnen, fehlschlugen, so lag die Vermuthung nahe, dass er seine Entstehung einer Verunreinigung des verarbeiteten Pseudocumenols verdanke. Aber welche Substanzen man hierbei auch in Betracht zog, die Thatsachen, dass das Nebenproduct die empirische Zusammensetzung eines Tribrompseudocumenols besass, sich wie ein echtes

[1]) Ann. d. Chem. 301, 203.

Phenol verhielt, bei der Oxydation Dibrom-*p*-xylochinon lieferte, aber sämmtliche drei Bromatome fest gebunden enthielt, liessen sich nicht mit einander vereinigen.

Als ich vor Kurzem wieder in den Besitz einiger Gramme dieser Substanz gelangt war, ist endlich die Lösung des Räthsels in ebenso einfacher wie unerwarteter Weise gelungen. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass der fragliche Körper garnicht die Zusammensetzung eines Tribromcumenols besitzt, sondern nichts anderes als Tribrom-*p*-xylenol ist. An diese Möglichkeit war allerdings früher nicht gedacht worden, da die analytischen Bestimmungen, die von verschiedenen zuverlässigen Beobachtern unabhängig von einander zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Präparaten ausgeführt worden waren, ausnahmslos Werthe geliefert hatten, die für die Formeln der Cumenolderivate stimmten, von denen der entsprechenden Xylenolderivate aber meist sehr erheblich abwichen.

Ich stelle zum Beweise hier sämmtliche analytischen Resultate mit den verschiedenen theoretischen Werthen zusammen:

I. Phenol.

Xylenolderivat: $C_8H_7Br_3O$.	Ber.	C 26.74,	H 1.95,	Br 66.85.
Cumenolderivat: $C_9H_9Br_3O$.	»	» 28.95,	» 2.41,	» 64.33.
	Gef.	» 29.22, 29.34,	» 2.86, 2.56,	» 63.98, 64.26

II. Acetylverbindung.

Xylenolderivat:	$C_{10}H_9Br_3O_2$.	Ber.	Br 59.85.
Cumenolderivat:	$C_{11}H_{11}Br_3O_2$.	»	» 57.83.
		Gef.	» 58.41.

III. Benzoylverbindung.

Xylenolderivat:	$C_{15}H_{11}Br_3O_2$.	Ber.	Br 51.83.
Cumenolderivat:	$C_{16}H_{13}Br_3O_2$.	»	» 50.31.
		Gef.	» 50.94.

Die Aufklärung der wahren Natur des Nebenproducts wurde durch seine Reduction erbracht. Man behandelte 10 g des vermeintlichen Isomeren 10 Tage in alkalischer Lösung mit 2-procentigem Natriumamalgam, säuerte die Flüssigkeit dann an und trieb das halogenfreie Reductionsproduct mit Wasserdampf über. In der Vorlage schieden sich feine, weisse Nädelchen und ein rasch erstarrendes Oel ab. Das Ausgeschiedene wurde abfiltrirt, das Filtrat mehrfach mit Aether extrahirt, der Aether nach dem Trocknen verdunstet und das gesammte Reductionsproduct auf Thon gestrichen. Die Ausbeute betrug 1.7 g = 50 pCt. der Theorie. Bei der Destillation ging das Phenol zwischen 210° und 215° über und erstarrte sofort zu einer schneeweissen, strahlig krystallinischen Masse. Zur völligen Reinigung wurde das Product noch zweimal aus niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 30—40°) umkrystallisirt, aus dem es sich in perlmutterglänzenden Blättchen abschied.

Der Schmelzpunkt der Substanz lag constant bei 74—75°; *p*-Xylenol besitzt den gleichen Schmelzpunkt; auch ein Gemisch des Reductionsproductes mit *p*-Xylenol schmolz bei derselben Temperatur. Die Identität des durch Reduction erhaltenen Phenols mit *p*-Xylenol war damit festgestellt.

Zu weiterer Identificirung wurden käufliches und durch Reduction erhaltenes *p*-Xylenol in benzolischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Phenylcyanat 3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Die Reactionsproducte, die noch etwas unverändertes Phenol enthielten, wurden mit verdünnter Natronlauge gewaschen und dann mehrfach aus Benzol umkrystallisirt. Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit stimmten bei beiden Präparaten überein.

Der noch nicht bekannte Carbanilsäureester des *p*-Xylenols krystallisirt aus Benzol in dicken Stäbchen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, weniger in kaltem Benzol, schwer in siedendem Ligroïn und Petroläther und schmilzt bei 160—161°.

0.1386 g Sbst.: 7.1 ccm N (19°, 766 mm).

$C_{15}H_{15}NO_2$. Ber. N 5.81. Gef. N 5.94.

Auch die Carbanilsäureester des Pseudocumenols und Mesitols wurden bei dieser Gelegenheit zur leichteren Identificirung dieser Phenole dargestellt.

Das Pseudocumenolderivat schmilzt bei 110—111° und krystallisirt aus Ligroïn in grossen, farblosen, derben Prismen.

0.3112 g Sbst.: 15.0 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{16}H_{17}NO_2$. Ber. N 5.49. Gef. N 5.53.

Der Ester des Mesitols krystallisirt aus Ligroïn in langen, feinen, seidenartigen Nadeln, die bei 140—142° schmelzen.

0.3009 g Sbst.: 14.8 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{16}H_{17}NO_2$. Ber. N 5.49. Gef. N 5.73.

Nachdem das Reductionsproduct des vermeintlichen isomeren Pseudocumenoltribromids als *p*-Xylenol erkannt war, bot die weitere Untersuchung keine Schwierigkeiten mehr. *p*-Xylenol wurde mit der sechsfachen Menge Brom übergossen und das Gemisch bis zur Beendigung der anfangs stürmischen Reaction auf dem Wasserbade erwärmt. Das Rohproduct wurde in Alkali gelöst, durch Säure wieder ausgefällt und darauf aus Eisessig umkrystallisirt. Nach vielfachem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt des Tribrom-*p*-xylenols schliesslich bei 178—179° constant; Ercklentz und ich[1]) hatten früher 177—178° gefunden.

Den gleichen Schmelzpunkt, 177—179°, besitzt auch das vermeintliche Isomere, wenn es genügend oft aus Eisessig umkrystallisirt

[1]) Ann. d. Chem. 302, 114.

wird. Mischung beider Präparate rief keine Aenderung des Schmelzpunktes hervor, das Nebenproduct war somit gleichfalls Tribrom-*p*-xylenol.

Die abweichenden analytischen Resultate finden ihre Erklärung darin, dass das aus den Mutterlaugen des Pseudocumenoltribromids gewonnene Tribrom-*p*-xylenol sich äusserst schwer reinigen lässt. Es enthält eine Verunreinigung, vielleicht Dibrompseudocumenol, die sich durch Umkrystallisiren, wenigstens bei den kleinen Substanzmengen, um die es sich hier handelte, nicht völlig beseitigen lässt und den Bromgehalt herabdrückt, den Kohlenstoffgehalt entsprechend steigert. So enthielt ein Präparat, das ich neuerdings dargestellt habe, nachdem es trotz seines constanten Schmelzpunktes 177—179° noch mehrfach aus Eisessig umkrystallisirt worden war, doch nur 65.91 pCt. Brom, statt ber. 66.85 pCt. In einer anderen, unreinen Probe, die zwischen 165° und 170° schmolz, wurden gar nur 62.02 pCt. Brom gefunden. Ein Zufall hat es gewollt, dass früher ausschliesslich solche Präparate analysirt worden sind, die in ihrer Zusammensetzung gerade einem Tribromderivat des Cumenols entsprachen.

Auf einem Umwege kann man indessen auch das aus den Mutterlaugen gewonnene Tribrom-*p*-xylenol völlig reinigen. Man verwandelt es zu dem Zweck in seine Acetylverbindung, die sich leichter reinigen lässt, und regenerirt daraus das Phenol durch Verseifung. Ein derartig dargestelltes Präparat, das bei 178—179° schmolz, besass den richtigen Bromgehalt.

I. 0.1432 g Sbst. (aus *p*-Xylenol): 0.2260 g AgBr.
II. 0.1566 g Sbst. (aus Mutterlaugen): 0.2454 g AgBr.

$C_8H_7Br_3O$. Ber. Br 66.85. Gef. Br 67.16, 66.68.

Für die Acetylverbindung des Nebenproducts haben Sheldon und ich [1]) den Schmelzpunkt 122—124° gefunden. Grössere Quantitäten, die theils aus dem Nebenproduct, theils aus reinem Tribrom-*p*-xylenol neuerdings dargestellt wurden, schmolzen nach häufigem Umkrystallisiren aus Methylalkohol etwas höher, nämlich scharf und constant bei 125—126°. Ein Unterschied zwischen den Präparaten verschiedener Herkunft bestand nicht.

0.1631 g Sbst.: 0.2295 g AgBr.

$C_{10}H_9Br_3O_2$. Ber. Br 59.85. Gef. Br 59.87.

Endlich sind noch die widersprechenden Angaben über die Benzoylverbindung des Tribrom-*p*-xylenols zu berichtigen. Aus dem Nebenproduct hatten Baum und ich [2]) ein Benzoat vom Schmp. 122° gewonnen, während der Schmelzpunkt der Benzoylverbindung des

[1]) Ann. d. Chem. 301, 282. [2]) Diese Berichte 29, 2348.

reinen Tribrom-*p*-xylenols von Ercklentz und mir [1]) zu 89—90° angegeben worden ist. Neuere Versuche haben ergeben, dass bei der Benzoylirung des Tribrom-*p*-xylenols nach der Schotten-Baumann-schen Methode leicht harzige Producte entstehen, die sich schwer reinigen lassen. Arbeitet man dagegen nach dem vor Kurzem von Einhorn und Hollandt [2]) vorgeschlagenen Verfahren in Pyridin-Lösung, so erhält man direct gut krystallisirte Producte, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht vollkommen gereinigt werden können. Das aus reinem Tribrom-*p*-xylenol gewonnene Benzoat schmolz constant bei 126—127°, das aus dem Nebenproduct dargestellte etwas weniger scharf bei 125—127°. Ein Gemisch beider Präparate, das auch zur Brombestimmung diente, zeigte denselben Schmelzpunkt.

0.1172 g Sbst.: 0.1438 g AgBr.

$C_{15}H_{11}Br_3O_2$. Ber. Br 51.83. Gef. Br 52.19.

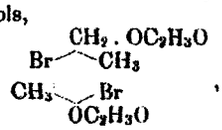
Während durch die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen das vermeintliche alkalilösliche Isomere des Pseudocumenoltribromids aus der Welt geschafft wird, habe ich bereits im vorigen Sommer eine Verbindung aufgefunden, die nach Herkunft, Zusammensetzung und Umwandlungen thatsächlich ein Isomeres des genannten Tribromids darstellt.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des neuen Bromids dient das alkaliunlösliche Oxydationsproduct $C_9H_{10}Br_2O_2$, welches von Zincke [3]) und mir [4]) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dibrompseudocumenol erhalten worden ist. Diese Substanz wird, wie Rapp und ich [5]) fanden, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine Monoacetylverbindung verwandelt; fügt man aber dem Essigsäureanhydrid Natriumacetat zu, so entsteht statt dessen ein Diacetat von der empirischen Formel $C_{13}H_{14}Br_2O_4$, das bei 103—104° schmilzt.

0.1884 g Sbst.: 0.2721 g CO_2, 0.0628 g H_2O.

$C_{13}H_{14}Br_2O_4$. Ber. C 39.59, H 3.55.
Gef. » 39.40, » 3.70 [6]).

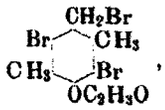
Dieser Körper ist isomer mit der Diacetylverbindung des Dibrom-*p*-oxypseudocumylalkohols,



vom Schmp. 105—106° [7]) und zeigt ganz analoge Umwandlungen. Lässt man z. B. auf das Diacetat (105—106°) in essigsaurer Lösung

[1]) Ann. d. Chem. 302, 115. [2]) Ann. d. Chem. 301, 95.
[3]) Diese Berichte 28, 3125. [4]) Diese Berichte 30, 757.
[5]) Ann. d. Chem. 302, 167 f.
[6]) Die Brombestimmung ist schon a. a. O. mitgetheilt worden.
[7]) Ann. d. Chem. 301, 274.

bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur Bromwasserstoffgas einwirken, so wird ein Essigsäurerest, $O.C_2H_3O$, durch ein Bromatom ersetzt, und es entsteht die Verbindung

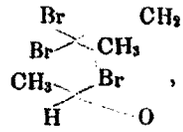


vom Schmp. 161° [1]). In der gleichen Weise lässt sich das neue Diacetat (103—104°) in eine isomere, dreifach bromirte Acetylverbindung umwandeln, die sich aus Eisessig in glänzenden Nadeln ausscheidet und bei 105—106° schmilzt.

0.2002 g Sbst.: 0.2744 g AgBr.
0.1372 g Sbst.: 0.1856 g AgBr.

$C_{11}H_{11}Br_3O_3$. Ber. Br 57.83. Gef. Br 58.33, 57.57.

Wie nun das Tribromacetat (161°) durch Bromwasserstoffgas bei höherer Temperatur in das bekannte Tribromderivat des Pseudocumenols,



vom Schmp. 126° übergeführt wird, so liefert das neue Tribromacetat (105 — 106°) unter den gleichen Bedingungen das neue Pseudocumenoltribromid, $C_9H_9Br_3O$.

0.1710 g Sbst.: 0.1818 g CO_2, 0.0383 g H_2O.
0.1652 g Sbst.: 0.2512 g AgBr.

$C_9H_9Br_3O$. Ber. C 28.95, H 2.41, Br 64.33.
Gef. » 28.99, » 2.49, » 64.71.

Anfänglich glaubte man bei der Reaction das bekannte Tribromid erhalten zu haben, da sich das Reactionsproduct in den gleichen feinen Nadeln aus Eisessig oder Ligroïn ausschied, dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigte und fast bei derselben Temperatur, 128° statt 126°, schmolz. Ein Gemisch beider Präparate schmolz indessen bereits unter 100°, und ebenso erwiesen sich die Umwandlungsproducte des neuen Bromids verschieden von denen des alten.

Nicht nur in seinen physikalischen Eigenschaften, sondern auch in seinem chemischen Verhalten zeigt das neue Bromid grosse Aehnlichkeit mit dem bekannten. Wie dieses ist es unlöslich in Alkali, wird aber ebenfalls durch Behandlung mit Alkoholen, Basen, wässrigem Aceton u. s. w. in alkalilösliche Derivate übergeführt, indem

[1]) Ibid. S. 268.

an Stelle eines Bromatoms die betreffenden Radicale eintreten. Doch besteht ein charakteristischer Unterschied in der Geschwindigkeit, mit der diese Reactionen bei den isomeren Tribromiden verlaufen. Während die meisten Umwandlungen des alten Bromids sich in wenigen Secunden vollziehen, bedarf es bei dem isomeren Bromid einer längeren Einwirkungsdauer. Beispielsweise wird das bekannte Bromid von Alkoholen schon in der Kälte sofort in alkalilösliche Aether verwandelt; das isomere Bromid kann dagegen aus heissem Methyl- oder Aethyl-Alkohol umkrystallisirt werden und liefert erst bei längerem Kochen mit diesen Mitteln isomere Aether. Ebenso muss es in essigsaurer Lösung andauernd mit Natriumacetat gekocht werden, wenn man ein Bromatom durch den Rest der Essigsäure ersetzen will, eine Umsetzung, die bei dem alten Bromid gleichfalls augenblicklich erfolgt. Aehnliche Unterschiede sind bei vielen anderen Reactionen festgestellt worden.

Erwähnt sei noch, dass das neue Tribromid gegen Alkali sehr empfindlich ist und bei der Berührung mit ihm sofort braun gefärbt wird. Es giebt dies ein gutes Mittel ab, um das Ende vieler Umsetzungen des Bromids zu erkennen: sobald sich das Reactionsproduct farblos in wässrigem Alkali löst oder auf Zusatz von Alkali nicht mehr gebräunt wird, ist die Reaction beendigt.

Das neue Tribromid ist ein echtes Derivat des Pseudocumenols, denn reducirt man es in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub oder in ätherischer mit Zink und Salzsäure, so wird es wie das alte glatt in Dibrompseudocumenol verwandelt.

Eine weitere Analogie mit dem bekannten Tribromid liegt darin, dass das Isomere, obwohl es keinen Phenolcharakter besitzt, doch bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid ohne Austritt von Brom eine Acetylverbindung liefert. Diese Substanz ist identisch mit dem dreifach bromirten Acetat (105 – 106°), das aus dem Diacetat (103—104°) und Bromwasserstoff in der Kälte entsteht. Durch Behandlung mit Silberacetat wird die Tribromacetylverbindung in das eben erwähnte Diacetat übergeführt, das natürlich durch energische Einwirkung von Bromwasserstoff direct in das neue Tribromid zurückverwandelt werden kann.

Aus der Reihe weiterer Umwandlungsproducte des neuen Tribromids seien noch folgende kurz erwähnt:

Methyläther, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH).CH_2.OCH_3$. Diese Substanz entsteht bei längerem Kochen des Tribromids mit Methylalkohol, krystallisirt aus Ligroïn in weissen Prismen, schmilzt bei 106° und löst sich leicht in wässrigen Alkalien.

0.2129 g Sbst.: 0.2491 g AgBr.

$C_{10}H_{12}Br_3O_2$. Ber. Br 49.38. Gef. Br 49.79.

Monoacetat, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH).CH_2.OC_2H_3O$. Gewonnen durch Umsetzung des Tribromids mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung. Diamantglänzende Krystalle aus Ligroïn, die gleichfalls bei 106° schmelzen.

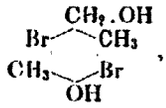
0.2136 g Sbst.: 0.2296 g AgBr.

$C_{11}H_{12}Br_2O_3$. Ber. Br 45.45. Gef. Br 45.74.

Im Gegensatz zu dem isomeren Acetat, das in analoger Weise aus dem alten Tribromid gewonnen wird, ist die Verbindung in kaltem, wässrigem Alkali unzersetzt löslich, denn säuert man die alkalische Lösung nach wenigen Secunden mit Essigsäure an, so scheidet sich das unveränderte Acetat aus. Bei längerem Stehen der alkalischen Lösung tritt Verseifung ein, und man erhält dann beim Ansäuern den unten erwähnten Phenolalkohol vom Schmp. 155°. Durch Essigsäureanhydrid wird das Monoacetat in die Diacetylverbindung (103—104°) übergeführt.

Diese Verhältnisse erinnern an analoge Beobachtungen, die Büttner und ich [1]) bei den Bromderivaten des Saligenins gemacht haben, denn die alkaliunlöslichen Bromhydrate der bromirten Anhydrosaligenine werden gleichfalls durch Natriumacetat in alkalilösliche Monoacetylverbindungen substituirter Saligenine verwandelt.

Phenolalkohol, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH).CH_2.OH$. Durch Einwirkung von wässrigem Aceton auf das Tribromid (128°) entsteht durch Austausch eines Bromatoms gegen Hydroxyl eine Substanz, welche die Eigenschaften eines Phenolalkohols besitzt und isomer mit dem genauer untersuchten Dibrom-p-oxypseudocumylalkohol,



vom Schmp. 166° ist. Der neue Alkohol krystallisirt aus Benzol oder Chloroform in glänzenden Nädelchen, die bei 154—155° schmelzen.

0.1017 g Sbst.: 0.1222 g AgBr.

$C_9H_{10}Br_2O_2$. Ber. Br 51.61. Gef. Br 51.14.

Die Ausbeute an dieser Substanz auf dem angegebenen Wege ist mässig. Zweckmässiger stellt man sie durch Verseifung des Diacetats (103 — 104°) mit alkoholischem Kali dar. Durch siedendes Essigsäureanhydrid wird der Phenolalkohol in das erwähnte Diacetat zurückverwandelt, durch Bromwasserstoffgas in das Tribromid (128°).

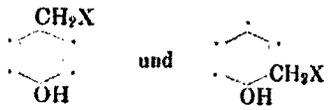
Näheres über die Darstellung und Eigenschaften dieser und anderer Verbindungen wird später mitgetheilt werden.

Ueber die Constitution des isomeren Tribromids und seiner Umwandlungsproducte kann noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

[1]) Ann. d. Chem. 302, 137, 151.

Verschiedene Anzeichen sprechen dafür, dass in ihnen vielleicht Derivate des *o*-Oxypseudocumylalkohols vorliegen, während das früher untersuchte Tribromid und seine Abkömmlinge bekanntlich der *p*-Reihe angehören; die zur Prüfung dieser Frage angestellten Oxydations- und Reductions-Versuche sind jedoch noch nicht zum Abschluss gelangt. Auch Versuche zur Darstellung aller theoretisch möglichen Oxypseudocumylalkohole und deren Bromderivate sind im Gange.

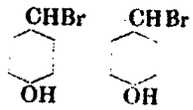
Im Anschluss an die vorstehenden Mittheilungen mögen mit Rücksicht auf die jüngst erfolgte Publication von Zincke[1]), in der Versuche über die Bromderivate ungesättigter Phenole in Aussicht gestellt werden, noch einige Worte über die Bromadditionsproducte gewisser Stilbenderivate Platz finden, mit deren Studium ich seit einiger Zeit beschäftigt bin. Wie ich vor Kurzem[2]) zu zeigen versuchte, können sämmtliche Bildungsweisen der alkaliunlöslichen Chloride, Bromide und Jodide vom Typus des Pseudocumenoltribromids auf die intermediäre Entstehung von Substanzen, die den Schemen



(X = Cl, Br, J) entsprechen, zurückgeführt werden. Diese Zwischenproducte sind nicht existenzfähig, sondern lagern sich nach meiner Auffassung sofort in die Haloïde aromatischer Oxyde um:

Auf Grund dieser Anschauung war zu vermuthen, dass die Halogenadditionsproducte in *o*- oder *p*-Stellung hydroxylirter Stilbene sich ähnlich wie das Pseudocumenoltribromid und seine Analogen verhalten würden.

Ich habe zunächst Versuche mit dem *p*-Dioxystilben angestellt und geprüft, ob das Bromid



existenzfähig ist. Wie zu erwarten war, ist dies nicht der Fall. Lässt man zu *p*-Dioxystilben, das in Eisessig suspendirt ist, die äqui-

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 58, 441.
[2]) Ann. d. Chem. 301, 203.

molekulare Menge Brom, gleichfalls mit Eisessig verdünnt, tropfen, so erhält man einen schön krystallisirten, bromhaltigen Körper, der an Unbeständigkeit und damit Reactionsfähigkeit die bisher untersuchten Oxydbromide noch bei weitem übertrifft. Bringt man beispielsweise die Substanz mit kaltem Wasser in Berührung, so wird sie augenblicklich unter Abspaltung von Bromwasserstoff in einen braungelben Körper verwandelt, während die bekannten Bromide in festem Zustand von kaltem Wasser nicht verändert werden. In ähnlicher Weise zersetzt sich der Körper rasch, wenn man ihn an feuchter Luft liegen lässt, während er im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk haltbarer ist. Je nach den Bedingungen entstehen hierbei entweder ausschliesslich alkalilösliche Producte, oder ein Gemisch alkali-löslicher und -unlöslicher Substanzen. Die ersteren lösen sich in Alkali mit rothvioletter Farbe; beim Erwärmen der Lösung verschwindet jedoch die Färbung und auf Zusatz von Säure scheidet sich eine neue Verbindung aus.

Ebenso entstehen sofort alkalilösliche Umwandlungsproducte, wenn man das Bromadditionsproduct in wässrigem Aceton oder Alkoholen löst. Im ersten Augenblick treten bei diesen Reactionen intensive, gelbe bis braunschwarze Färbungen auf, die bei weiterem Zusatz von Wasser oder Alkohol verschwinden, und man kann je nach der Arbeitsweise verschiedene Producte isoliren. Die Endproducte der Einwirkung von wässrigem Aceton und von Methylalkohol auf das Bromderivat sind gut krystallisirende Körper, die sehr hoch schmelzen. Aus den bisherigen Analysen lässt sich ihre empirische Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit ableiten. Auch die Formel des ursprünglichen Bromirungsproductes ist noch zweifelhaft, da Präparate verschiedener Darstellungen schwankende Werthe für den Bromgehalt geliefert haben.

Die Untersuchung dieser Verbindungen, die für die Theorie der aromatischen Oxyde von Interesse sein dürfte, wird fortgesetzt und gleichzeitig auf andere Substitutionsproducte des Stilbens ausgedehnt werden.

Den HHrn. Th. Maas und J. Reichel, die mich bei den mitgetheilten Versuchen unterstützt und die weitere Ausführung dieser Arbeiten übernommen haben, sage ich für ihre eifrige Hülfe meinen besten Dank.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

3. Arthur Lachman: Zur Existenz des Triäthylaminoxyds.

(Eingeg. am 2. Januar; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. R. Wolffenstein.)

Vor Kurzem hat Hantzsch[1]) die Angaben Bewad's[2]) bezüglich der Existenz des Triäthylaminoxyds in Zweifel gezogen. Es gelang ihm zwar, »in sehr geringer Menge« eine wässrige Lösung des Körpers zu erhalten; »zweifelhafter erscheint jedoch die Angabe, dass Triäthylaminoxyd unzersetzt destillire, schon mit Rücksicht auf Wolffenstein's Beobachtung, dass Aethylpiperidinoxyd hierbei in Sauerstoff und die tertiäre Base zerfällt«.

Es ist zu bedauern, dass namhafte Forscher auf Grund unvollendeter Beobachtungen die Angaben weniger gekannter Chemiker bezweifeln; das Gewicht der Autorität wiegt schwer gegen die oft mühsamen Eroberungen der Experimentirkunst. Es gereicht mir daher zur Freude, mittheilen zu können, dass im Wesentlichen die Bewad-schen Angaben richtig sind.

Bei Gelegenheit einer schon vor Jahresfrist[3]) angekündigten Untersuchung habe ich das Verhalten verschiedener Nitro- und Nitroso-Verbindungen gegen Zinkäthyl einer genaueren Prüfung unterzogen. Hier sei nur erwähnt, dass ich aus 24 g Nitroäthan und 43 g Zinkäthyl 3.1 g der Oxybase erhalten habe. Die Substanz ist ein farbloses, in Wasser schwer lösliches, zwischen 152—158° vollkommen unzersetzt siedendes Oel. Zurückgewonnen wurden noch 7 g Nitroäthan, sodass sich die Ausbeute an reinem Triäthylaminoxyd auf 12 pCt. der theoretischen Menge beläuft.

Es zeigt sich also ein sehr bedeutender Unterschied in dem Verhalten des Bewad'schen Körpers und dem erwähnten Aethylpiperidin oxyd Wolffenstein's[4]). Ueber die weiteren, zum Theil sehr interessanten Eigenschaften des Triäthylaminoxyds, sowie über die Einwirkungsproducte des Zinkäthyls auf Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen soll später eingehend berichtet werden. Es sei nur bemerkt, dass die Reactionen sehr verschieden verlaufen: zum Theil entstehen wohlcharakterisirte Additionsproducte, zum Theil wirkt der Sauerstoff oxydirend (so namentlich beim Nitrosobenzol, wo als Hauptproduct Azoxybenzol auftritt).

University of Oregon, Eugene, Oregon.

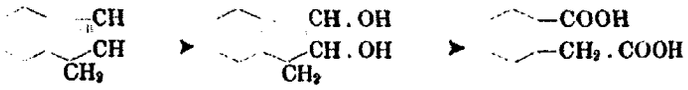
[1]) Diese Berichte 31, 2058. [2]) Diese Berichte 21, 479.
[3]) Amer. chem. Journ. 20, 283. [4]) Diese Berichte 31, 1553.

4. Fr. Heusler und Heinr. Schieffer: Ueber die Darstellung von Homophtalsäure und von β-Hydrindon aus dem Inden des Steinkohlentheers.

(Eingeg. am 2. Januar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Die folgenden Versuche sind das erste Glied einer Versuchsreihe, welche sich die Aufgabe gestellt hatte, die im Schwerbenzol in reichlicher Menge enthaltenen, von Krämer und Spilker[1]) aufgefundenen Substanzen, das Inden und das Cumaron, einem eingehenden Studium zu unterziehen. Da äussere Gründe die weitere Durchführung der Arbeit erschweren und die Studien Liebermann's und seiner Schüler neuerdings die Indengruppe in den Vordergrund des Interesses rücken, so theilen wir unsere Resultate an dieser Stelle mit, obschon dieselben noch nicht so abgerundet sind, wie wir es wünschen möchten.

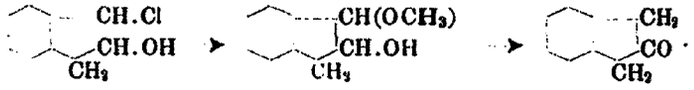
Das nach dem Pikrinsäureverfahren aus dem Steinkohlentheeröl abgeschiedene Cumaron lieferte dem Einen von uns u. A. ein Oxydationsproduct, welches sich bei der Analyse als Hydrindenglykol erwies und aus dem dem Cumaron stets beigemengten Inden entstanden war. Während dieser Körper aus indenhaltigen Theerfractionen in grösserer Menge nicht mit Vortheil dargestellt werden konnte, bietet hingegen die Behandlung dieser Fractionen mit einem Ueberschuss an Permanganat eine bequeme Darstellungsmethode der Homophtalsäure:



Die ursprünglich beabsichtigte Untersuchung der Oxydationsproducte des Cumarons ist noch nicht durchgeführt worden, weil ein Derivat des Indens unser Interesse zunächst in Anspruch nahm. Es ist dies das β-Hydrindon, welches entsteht,

1. wenn man Hydrindenglykol mit verdünnter Schwefelsäure kocht,

2. wenn man das nach Krämer und Spilker dargestellte Hydrinden-Oxybromid oder -Oxychlorid successive mit Natriummethylat und verdünnter Schwefelsäure behandelt:



Es ist bemerkenswerth, dass in beiden Fällen das symmetrische β- und nicht das unsymmetrische α-Hydrindon entsteht.

---

[1]) Diese Berichte 23, 78, 3276.

Das β-Hydrindon ist als Homologes des Acetons ein sehr condensationsfähiger Körper; die Wasserstoffatome beider Methylengruppen lassen sich durch die Isonitrosogruppe ersetzen.

Experimenteller Theil.

1. Darstellung von Homophtalsäure aus Inden.

Zu einer mit Hülfe des — für diesen Zweck sehr empfehlenswerthen — Schulze'schen Rührers hergestellten Emulsion einer indenreichen Steinkohlentheerfraction mit Wasser setzt man 6-procentige Kaliumpermanganatlösung so lange zu, als dieselbe noch entfärbt wird. Bei Anwendung von 60 ccm dieser Fraction dauerte die Operation, bei welcher die Flüssigkeit sich auf 40° erwärmte, 3 Stunden. Zu der über Nacht entfärbten Reactionsmasse wurde unter Umrühren noch etwas Permanganat zugesetzt, sodass im Ganzen 200 g dieses Reagens verbraucht wurden, der Ueberschuss durch Einrühren von Alkohol zersetzt und sodann von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt. Um den letzteren auswaschen zu können, wurden demselben zunächst durch Destillation mit Dampf die anhaftenden Kohlenwasserstoffe entzogen. Die vereinigten Filtrate werden eingedampft, zur Entfernung etwa noch vorhandenen Hydrindenglykols mit Chloroform ausgeschüttelt und sodann mit verdünnter Schwefelsäure schwach mineralsauer gemacht. Man schüttelt nunmehr zur Entfernung färbender und riechender Substanzen mit Benzol aus, in welchem die Homophtalsäure fast unlöslich ist. Sodann entzieht man der wässrigen Lösung die in Wasser sehr leicht lösliche Homophtalsäure durch mehrstündige Extraction mit Aether in einem continuirlich arbeitenden Extractionsapparat.

Die beim Verdampfen des Aethers hinterbleibende rohe Homophtalsäure (exsiccatortrocken 16.5 g) wird aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt (10.5 g) und schmilzt unter Wasserabspaltung bei 175°. Ein aus Benzol umkrystallisirtes Präparat diente zur Analyse:

$C_9H_8O_4$. Ber. C 60.00, H 4.44.
Gef. » 59.85, » 4.51.

Das Verfahren von Graebe und Trümpy[1]), welche die durch Oxydation von Naphtalin mit Permanganat entstehende Phtalonsäure mit Jodwasserstoffsäure zu Homophtalsäure reduciren, wurde publicirt, während wir mit der Ausarbeitung unseres Verfahrens beschäftigt waren. Wir haben beide Verfahren nicht verglichen, glauben aber, dass die Darstellung der Homophtalsäure aus Inden nicht nur einfacher, sondern auch billiger ist. Die oben gegebenen Daten

[1]) Diese Berichte 31, 375.

lassen erkennen, dass die Ausbeute an Homophtalsäure eine recht gute ist. Denn die angewandte Theerfraction enthielt rund 40 pCt. ungesättigte Substanzen[1]), welche sich aus Inden, Cumaron und den Homologen des Thiophens zusammensetzen. Wir bemerken noch, dass wir diese indenreichen Theerfractionen von der Actiengesellschaft für Theer- und Erdöl-Industrie in Berlin bezogen haben, welche dieselben als Ausgangsmaterial bei der Darstellung von Inden benutzt.

Wenn man indenreiche Theerfractionen unter Kühlung mit Eis mit verdünnter Permanganatlösung oxydirt und das abfiltrirte und eingedampfte Reactionsproduct mit Chloroform extrahirt, so erhält man nach dem Verdampfen des Chloroforms einen anfangs dickflüssigen, allmählich erstarrenden Rückstand. Die Substanz krystallisirt aus Benzol in bei 98—99° schmelzenden Nadeln und ist identisch mit dem von Spilker[2]) aus dem Hydrindenoxyamin dargestellten Hydrindenglykol. Die Ausbeute war indess auch bei Anwendung des Schulze'schen Rührers recht unbefriedigend.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 72.00, H 6.66.
Gef. » 71.22, » 6.50.

Darstellung von β-Hydrindon.

Wenn man Hydrindenglykol mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so trübt sich nach kurzer Zeit die anfangs klare Lösung unter Abscheidung von β-Hydrindon. Da das Hydrindenglykol ein in grösserer Menge auch nach dem Spilker'schen Verfahren nur ziemlich umständlich darstellbarer Körper ist, so haben wir versucht, das β-Hydrindon direct aus Hydrinden-Oxybromid bezw. -Oxychlorid zu erhalten. Diese Körper tauschen bei der Behandlung mit Natriummethylat das Halogen gegen den Methoxylrest aus. Wir fanden es bequemer, das indenhaltige Theeröl zu chloriren und durch Kochen des Reactionsproducts mit Wasser[3]) das Hydrindenoxychlorid darzustellen. Wenn man das aus Benzol umkrystallisirte, bei 128—129° schmelzende Chloroxyhydrinden (60 g) mit einer Auflösung von Natrium (8.5 g) in Methylalkohol (150 ccm) eine viertel Stunde kocht und den Methylalkohol im Dampfstrom abtreibt, so hinterbleibt im Kolben eine braun gefärbte Flüssigkeit, welche, mit Wasser gewaschen,

[1]) Durch Behandlung mit Aluminiumchlorid nach dem Verfahren von Heusler (Zeitschr. für angew. Chem. 1896, 319) bestimmt.

[2]) Diese Berichte 26, 1538. Die Angabe Spilker's, dass das Hydrindenglykol »bei etwa 120° schmilzt«, dürfte auf einem Versehen beruhen.

[3]) Spilker, diese Berichte 26, 1541. Näheres über die bei diesem Anlass gesammelten Erfahrungen siehe bei Schieffer, Beiträge zur Kenntniss des Indens und des β-Hydrindons. Bonn 1898.

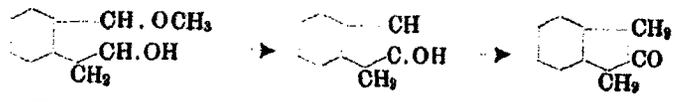
sich langsam unter dem Wasser absetzt. Das mit Kaliumcarbonat getrocknete Oel wurde im Vacuum rectificirt und hat die Zusammensetzung eines Monomethyläthers des Hydrindenglykols, $C_9H_6(OH)(OCH_3)$:

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.17, H 7.31.
Gef. » 73.22, 73.21, » 7.37, 7.33.

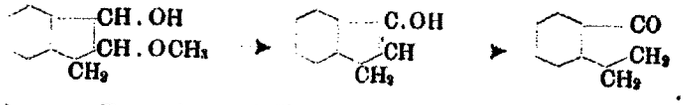
Die zähflüssige Substanz hat das spec. Gewicht 1.12 bei 20° und siedet unter einem Druck von 13.5 mm bei 150—151°.

Da diese Verbindung mit Säuren β-Hydrindon liefert, so sind wir der Ansicht, dass ihr die Constitutionsformel I

I.



II.



zukommt. Denn eine nach II zusammengesetzte Verbindung müsste α-Hydrindon liefern, falls nicht eine Umlagerung des α-Oxyindens in β-Hydrindon angenommen werden soll.

Die der Methoxylverbindung entsprechende Aethoxylverbindung, welche im Vacuum nicht ganz unzersetzt überging, haben wir in reinem Zustand nicht in der Hand gehabt.

Kocht man den Monomethyläther des Hydrindenglykols (10 g) eine halbe Stunde mit einem Gemisch von Schwefelsäure (25 g) und Wasser (75 g) und destillirt dann mit Wasserdampf, so geht β-Hydrindon (6.5 g) über, während ein Condensationsproduct dieses Ketons (s. u.) zurückbleibt.

Die Isolirung des Monomethyläthers in reinem Zustand ist natürlich nicht nöthig, man kann direct das nach obigem Verfahren erhaltene Reactionsproduct nach dem Abblasen des Methylalkohols mit verdünnter Schwefelsäure ansäuern, eine halbe Stunde kochen und mit Wasserdampf destilliren, um in gleich guter Ausbeute (81 pCt. der Theorie) β-Hydrindon zu gewinnen. Dabei ist es zweckmässig, in kleinen Parthieen zu arbeiten, um die Bildung des Condensationsproducts nach Möglichkeit zu vermeiden.

Das als weisse Krystallmasse übergehende β-Hydrindon schmolz, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 58° und lieferte ein bei 152° schmelzendes Oxim. Diese Zahlen stimmen mit den von Schad[1]) beobachteten überein, während Benedict und Wislicenus[2]) um 3°

[1]) Diese Berichte 26, 222. [2]) Ann. d. Chem. 275, 352.

höhere Schmelzpunkte, offenbar in Folge einer Thermometerdifferenz, angeben. Die Analysen des β-Hydrindons ergaben:

C_9H_8O. Ber. C 81.82, H 6.06.
Gef. » 81.75, 81.80, 81.76, 81.81, » 6.14, 6.04, 6.08, 6.03.

Den Angaben der genannten Autoren über die Eigenschaften der Verbindung möchten wir hinzufügen, dass dieselbe, auch in grösseren Mengen rein dargestellt, sich beim Aufbewahren an der Luft zersetzt. Ein in der Wasserstoffatmosphäre eingeschmolzenes Präparat hat sich bisher gehalten. Auch unter Wasser bleibt die Substanz weiss und anscheinend unzersetzt. Wir haben daher das Keton immer nur in kleineren Mengen dargestellt und diese bis zur Verwendung unter Wasser aufgehoben.

Anhydro-bis-β-Hydrindon.

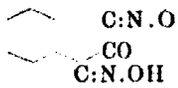
Kocht man β-Hydrindon mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt allmählich Condensation ein. Zur Darstellung dieses Condensationsproductes benutzt man aber zweckmässiger verdünnte Natronlauge als condensirendes Agens. Man löst z. B. 3.5 g β-Hydrindon in 20 ccm Methylalkohol, verdünnt mit 300 ccm Wasser und setzt 10 ccm 10-proc. Natronlauge unter Umrühren zu. Nach 2 Tagen säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, filtrirt und krystallisirt aus siedendem Alkohol um. Der Schmelzpunkt liegt am 170°. Zur Analyse diente ein mittels Schwefelsäure und ein mittels Natronlauge dargestelltes Präparat:

$C_{18}H_{14}O$. Ber. C 87.80, H 5.69.
Gef. » 87.53, 87.51, » 5.78, 5.88.

Das Anhydro-bis-β-Hydrindon ist in Aether anscheinend unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, aus welchem Lösungsmittel es in grossen Krystallen erhalten werden kann.

Diisonitroso-β-Hydrindon.

Während das α-Hydrindon mit salpetriger Säure[1]) ein Monoxim des Diketohydrindens liefert, entsteht unter den gleichen Bedingungen aus dem β-Hydrindon ein Dioxim des Triketohydrindens:



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 4.5 g β-Hydrindon (1 Mol.) in 15 ccm Alkohol gelöst und kalt mit 10 g Amylnitrit (2 Mol.) versetzt. Nach Zusatz von 1 ccm 30-proc. Salzsäure stieg

[1]) Kipping, Journ. of the Chem. Soc. 1894, 1, 480; Gabriel und Stelzner, diese Berichte 29, 2603.

die Temperatur langsam auf 40°. Es wurde dann noch vorsichtig erwärmt, sodass die Temperatur nicht über 65° stieg. Das ausgeschiedene, gelblich-weisse, krümlige Pulver wurde nach 2 Tagen abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen. Ausbeute 4.5 g. Das bei 233° unter Zersetzung schmelzende Dioxim lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

$C_9H_9N_2O_3$. Ber. C 56.81, H 3.16, N 14.74.
Gef. » 56.97, » 3.24, » 14.80.

Die Verbindung ist in Wasser und Benzol unlöslich, in Aethyl- und Methyl-Alkohol schwer löslich. Von Natronlauge wird sie mit gelbrother Farbe gelöst und aus der Lösung durch Säuren, selbst Kohlensäure, wieder gefällt.

Bz-4-Nitro-β-Hydrindon.

Das β-Hydrindon bildet ein Nitroderivat, welches wir etwas eingehender untersucht haben, weil wir fanden, dass dasselbe sich mit intensiv purpurrother Farbe in Natronlauge löst. Da bei der Einwirkung von Salpetersäure leicht eine Oxydation zu Nitrophtalsäure erfolgt, theilen wir die Bedingungen mit, unter welchen wir das Nitro-β-Hydrindon in quantitativer Ausbeute erhielten:

1 g β-Hydrindon wird in kleinen Portionen in 15 ccm zuvor im Kältegemisch gut gekühlter, rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) innerhalb 2 Minuten langsam eingetragen. Der durch Ausgiessen in 200 ccm Eiswasser abgeschiedene Nitrokörper wird sofort abgesaugt und auf Thon abgepresst. Das Nitro-β-Hydrindon krystallisirt aus Alkohol in braunen, goldglänzenden, bei 141—141.5° schmelzenden Nadeln, ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht und in Wasser nur wenig löslich.

$C_9H_7O_3N$. Ber. C 61.02, H 4.00, N 8.00.
Gef. » 60.90, » 4.04, » 8.30.

Charakteristisch ist die schöne, dunkelrothe Färbung einer alkalischen Lösung des Nitro-β-Hydrindons, aus welcher Säuren die Nitroverbindung wieder ausfällen. Beim längeren Stehen der alkalischen Lösung geht die Farbe in schmutzigroth über, wahrscheinlich in Folge von Condensation zu einem Nitroderivat des oben beschriebenen Anhydro-bis-β-Hydrindons.

Lässt man das Nitro-β-Hydrindon einen Tag mit verdünnter Salpetersäure stehen, so erfolgt unter Kohlensäureentwickelung Oxydation, deren Product, durch Abdampfen der Reactionsmasse isolirt, die 1.2.4-Nitrophtalsäure ist, welche durch die Darstellung des bei 34—35° schmelzenden Diäthylesters nach der Methode von Miller[1]) charakterisirt wurde. Da dieser Versuch die Frage, ob die

[1]) Ann. d. Chem. 208, 224.

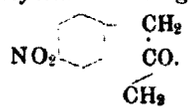
Nitrogruppe im Penten- oder im Benzol-Ring steht, nicht mit Sicherheit entscheidet, so wurde das Nitro-β-Hydrindon mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt. Die in üblicher Weise isolirte Säure wurde in den Diäthylester verwandelt, welcher bei 57° schmolz. Die daraus regenerirte Säure, welche, aus Wasser mehrfach umkrystallisirt, bei 184.5° schmolz, hat die Zusammensetzung einer 1.2.4-Nitrohomophtalsäure, $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}COOH\\CH_2.COOH\end{cases}$.

$C_9H_7O_6N$. Ber. C 48.00, H 3.11.
Gef. » 47.87, » 3.14.

Oxydirt man diese Säure mit 40-procentiger Salpetersäure, so entsteht 1.2.4-Nitrophtalsäure, deren Diäthylester bei 32—34° schmolz und bei der Analyse die folgenden Werthe ergab:

$C_{12}H_{13}NO_6$. Ber. C 53.93, H 4.87.
Gef. » 54.0, » 4.95.

Wenn im Nitro-β-Hydrindon die Nitrogruppe im Pentenring stünde, so hätte die Oxydation mit Chromsäure an demjenigen Kohlenstoffatom einsetzen müssen, welches die Nitrogruppe trägt, und zu Homophtalsäure führen müssen. Der Umstand, dass Nitrohomophtalsäure und aus dieser 1.2.4-Nitrophtalsäure entsteht, beweist somit, dass Bz-4-Nitro-β-Hydrindon vorliegt:



Die Methylengruppen des β-Hydrindons haben durch den Eintritt der Nitrogruppen saure Function angenommen.

Zum Schluss wollen wir noch bemerken, dass wir uns vergeblich bemüht haben, eine von Kipping[1]) beim α-Hydrindon ausgeführte Reaction auf das β-Hydrindon zu übertragen. Die Beckmann'sche Umlagerung gestattet nach Kipping, das α-Hydrindonoxim im Hydrocarbostyril überzuführen. Ein analoger Uebergang vom Inden über das β-Hydrindonoxim zu einem Ketotetrahydroisochinolin scheiterte daran, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Hydrindonoxim Verharzung und Rückbildung von Hydroxylamin erfolgte. Ob andere Agentien die Umlagerung durchzuführen erlauben, lassen wir dahingestellt. Ein Uebergang vom Inden zum Isochinolin ist indess durch die Darstellung von Homophtalsäure aus Inden ermöglicht, aus welcher Säure Gabriel und seine Schüler Isochinolin dargestellt haben.

Abgeschlossen Bonn, Juni 1898.

[1]) a. a. O.

5. H. L. Wheeler und T. B. Johnson: Ueber Phenyl-*p*-Tolylformamidin und die Umlagerung von Imidoäthern.

(Eingegangen am 2. December.)

Im vorigen Jahre beschrieb R. Walther[1]) die Darstellung von Methenylphenyl-*p*-tolylamidin nach vier Methoden. Jede Methode giebt nach ihm ein besonderes Amidin, und diese Amidine werden als isomer bezeichnet.

Obwohl theoretisch vier Amidine denkbar erscheinen, wenn man auch die Stereoisomerie-Möglichkeiten der Gruppirung $R.N{:}CR^1.R^2$ in Betracht zieht, so muss doch die Darstellung derselben nach den von Walther beschriebenen Methoden überraschend wirken, in Anbetracht der sorgfältigen, von v. Pechmann[2]) und Marckwald[3]) ausgeführten Untersuchungen über Amidine und deren Tautomerie.

Die Aufmerksamkeit des Einen von uns wurde auf die sogenannte Tautomerie der Amidine schon während der gemeinsam mit Hrn. W. J. Comstock[4]) ausgeführten und bis zum Jahre 1891 zurückreichenden Untersuchungen über Isoanilide gelenkt. Zu jener Zeit stellten Comstock und Wheeler Phenyl-*m*-nitrophenylformamidin aus Phenylformimidomethyläther und *m*-Nitranilin und ebenso aus *m*-Nitrophenylformimidomethyläther und Anilin dar und fanden, dass die erhaltenen Producte identisch waren. Bei dieser Darstellung der Amidine aus Imidoäthern schien, da sie bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, die Möglichkeit einer molekularen Umlagerung auf ein Minimum beschränkt zu sein. Bei der Beschreibung des Phenyl-*m*-Nitrophenylformamidins war nur eine Darstellungsmethode angegeben, in der Absicht, das genauere Studium des Gegenstandes in späterer Zeit auszuführen. Gerade als wir die Untersuchung wieder aufnahmen, erschien die erste Arbeit von v. Pechmann und dann diejenige von Marckwald, worauf wir die weitere Beschäftigung mit diesem Gegenstande aufgaben.

Die Entstehung ein und desselben Amidins, einmal aus Phenylformimidomethyläther und *m*-Nitranilin, das andere Mal aus *m*-Nitrophenylformimidomethyläther und Anilin, kann leicht durch die Bildung eines intermediären Additionsproductes erklärt werden:

$$\begin{array}{l} HC{:}(N.C_6H_5).OCH_3 + C_6H_4(NO_2).NH_2 \\ HC{:}(N.C_6H_4.NO_2).OCH_3 + C_6H_5.NH_2 \end{array} \rightarrow HC \begin{array}{l} NH.C_6H_5 \\ OCH_3 \\ NH.C_6H_4.NO_2. \end{array}$$

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 55, 41.
[2]) Diese Berichte 27, 1699; 28, 869, 2363; 30, 1779, 1783.
[3]) Ann. d. Chem. 286, 348
[4]) Am. chem. Journ. 13, 517.

Die Vermuthung, dass das sogenannte tautomere Verhalten von Verbindungen in allen Fällen durch die Annahme additioneller Reactionen erklärt werden könne, wie es von Nef[1]) in seinen Untersuchungen über den zweiwerthigen Kohlenstoff und von Wheeler[2]) bei Gelegenheit der Untersuchungen über Verbindungen mit der Gruppe $RC:NR^1$ geschehen ist, liessen den Verfassern das Studium der Amidine besonders interessant erscheinen.

Nach der Publication der ersten Walther'schen Arbeit wurden seine Versuche wiederholt; und als gefunden wurde, dass seine Schlüsse sich auf Experimente stützten, welche mit unreinen Substanzen ausgeführt waren, wurden die Ergebnisse in einer Abhandlung: »On the nonexistence of four Methenylphenyl-*p*-tolylamidines«[3]) veröffentlicht.

Kürzlich ist nun eine neue Mittheilung von Zwingenberger und Walther[4]) erschienen, in welcher wiederum dieselben Körper erwähnt werden und unter Anderem eine Beschreibung einiger Salze ihrer vermeintlichen, vier, isomeren Amidine gegeben wird. Dies veranlasste uns zu einem eingehenderen Studium der Walther'schen Methoden und Verbindungen. Die von uns erhaltenen Resultate stehen in völligem Einklang mit den früheren Ergebnissen des Einen von uns (Wheeler).

So haben wir gefunden, dass Walther's sogenannte Phenyl-*p*-tolylformamidine vom Schmp. 132°, resp. 120°, 102° und 98° ohne Ausnahme Gemische sind.

Reines Phenyl-*p*-tolylformamidin, welches wir nach den beiden erwähnten Methoden aus Imidoäthern dargestellt haben, stimmt in seinen Eigenschaften mit keinem der Walther'schen Körper überein. Wir werden zeigen, dass nur ein gemischtes Amidin bei den Walther'schen Reactionen entsteht, und dass dieses mit unserem reinen Phenyl-*p*-tolylformamidin vom Schmp. 86° identisch ist.

Experimenteller Theil.

Phenyl-*p*-Tolylformamidin.

a) Aus Phenylformimidoäthyläther[5]), $HC\begin{smallmatrix}N.C_6H_5\\O.C_2H_5\end{smallmatrix}$, und *p*-Toluidin. 3.65 g frisch bereiteter und destillirter Imidoäther, vom Sdp. 213—217° unter gewöhnlichem Drucke, wurden mit 2.6 g *p*-Toluidin, welches in wenigen ccm Aether gelöst war, gemischt und

[1]) Ann. d. Chem. **270**, 268—335; **280**, 291—342; **287**, 265—359; **298**, 202.

[2]) Am. chem. Journ. **18**, 381; **19**, 129, 217; **20**, 64, 481.

[3]) Am. chem. Journ. **19**, 367.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. **57**, 209.

[5]) Comstock, Am. chem. Journ. **12**, 493.

die klare, gut verschlossene Lösung zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur wurde eine Masse feiner Nadeln erhalten. Sie wurde dreimal aus Petroläther umkrystallisirt und so in langen, farblosen Nadeln erhalten, welche scharf und constant bei 86° schmolzen. Die Resultate der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung sind unten gegeben.

b) Aus *p*-Tolylformimidoäthyläther, $HC\begin{matrix}N.C_6H_4.CH_3\\O.C_2H_5\end{matrix}$, und Anilin. Dieser Imidoäther, welcher durch Behandeln der in Aether suspendirten Silberverbindung des Ameisensäure-*p*-Toluidids mit Aethyljodid dargestellt war, wurde als ein bei 239—240° siedendes Oel erhalten. Die Stickstoffbestimmung in dem bisher unbekannten Körper ergab:

0.3302 g Sbst.: 24.3 ccm N (19°, 767 mm).

$C_{10}H_{13}NO$. Ber. N 8.58. Gef. N 8.56.

Als molekulare Mengen von dieser Verbindung und von Anilin in Aether vermischt wurden, wurde nach längerem Stehen ein Product erhalten, welches in seinem Aussehen mit dem oben beschriebenen übereinstimmte, nur zeigte es nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther einen etwas niedrigeren, aber constanten Schmelzpunkt von 85°. Es wurde jedoch beobachtet, dass die Substanz, wenn man sie aus absolutem Alkohol statt aus Petroläther umkrystallisirte, leicht wieder mit dem Schmp. 86° zu erhalten war.

Phenyl-*p*-tolylformamidin, nach diesen beiden Methoden dargestellt, ist in seinem Aussehen und seinen Eigenschaften identisch. Es ist unlöslich in Wasser, schwierig löslich in kaltem Petroläther und Ligroïn, leicht in warmem, sehr leicht löslich in Alkohol. Aus seinen Lösungen scheidet es sich in langen, dünnen, farblosen Nadeln ab.

0.3673 g Sbst.: 1.0751 g CO_2, 0.2217 g H_2O.
0.2059 g Sbst.: 23.2 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. C 80.0, H 6.6, N 13.3.
Gef. » 79.8, » 6.6, » 13.1.

Resultate der Nachprüfung der Producte von Zwingenberger und Walther. Bei 132° schmelzendes Product. Dasselbe wurde durch Erwärmen von Di-*p*-tolylformamidin, mit Anilin-Chlorhydrat in alkoholischer Lösung dargestellt. Der Eine von uns krystallisirte dieses Product wiederholt aus Petroläther um und fand, dass es bei 140° schmelzendes Di-*p*-tolylformamidin gab.

Wir ermittelten dann ferner, dass durch einmaliges Umkrystallisiren einer Mischung von 3 Theilen Di-*p*-tolylformamidin (Schmp. 140°) und einem Theil von Walther's Phenyl-*p*-tolylformamidin (Schmp. 98—101°) aus Petroläther das sogenannte Phenyl-*p*-tolylformamidin vom Schmp. 132° erhalten werden kann. Das so erhaltene Gemisch stimmte in Krystallform, Löslichkeit und thatsächlich in jeder Hinsicht mit Walther's Product überein. Es schmolz bei 131—133°. Der Platinchlorid-Niederschlag schmolz bei 216°. (Z. u. W. geben 127° an, wohl irrthümlich anstatt 217°, da der von uns aus ihrem Material dargestellte Niederschlag bei ungefähr 216° schmolz.) Das Pikrat schmolz bei 209° (Z. u. W. gleichfalls 209°).

Bei 120° schmelzendes Product. Dieses wurde durch Zusammenschmelzen von Diphenylformamidin mit *p*-Toluidin erhalten.

Als der Eine von uns die Schmelze umkrystallisirte, ergab sich, dass das Product lediglich unreines, unangegriffenes Diphenylamidin war. Wir fanden dann, dass beim Vermischen von 8 Theilen Diphenylformamidin (Schmp. 135°) mit 5.5 Theilen von Walther's Phenyl-*p*-tolylformamidin (Schmp. 98—101°) und nach einmaligem Umkrystallisiren der Mischung aus Petroläther ein Product erhalten werden kann, welches in jeder Hinsicht mit dem sogenannten Phenyl-*p*-tolylformamidin vom Schmp. 120° identisch ist. Es schmolz bei 119—124°. Der Platinchlorid-Niederschlag schmolz bei 213° (nach Z. und W. bei 213°), das Pikrat bei 177—178° (nach Z. und W. bei 178°). Krystallform und Aussehen des Gemisches und seiner Salze waren vollständig identisch mit den nach Walther's Vorschrift hergestellten Producten.

Bei 102° schmelzendes Product. Es ist angegeben, dass beim Hinzufügen einer Mischung von Formanilid und *p*-Toluidin zu einem Ueberschuss von Phosphortrichlorid ein Phenyl-*p*-tolylformamidin vom obigen Schmelzpunkt gebildet wird. Unsere Versuche zeigen, dass dieses Product nach dem Umkrystallisiren innerhalb der Grenzen 80—136°, gewöhnlich zwischen 98—105°, schmilzt. Bei einem unserer Versuche zur Darstellung dieses Productes erhielten wir Di-*p*-tolylformamidin. Wir fanden, dass jenes unscharf schmelzende Product entsteht, wenn *p*-Tolylformimidomethyläther, welcher Di-*p*-tolylformamidin enthält, mit Anilin gemischt wird. Vereinigt man Di-*p*-tolylformamidin vom Schmp. 140° mit reinem Phenyl-*p*-tolylformamidin vom Schmp. 86° und krystallisirt die Mischung aus Petroläther um, so erhält man ein Product, welches ungefähr, aber nicht scharf, bei 102° schmilzt.

Die Versuche zeigen, wie unzweckmässig diese Methode zur Aufklärung so delicater Fälle von Isomerie ist.

Die Thatsache, dass Walther's Product vom Schmp. 102° Di-*p*-tolylformamidin enthält, bedarf einer Erklärung. Die Entstehung desselben kann durch folgende Gleichungen erklärt werden:

$$HCO.NH.C_6H_5 + H_2N.C_6H_4.CH_3 - H_2O = \underset{\text{Phenyl-}p\text{-tolylformamidin,}}{C_{14}H_{14}N_2},$$

$$C_{14}H_{14}N_2 + H_2N.C_6H_4.CH_3 = \underset{\text{Di-}p\text{-tolylamidin.}}{C_{15}H_{16}N_2} + C_6H_5.NH_2.$$

D. h. zunächst entsteht aus einem Theil der Ausgangsmaterialien das gemischte Amidin, und dieses reagirt dann weiter (bei der überaus heftigen Reaction) mit freiem *p*-Toluidin unter Bildung von Di-*p*-tolylformamidin.

Als Nebenreaction wird ein Theil des Formanilids durch die auftretende Salzsäure in Diphenylformamidin übergeführt, wie es von Wallach[1]) angegeben ist:

$$2\,CHO.NH.C_6H_5 = C_{13}H_{12}N_2 + CH_2O_2.$$

Demnach, obgleich das bei 102° schmelzende Product hauptsächlich aus Di-*p*-tolylformamidin und Phenyl-*p*-tolylformamidin entsteht, enthält es wahrscheinlich auch Diphenylformamidin.

Bei 98° schmelzendes Product. Dasselbe wurde durch Vermischen von Form-*p*-toluidid und Anilin mit einem Ueberschuss von Phosphortrichlorid dargestellt.

Wir haben nach dieser Methode Producte erhalten, welche, aus Petroläther umkrystallisirt, zwischen 80—136°, gewöhnlich zwischen 97—104° schmolzen Dieses sogenannte Phenyl-*p*-tolylformamidin besteht hauptsächlich aus Diphenylamidin und Phenyl-*p*-tolylamidin mit etwas Di-*p*-tolylamidin.

$$HCO.NH.C_6H_4.CH_3 + C_6H_5.NH_2 - H_2O = \underset{\text{Phenyl-}p\text{-tolylamidin,}}{C_{14}H_{14}N_2},$$

$$C_{14}H_{14}N_2 + C_6H_5.NH_2 = \underset{\text{Diphenylamidin,}}{C_{13}H_{12}N_2} + CH_3.C_6H_4.NH_2,$$

$$2\,HCO.NH.C_6H_4.CH_3 = \underset{\text{Di-}p\text{-tolylamidin.}}{C_{15}H_{16}N_2} + CH_2O_2.$$

Da die bei 102° und 98° schmelzenden Producte dasselbe Gemisch der Amidine, nur in verschiedenen Mengenverhältnissen, enthalten, so ist die Angabe, dass der bei 98° schmelzende Körper durch Umkrystalliren in den bei 102° schmelzenden übergeht, leicht verständlich.

Dass die Structur gemischter Amidine nicht aus der Darstellungsmethode gefolgert werden kann, ist schon in einigen Fällen gezeigt

[1]) Diese Berichte 15, 208.

worden. Hierfür spricht auch die Entstehung ein und desselben Phenyl-*p*-tolylamidins nach unseren beiden Imidoäther-Methoden. Walther behauptet dagegen, dass aus Formanilid, *p*-Toluidin und Phosphortrichlorid folgendes Amidin entstehen müsse:

$$C_6H_5 . NH . CH : N . C_6H_4 . CH_3,$$

nach der Gleichung:

$$HC\begin{cases} NH . C_6H_5 \\ O\,H_2N . C_6H_4 . CH_3 \end{cases} \rightarrow HC\begin{cases} NH . C_6H_5 \\ N . C_6H_4 . CH_3 \end{cases}.$$

Dass die Reaction nicht in dieser Weise vor sich geht, ist auch durch die Thatsache bewiesen, dass Formanilid, Methylanilin und Phosphortrichlorid eine ausgezeichnete Ausbeute an Methyldiphenylformamidin geben:

$$HC\begin{cases} NH . C_6H_5 \\ O \end{cases} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > N . C_6H_5 \rightarrow HC\begin{cases} N . C_6H_5 \\ N < \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{cases}.$$

Die Reaction geht in diesem Falle glatter vor sich, als bei Anwendung primärer Amine. Das war zu erwarten nach dem, was wir über die Reactionen mit Phosphortrichlorid gesagt haben[1]).

Schlussfolgerungen.

Aus unseren Untersuchungen über die vorliegende Frage ergiebt sich unzweifelhaft Folgendes:

Es ist bis jetzt nur ein Phenyl-*p*-tolylformamidin bekannt.

Dasselbe schmilzt in reinem Zustande bei 86°.

Dieses Amidin ist das einzige gemischte Amidin, welches bei allen vier Versuchen von Zwingenberger und Walther entsteht, aber die Feststellung seiner Anwesenheit wird dadurch erschwert, dass ihm andere Amidine beigemengt sind. Diese Amidine sind Diphenylamidin und Di-*p*-tolylamidin.

Das vermeintliche Phenyl-*p*-tolylamidin vom Schmp. 132° ist lediglich unreines Di-*p*-tolylamidin, das vom Schmp. 120° ist unreines Diphenylamidin, während jene bei 102° und 98° schmelzenden Producte Gemische von Phenyl-*p*-tolylamidin, Diphenylamidin und Di-*p*-tolylamidin, in wechselnden Mengenverhältnissen, sind.

Die Structur gemischter Amidine kann nicht aus ihren Darstellungsmethoden abgeleitet werden, da die Substanzen in tautomeren Formen reagiren; mit anderen Worten, die Amidine entstehen durch Additionsprocesse, sicherlich nicht durch Substitutionsprocesse.

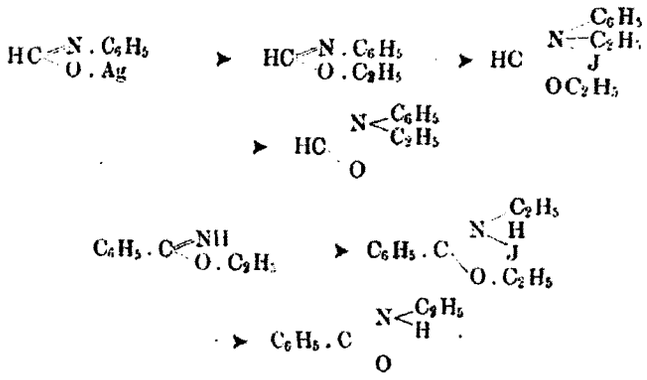
Notiz über die Umlagerung von Imidoäthern.

In der Absicht, den Phenylformimidoäthyläther darzustellen, erhitzten wir das Silbersalz des Formanilids mit einem Ueberschuss von Aethyljodid während 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100°.

[1]) Am. chem. Journ. 20.

Es wurde ein Oel erhalten, welches nicht eine Spur des erwarteten Phenylimidoäthyläthers enthielt, sondern fast ganz aus *N*-Aethylformanilid bestand, von welchem wir zur Identificirung das salzsaure Salz und die Nitrosoverbindung des Aethylanilins darstellten.

In ähnlicher Weise wurde, als Pinner's Benzimidoäthyläther während 8 Stunden mit Aethyljodid auf 100° erhitzt wurde, nicht eine Spur unveränderten Imidoäthers wieder erhalten, sondern vielmehr als Hauptproduct Aethylbenzamid. Dies wurde durch Analyse und Vergleich mit einem nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellten Aethylbenzamid identificirt. Beide Körper waren identisch. Diese Reactionen können in folgender Weise erklärt werden:



Da aus den Arbeiten von Tafel und Enoch[1]), ferner von Comstock[2]) bekannt ist, dass Silbersalze von Amiden beim Erhitzen mit Alkylhaloïden in ätherischer Lösung Imidoäther geben, so war die obige Reaction einigermaassen überraschend. Jedenfalls wandeln sich die Zwischenproducte der Reaction, d. h. bei Anwendung der Silbersalze die Imidoäther, bei 100° in Gegenwart von Aethyljodid in die entsprechenden, am Stickstoff substituirten Derivate um.

Wir beschäftigen uns gegenwärtig damit, das Studium dieser Reaction auch auf andere Imidoäther zu übertragen. Die Resultate sollen ausführlich in dem American chemical Journal veröffentlicht werden. Die vorliegende Notiz veröffentlichen wir, um dieses Arbeitsgebiet für unser Laboratorium zu reserviren.

Sheffield, Laboratory of Yale University, New-Haven, Conn., U. S. A.

[1]) Diese Berichte 23, 103, 1550. [2]) Diese Berichte 23, 2274, Ref. 659.

6. A. Ladenburg: Ueber die Einwirkung von Aethylenjodür auf Pyridin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Wolffenstein.]

(Eingegangen am 31. December.)

Vor etwa 15 Jahren habe ich eine Methode zur Einführung von Alkylen in das Pyridin, Chinolin und deren Homologen beschrieben[1]), die ich seitdem vielfach verwerthet habe und die u. A. auch zur Synthese des Coniins geführt hat.

Damals gelang aber nur die Einführung einwerthiger Alkyle. Jetzt erst habe ich die Reactionen auf 2-werthige Alkylene zu erweitern gesucht, stiess aber dabei auf Schwierigkeiten, da selbst bei 300° und bei 320° Aethylenjodür auf Pyridin nicht einwirkte oder wenigstens keine kohlenstoffreichere Basen erzeugte.

Als aber feuchtes, d. h. noch alkoholhaltiges Aethylenjodür zur Einwirkung benutzt wurde, entstanden höher siedende Basen, und es wurde daher diese Reaction näher verfolgt.

Etwa 180 Röhren, von denen jede 5.5 g Pyridin, 16 g Dijodäthan-1.2 und etwa 2 g absoluten Alkohol enthielten, wurden auf 310° bis 320° 10 Stunden lang erhitzt. Die Röhren zeigten nach dem Erkalten einen starken Druck, und der Inhalt war in eine dunkelviolette, zähe Masse übergegangen, dieselbe wurde aus den Röhren herausgespült und mit Wasserdampf destillirt, wobei ein aromatisch riechender Kohlenwasserstoff abdestillirte. Dann wurde die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt, wonach bei abermaliger Destillation mit Wasserdampf ein Basengemenge überging, das durch Kali abgeschieden und über Kali in der Wärme getrocknet wurde.

Bei der fractionirten Destillation, die etwa fünfmal wiederholt wurde, schied sich das Gemenge in drei grössere Antheile:

I. von 115—120° siedend (Pyridin) (etwa 250 g).
II. von 150—164° » (67 g).
III. von 164—180° » (41 g).

Fraction 150—164°.

Dieselbe wurde in der zur Neutralisation nöthigen Menge Salzsäure gelöst, und dann mit einer heissen, wässrigen Lösung der 6—7-fachen Menge Sublimat versetzt, wobei sich in reichlicher Menge ein Quecksilberdoppelsalz abschied, das aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 106—109°, änderte sich aber bei weiterem Umkrystallisiren sehr wesentlich, sodass davon abgesehen wurde, das Quecksilbersalz rein zu erhalten. Dasselbe wurde vielmehr durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das wieder-

[1]) Diese Berichte 16, 1410 etc.

gewonnene Chlorhydrat in Golddoppelsalz verwandelt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurden schöne Nadeln erhalten, die bei 104° zusammensinterten, bei 109—112° schmolzen und bei weiterer Krystallisation ihren Schmelzpunkt nur unerheblich änderten.

Bei der Analyse lieferte das Salz Zahlen, die zur Formel $C_7H_9N.HCl.AuCl_3$ stimmen.

Ber. C 18.84, H 2.24.
Gef. » 19.03, » 2.46.

Dieses Salz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und aus dem entstandenen Chlorhydrat die Base in gewöhnlicher Weise abgeschieden, die dann über Kali in der Wärme getrocknet wurde. Beim Fractioniren ging fast die ganze Menge der Base bei 148—153° über, bei abermaliger Destillation sott dieselbe fast constant bei 150.5—152°.

Bei der Analyse lieferte diese Fraction Zahlen, die auf die Formel C_7H_9N stimmen.

Ber. C 78.51, H 8.42, N 13.07.
Gef. » 78.82, » 9.04, » 13.16.

Die Dampfdichtebestimmung, die nach Hofmann ausgeführt wurde, lieferte, auf H = 2 berechnet, die Zahl 104.1 während die Formel 107 verlangt.

Die Base ist in Wasser schwer löslich und besitzt eine Dichtigkeit von 0.9528 bei 0°. Das Platindoppelsalz bildet hübsche Tafeln oder Blättchen und schmilzt, nach dem Umkrystallisiren, bei 204—205° unter Zersetzung.

Als die Base in Quecksilbersalz verwandelt wurde, zeigte sich wieder dieselbe Erscheinung wie früher: es wurde durch Umkrystallisiren kein constanter Schmelzpunkt erhalten. Schon dies machte die Einheitlichkeit der Base verdächtig, und dieser Verdacht wurde durch die Oxydation derselben zur Gewissheit. Dabei wurden nämlich Isonicotinsäure und Picolinsäure erhalten. Die letztere Säure, von der nur verhältnissmässig wenig entstanden war, wurde durch das charakteristische Kupfersalz erkannt. Die Isonicotinsäure dagegen wurde rein dargestellt, zeigte den Schmelzpunkt 299—300° und gab bei der Analyse richtige, zur Formel $C_6H_5NO_2$ stimmende Zahlen:

Ber. C 58.53, H 4.07.
Gef. » 58.24, » 4.32.

Die Base ist also ein Gemenge von α- und γ-Aethylpyridin, womit sowohl der Siedepunkt der Base, der nahezu der des α-Pyridins ist, als die Eigenschaften der Base übereinstimmen. Hier wurde nämlich entweder wie beim Quecksilbersalz ein nicht trennbares Gemenge erhalten, oder wie beim Platinsalz fast reine γ-Verbindung, da diese weitaus die schwerer lösliche Verbindung erzeugt, oder schliesslich nicht ganz reine α-Verbindung wie beim Goldsalz.

Es zeigte sich also, dass die angewandte Methode zur Gewinnung der Base ungenügend war. Es wurde deshalb bei einer neuen Darstellung, die mit ähnlichen Quantitäten, wie das erste Mal, ausgeführt wurde, die Fractionirung viel weiter geführt, da es sich gezeigt hatte, dass die Trennung durch Salze keine guten Resultate liefert.

Es wurde jetzt die Base durch 12 Fractionirungen in einem Kolben, wie ich ihn seiner Zeit für solche Zwecke beschrieben habe[1]), sehr vollständig getrennt, wobei hauptsächlich 3 Fractionen gewonnen wurden, während die Mittelfractionen so gut wie vollständig verschwanden.

1. Pyridin (Sdp. 115—120°); 2. α-Aethylpyridin (Sdp. 146—153°); γ-Aethylpyridin (Sdp. 160—168°).

α-Aethylpyridin.

Die Fraction 146—153° wurde in Goldsalz verwandelt und dies zweimal umkrystallisirt, wonach es den Schmelzpunkt 119—122° zeigte. Früher war als Schmelzpunkt 121° angegeben worden[2]). Aus dem Goldsalz wurde die Base dargestellt, die nach dem Trocknen destillirt wurde.

Der corrigirte Siedepunkt der Base lag bei 148.65°, während früher[3]) 148.5° angegeben war. Die Dichtigkeit der Base wurde bei 0° zu 0.9502 gefunden, früher war 0.9498 angegeben worden. Die Dichtigkeit bei 17° ergab sich zu 0.9371. Die Analyse lieferte zur Formel C_7H_9N stimmende Zahlen:

Ber. C 78.51, H 8.42.
Gef. » 78.82, » 8.87.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Es bildet nach dem Umkrystallisiren schöne Blättchen, die unter Aufschäumen bei 165—167° schmelzen. (Früher war 164° angegeben worden.) Es krystallisirt ohne Wasser und hat die Formel $(C_7H_9N . HCl)_2 PtCl_4$.

Ber. Pt 31.27. Gef. Pt 31.29.

Das Quecksilberdoppelsalz, das früher nicht beschrieben worden war, krystallisirt aus Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 103—106° schmelzen. Es enthält kein Krystallwasser und hat die Formel $C_7H_9N . HCl . 2 HgCl_2$.

Ber. Hg 58.35. Gef. Hg 58.11.

Zur Oxydation der Base wurde dieselbe mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat bei Wasserbadtemperatur behandelt, dann vom Braunstein abgesaugt und die mit Schwefelsäure genau neutralisirte Lösung eingedampft und mit verdünntem Alkohol ausgezogen. Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes wurde dann das Kupfer-

[1]) Ann. d. Chem. 247, 3 (Fig. 1, Taf. 1).
[2]) Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 15. [3]) loc. cit.

salz dargestellt, das in kochendem Wasser vollständig löslich war und als reines, picolinsaures Kupfer angesehen werden durfte.

Die Reduction des α-Aethylpyridins geschah wie gewöhnlich durch Natrium und Alkohol und lieferte eine Base, deren Siedepunkt bei 143—145° gefunden wurde. Früher war für das α-Aethylpiperidin 142—145° angegeben worden. Bei der Analyse lieferte die Base zur Formel $C_7H_{15}N$ stimmende Zahlen:

Ber. C 74.33, H 13.27.
Gef. » 73.92, » 13.10.

γ-Aethylpyridin.

Aus der Fraction 160—168° lässt sich die reine γ-Base sowohl durch Vermittelung des Goldsalzes, als auch mittels des Platinsalzes darstellen. Nach einmaliger Krystallisation zeigen die Salze den richtigen Schmelzpunkt und lieferten durch Zerlegung die reine Base.

Der Siedepunkt des γ-Aethylpyridins wurde bei 164 — 165° gefunden, während er früher zu 164—166° angegeben worden war. Das specifische Gewicht der Base wurde bei 0° zu 0.9557 (früher zu 0.9522), bei 20° zu 0.9417 (früher 0.9358) gefunden. Die Analyse lieferte gut stimmende Zahlen:

C_7H_9N. Ber. C 78.50, H 8.42, N 13.07.
Gef. » 78.50, » 8.80, » 13.34.

Das Platindoppelsalz, $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$, bildet sehr glänzende Blätter oder undeutlich ausgebildete Prismen und schmilzt bei 213° (früher war 208° angegeben). Es wurde aus wenig Salzsäure umkrystallisirt, da es in heissem Wasser zu schwer löslich ist. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Ber. Pt 31.27. Gef. Pt 31.28.

Das Goldsalz, $C_7H_9N.HCl.AuCl_3$, krystallisirt in prachtvollen, glänzenden Prismen, die selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich sind und daher zweckmässig aus heisser, mässig concentrirter Salzsäure umkrystallisirt werden. Das Salz schmilzt bei 145° (früher war 138° angegeben worden); die Analyse lieferte gut stimmende Zahlen:

Ber. C 18.84, H 2.24, Au 43.93.
Gef. » 19.01, » 2.56, » 43.98.

Das Quecksilbersalz krystallisirt in sehr schönen Blättern, die kein Krystallwasser enthalten und bei 150—152° schmelzen. (Früher war 150° angegeben worden.) Die Analyse stimmte zur Formel $C_7H_9N.HCl.2HgCl_2$.

Ber. C 8.78, H 0.94, Hg 62.73.
Gef. » 8.93, » 1.12, » 62.74.

Die Oxydation der Base geschah durch die berechnete Menge Permanganat in 5-procentiger Lösung auf dem Wasserbad und lieferte, in bekannter Weise verarbeitet, reine Isonicotinsäure, die bei 299.5° schmolz. Die Analyse stimmte zur Formel $C_6H_5NO_2$.

Ber. C 58.53, H 4.07.
Gef. » 58.56, » 4.47.

Sehr charakteristisch für die Isonicotinsäure ist die Eigenschaft, beim Erhitzen in offenen Röhren nur theilweise unzersetzt zu sublimiren, dabei aber gleichzeitig sich in Pyridin und Kohlensäure zu spalten.

Aus diesen Resultaten glaube ich schliessen zu sollen, dass die Reactionsproducte nicht direct aus Pyridin und Aethylenjodür entstehen, sondern dass die bei der Zersetzung des letzteren entstehende Jodwasserstoffsäure aus dem zugesetzten Alkohol Jodäthyl bildet, welches auf das Pyridin in bekannter Weise reagirt.

Meinem Assistenten Dr. Rosenzweig, der mich bei dieser Untersuchung bestens unterstützte, sage ich freundlichen Dank.

---

7. A. Ladenburg und C. Krügel: Ueber die specifischen Gewichte der flüssigen Luft und einiger anderer, flüssiger Gase.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.]

(Eingegangen am 31. December.)

Bei der grossen Verbreitung, welche die flüssige Luft neuerdings findet, schien es uns interessant, ihre chemische Zusammensetzung und ihr specifisches Gewicht zu bestimmen.

Schon früher sind einige Bestimmungen von Dichtigkeiten verflüssigter Gase ausgeführt worden. So haben Cailletet und Matthias[1]) die specifischen Gewichte von Kohlensäure, Aethylen, Stickoxydul und Schwefeldioxyd bestimmt, indem sie das Princip der communicirenden Röhren anwandten, während Wroblewski[2]) und Olszewsky[3]) die Dichtigkeiten des flüssigen Sauerstoffs und Stickstoffs feststellten, indem sie Kugeln von bestimmtem Volum mit dem verflüssigten Gase füllten und dieses dann verdunsten liessen; durch Bestimmung des Volums des Gases bei bestimmter Temperatur und Druck liess sich dann das Gewicht berechnen.

[1]) Journ. de Phys. (2) 5, 549. [2]) Compt. rend. 98, 982.
[3]) Wiedemann's Beibl. 10, 686.

Wir haben uns einer anderen und, wie wir glauben, einfacheren Methode bedient, indem wir Glasstäbe, deren specifisches Gewicht durch Wägung in Luft und in Wasser von 4° bestimmt war, in der flüssigen Luft wogen und die Gewichtsabnahme darin feststellten, wobei wir eine Mohr'sche Wage benutzten.

Die Correctur für den luftleeren Raum wurde nicht ausgeführt, da der Fehler zu gering ist, aber auch die Correctur für die Ausdehnung des Glases wurde nicht angebracht, da die Angaben über den Ausdehnungscoëfficienten des Glases bei niederen Temperaturen zu unbestimmte sind. Verwendet man die besten vorliegenden Angaben in dieser Hinsicht, so kommt man auf eine Correctur von 0.005 etwa, die dem specifischen Gewicht hinzuzufügen wäre.

Da die Luft bekanntlich kein chemisches Individuum ist, so haben die specifischen Gewichtsbestimmungen erst dadurch einen Werth erhalten, dass gleichzeitig die Zusammensetzung der Luft, d. h. der Sauerstoffgehalt, gasanalytisch bestimmt wurde. Dazu wurde eine von dem Einen von uns früher angegebene Methode benutzt, die eine Modification der Bunsen'schen Methode ist, allerdings keine so scharfen Resultate liefert, aber sehr bequem und rasch ausführbar ist[1]).

Eine kleine Schwierigkeit, die überwunden werden musste, bestand darin, dass eine verhältnissmässig grosse Menge flüssiger Luft zur Bestimmung des specifischen Gewichts gebraucht wird und dass diese vollständig vergast werden muss, um ihre Zusammensetzung zu bestimmen, wozu natürlich grosse Gasometer nothwendig sind.

Es wurden 3 Bestimmungen ausgeführt. Die erste, mit möglichst frischer, eben condensirter Luft, die zweite nach einigem Stehen, die dritte erst am zweiten oder dritten Tage nach der Bereitung, sodass der Stickstoff möglichst abgedunstet war[2]).

So wurden folgende Zahlen erhalten:

	Specif. Gewicht	Sauerstoffgehalt
I.	0.9951	53.83 pCt.
II.	1.029	64.2 »
III.	1.112	93.6 »

Die Zahlen sind insofern interessant, als hier zum ersten Male nachgewiesen wird, dass die flüssige Luft leichter ist als Wasser, dass die an Sauerstoff ärmste flüssige Luft über 50 pCt. enthält und dass der Luftrückstand, der nahezu reinen Sauerstoff darstellt, schwerer

---

[1]) Vergl. diese Berichte 16, 1478. Der Fehler, der diesen Bestimmungen anhaftet, beträgt nahezu 1 pCt., da wir nur etwa 10 ccm Gas verwandten und die Ablesungen nur auf 0.1 ccm möglich waren.

[2]) Die Aufbewahrung flüssiger Luft gelingt sehr leicht in versilberten Dewar'schen Flaschen, wie sie von Warburg angegeben und vom Glasbläser Burger in Berlin gefertigt werden.

ist, als flüssiger Sauerstoff, dessen specifisches Gewicht wir zu 1.105—1.108 gefunden haben (s. weiter unten). Auch die Gasdichte dieses Luftrückstandes ist höher, als die des Sauerstoffs. Sie wurde nämlich zu 1.125 gefunden, während die des Sauerstoffs 1.1056 beträgt. Man muss sich dies durch die Anwesenheit von Kohlensäure (oder von Krypton?) erklären.

Es schien nun verlockend, das specifische Gewicht der vorläufig nicht darstellbaren, flüssigen, atmosphärischen Luft, d. h. einer flüssigen Luft von 20.9 pCt. Sauerstoff aus den obigen Zahlen zu berechnen.

Dies kann entweder geometrisch oder analytisch geschehen.

Wählt man in einem rechtwinkligen Coordinatensystem den Sauerstoff als Abscisse, das specifische Gewicht als Ordinate, so erhält man 3 Punkte, die nicht ganz, aber nahezu auf einer geraden Linie liegen. Verbindet man je 2 Punkte durch eine Linie und verlängert diese, bis sie eine in 20.9-procentigem Sauerstoff errichtete Ordinate schneiden, so erhält man für das specifische Gewicht 3 Werthe, die zwischen 0.887 und 0.908 liegen. (Für sauerstofffreie Luft, d. h. für Stickstoff ergiebt sich ein Werth von etwa 0.84, der dem von Olszewsky gefundenen von 0.85 sehr nahe liegt.)

Man kann aber auch annehmen, die 3 Punkte lägen auf einer Kurve zweiten Grades (einer Parabel):

$$y = a + bx + cx^2$$

und y, das specifische Gewicht aus obenstehender Gleichung, berechnen, indem man die 3 Coëfficienten a, b und c mit Hülfe der 3 oben angegebenen Werthe von x und y bestimmt. Man findet so die Gleichung:

$$y = 0.77892 + 0.00463x - 0.0000115x^2,$$

die für

$$x = 53.83 \qquad y = 0.9948$$
$$x = 64.2 \qquad y = 1.0287$$
$$x = 93.6 \qquad y = 1.113$$

d. h. den oben angegebenen, sehr nahestehende Werthe ergiebt.

Hier findet sich für

$$x = 20.9 \qquad y = 0.8707.$$

Daraus geht hervor, dass, wenn es möglich wäre, unsere atmosphärische Luft als solche zu verflüssigen, diese bei ihrem Siedepunkt ein specifisches Gewicht von 0.87—0.90 haben würde.

Wir haben nun nach derselben Methode auch die Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffs und des flüssigen Aethylens bestimmt.

Wie schon kürzlich angegeben wurde, verdichtet sich der Sauerstoff quantitativ in flüssiger Luft, wenn Y-Röhren Verwendung finden[1]).

[1]) Diese Berichte 31, 2508.

Es ist daher sehr leicht, grössere Mengen flüssigen Sauerstoffs darzustellen, wie sie die Bestimmung des specifischen Gewichts erfordert.

Um eine Controlle zu haben, wurden 2 Bestimmungen mit verschiedenen Glasstäben ausgeführt. Dieselben ergaben als specifisches Gewicht bei dem Siedepunkt der flüssigen Luft (d. h. zwischen —183° und —188°) 1.105 und 1.108, Werthe, die sich auf 1.110 und 1.113 erhöhen, wenn man die Correctur für die Ausdehnung des Glases in Anrechnung bringt. Von Olszewsky ist für den Siedepunkt des Sauerstoffs (—181.4°) das specifische Gewicht desselben zu 1.110—1.137, also etwas höher, angegeben worden.

Leitet man trocknes Aethylen in einem raschen Strom in eine Röhre, die in einer Dewar'schen Flasche mit flüssiger Luft steht, so erhält man sofort eine krystallinische Masse von festem Aethylen. Der Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffs ward zu —169°, der Siedepunkt zu —105.4° bei 760 mm Druck gefunden[1]). Beide Temperaturen sind sehr constant und können zur Calibrirung von Thermometern benutzt werden.

Bei beiden Temperaturen wurde das specifische Gewicht bestimmt und gefunden

0.6585 bei —169°,
0.5710 » —105.4°.

Auch vom Methan sollte das specifische Gewicht bestimmt werden, und wurden daher grössere Mengen dieses Gases nach Dumas aus essigsaurem Natrium durch Erhitzen mit Baryumoxyd dargestellt. Nach den vorliegenden Angaben soll in dieser Art reines Methan erhalten werden, dem nur etwas freier Wasserstoff beigemengt ist. Damit stimmte auch die Analyse überein, die etwa 1 pCt. H mehr, als der Theorie entspricht, ergab. Als aber dieses Gas in flüssiger Luft verdichtet wurde, wurde eine Flüssigkeit und ein fester Körper erhalten (letzterer war voraussichtlich C_2H_4) und der Siedepunkt war sehr unconstant: von —174° bis —160°.

Wir beabsichtigen jetzt, Methan aus Zinkmethyl darzustellen und damit die beabsichtigten Versuche auszuführen.

---

[1]) Olszewsky giebt denselben Schmelzpunkt, aber einen etwas höheren Siedepunkt (—102.5°) an.

8. A. Ladenburg und G. Doctor: Die Umwandlungstemperatur des neutralen, traubensauren Strychnins.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

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

In einer früheren Mittheilung[1]) wiesen wir die Existenz partiell racemischer Verbindungen an dem von uns gefundenen Beispiele des neutralen, traubensauren Strychnins nach.

Die diesbezüglichen Untersuchungen wurden inzwischen fortgesetzt und ergaben noch folgende ergänzende Resultate:

Die Bestimmung des spec. Gewichtes mittels Pyknometer und Benzol vom spec. Gewicht $s\frac{20}{4} = 0.86842$ ergab für:

Wasserfreies, neutrales Strychninracemat:

I.	II.	Mittelwerth
1.36649	1.36656	1.36653

Wasserfreies, neutrales *l*-Strychnin-Tartrat:

I.	II.	Mittelwerth
1.34041	1.34060	1.3405

Wasserfreies, neutrales *d*-Strychnin-Tartrat:

I.	II.	Mittelwerth
1.43215	1.43221	1.43218

Behufs Auffindung der Gleichungen für das Drehvermögen der drei Salze wurden für jedes derselben 10 Bestimmungen des Winkels bei verschiedenem Procentgehalt an wasserfreiem Salze ausgeführt. Es waren so viele Bestimmungen nothwendig, da sonst bei der Kleinheit der beobachteten Winkel (es konnten wegen der Löslichkeitsverhältnisse nicht über 2-procentige Lösungen dargestellt werden) die resultirende Gleichung ungenau hätte werden können.

Wir erhielten für:

neutrales Strychnin-Racemat:

$$\text{I.}\quad [\alpha]_{D\frac{20}{4}} = -31.87924 + 3.7487\ p,$$

neutrales *d*-Strychnintartrat:

$$\text{II.}\quad [\alpha]_{D\frac{20}{4}} = -20.60725 + 0.9367\ p,$$

neutrales *l*-Strychnin-Tartrat:

$$\text{III.}\quad [\alpha]_{D\frac{20}{4}} = -31.36342 + 1.3564\ p,$$

Hierbei bedeutet p in allen drei Gleichungen den Procentgehalt an wasserfreiem Salze.

---

[1]) Diese Berichte 31, 1969.

Gültig sind die Gleichungen für $p = 0.5$ bis etwa $p = 2$ pCt.

Die Differenz der experimentell bestimmten Werthe und der nach diesen Gleichungen theoretisch bestimmten beträgt im Maximum 0.2.

Das Drehvermögen des Racemates stimmt mit dem für ein äquimolekulares *d*- und *l*-Tartratgemisch aus II. und III. theoretisch berechneten Werthe nur für $p = 1.82$ bis 1.88 überein. Dieser Procentgehalt wurde später bei Ausführung der Analysen von Gemengen anlässlich des Studiums der Löslichkeitsverhältnisse stets angewendet.

Im Uebrigen nimmt das Drehvermögen mit der Verdünnung rasch zu, speciell beim Racemat.

Nachdem durch die hier und bereits früher mitgetheilten Thatsachen nachgewiesen war, dass das aus 2 g Traubensäure (1 Mol.) und 7.952 präcipitirtem Strychnin (2 Mol.) in 300 g Wasser beim ruhigen Krystallisiren entstehende Salz ein »partiell racemisches« ist, schien es uns von Wichtigkeit, die Umwandlungstemperatur desselben festzustellen.

Andeutungen einer solchen lagen bereits in den beiden, an citirter Stelle beschriebenen Versuchen vor, wonach, um es kurz zu wiederholen

1. ein äquimolekulares *d*- und *l*-Tartratgemisch vom Schmp. 234° beim Auflösen in Wasser und abermaligem Krystallisiren in das Racemat vom Schmp. 222° übergeht, und

2. ein ebensolches Gemenge mit $2^1/_2$ Mol. Wasser zu einer feuchten Masse innig verrieben und gut verschlossen, nach etwa 2 Tagen staubtrocken wird und ebenfalls nahezu den Schmelzpunkt des Racemates annimmt. In beiden Fällen ging eine Umwandlung nach der Gleichung vor sich:

$$d\text{-}C_4H_6O_6, 2\,C_{21}H_{22}N_2O_2, 7\,H_2O + l\text{-}C_4H_6O_6, 2\,C_{21}H_{22}N_2O_2, 3^1/_2\,H_2O + 2^1/_2\,H_2O = 2(rC_4H_6O_6 . 2\,C_{21}H_{22}N_2O_2, 6^1/_2\,H_2O).$$

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Racemat beständig. Es handelte sich darum, festzustellen, ob der Zerfall in die Tartrate bei höherer oder niedriger Temperatur stattfinde.

Es wurde deshalb eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung des Racemates dargestellt, mit etwa $^1/_{10}$ ihres Volumens Wasser verdünnt, um den Beginn der Krystallisation erst bei niedrigerer Temperatur stattfinden zu lassen, und nun in Eis gestellt.

Das sich abscheidende Salz wurde mit Ammoniak zerlegt und das Ammoniumsalz auf sein optisches Verhalten untersucht. Es erwies sich als völlig inactiv.

Nun wurde zu höheren Temperaturen übergegangen und zwar wurde die Krystallisation bei 55—60° vorgenommen. Nachdem sich

etwa $^1/_4$ der theoretischen Salzmenge abgeschieden hatte, wurde bei 60° filtrirt, das Salz wieder mit Ammoniak zerlegt und das Ammoniumsalz polarisirt. Die 6.473-procentige Lösung drehte um 0.197° nach links, was einem Gehalt von etwa 10—12 pCt. freiem *l*-Tartrat entspricht (vergl. Landolt, Drehungsvermögen S. 493).

Es handelt sich nun um die genaue Feststellung der Umwandlungstemperatur, bei welchen Versuchen wir uns hauptsächlich durch die ausgezeichneten Arbeiten van 't Hoff's und seiner Schüler leiten liessen[1]).

Die erste, hierbei angewandte Methode, die dilatometrische, blieb erfolglos. Das Dilatometer, welches mit einem innigst verriebenen Gemenge von 10 g Racemat mit 1 g *d*-Tartrat und 0.9254 g *l*-Tartrat (letzteres äquimolekulare Gemenge wurde zur Beschleunigung der Umwandlung zugesetzt[2]) gefüllt war, zeigte, obwohl es bis zu 76 Stunden auf Temperaturen zwischen 20 und 50° gehalten wurde, keine abnormen Höhenänderungen.

Wir suchten nun die Frage nach der Lage der Umwandlungstemperatur durch eingehendes Studium der Löslichkeitsverhältnisse zu entscheiden: Es müssen im Umwandlungspunkte mehrere Löslichkeitscurven zusammenstossen, namentlich die des Racemats und des *d*- und *l*-Tartratgemisches[3]).

Ueberdies musste das bei der Umwandlungstemperatur gelöste Gemenge aus 50 pCt. *d*- und 50 pCt. *l*-Tartrat bestehen, d. h. auch die Löslichkeitscurven der beiden Strychnin-Tartrate im Gemenge müssen sich schneiden. Wesentlich anwendbar wurde diese Methode hier durch die ungemein grosse Trägheit, mit welcher die Umwandlung vor sich geht, sodass die Curve des Racemats auch oberhalb, die des Gemenges unterhalb der Umwandlungstemperatur verfolgt werden konnte. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden stets neben einander und doppelt ausgeführt[4]). Neben der Löslichkeitsbestimmung wurde stets auch das gelöst gewesene Racemat und das Gemenge analysirt, und zwar indem das Drehvermögen bestimmt und nach Gleichung II. und III. der Gehalt an *d*- und *l*-Tartrat berechnet wurde. Das Racemat zeigte hierbei stets fast genau die theoretische Zusammensetzung von 50 pCt. *d*- und 50 pCt. *l*-Tartrat. Eine Schwankung um 1 pCt. musste als Fehler der Methode angesehen werden.

---

[1]) Siehe besonders van 't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, Leipzig 1897.

[2]) loc. cit. S. 33.

[3]) loc. cit S. 51 ff.

[4]) Eine ausführliche Beschreibung der hierbei benutzten Methode kann der Kürze halber hier nicht gegeben werden.

Im Folgenden die Resultate:

Dieselben geben die Löslichkeit an wasserfreiem Salze an.

1. 100 Th. Wasser lösen bei 7°:

an *d-l*-Tartratgemisch

I.	II.	Mittelwerth
1.476	1.484	1.480 Th.

an *Racemat*

1.385	1.390	1.387 »

oder 100 Mol. Wasser lösen bei 7°

26.64 g Gemisch. 24.966 g Racemat.

Differenz 1.674 g.

Das Gemenge zeigte in 1.8021 pCt. Lösung ein Drehvermögen von — 25.096, hatte also eine Zusammensetzung von

67.47 pCt. *d*- neben 32.53 pCt. *l*-Tartrat,

oder es werden gelöst:

17.975 g *d*-Tartrat,
8.665 » *l*-Tartrat.

2. Bei 19° lösen 100 Th. Wasser:

vom Tartratgemisch

I.	II.	Mittelwerth
1.9505	1.9512	1.951 Th.

vom Racemat

1.903	1.895	1.898 »

oder 100 Mol. Wasser lösen

35.118 g Gemisch. 34.164 g Racemat.

Differenz 0.954 g.

Die Analyse ergab:

19.825 g *d*-Tartrat,
15.293 » *l*-Tartrat.

3. Bei 27° lösen 100 Th. Wasser:

vom Tartratgemisch

I.	II.	Mittelwerth
2.388	2.372	2.380 Th.

vom Racemat

2.340	2.330	2.335 »

oder 100 Mol. Wasser lösen

42.84 g Gemisch. 42.03 g Racemat.

Differenz 0.81 g.

Das Gemenge bestand aus

22.003 g *d*-Tartrat,
22.837 » *l*-Tartrat.

4. Bei 35° lösen 100 Th. Wasser:

vom Tartratgemisch

I.	II.	Mittelwerth
3.014	3.022	3.018 Th.

vom Racemat

3.176	3.170	3.173 »

oder 100 Mol. Wasser lösen

54.324 g Gemisch. 57.114 g Racemat.

Differenz — 2.79 g.

Im Gemenge waren

28.102 g *d*-Tartrat,
26.212 g *l*-Tartrat.

5. 100 Th. Wasser lösen bei 42°:

vom Tartratgemisch

I.	II.	Mittelwerth
3.741	3.753	3.747 Th.

vom Racemat

3.920	3.912	3.916 »

oder 100 Mol. Wasser lösen

67.346 g Gemisch. 70.488 g Racemat.

Differenz — 3.142 g.

Das Gemenge bestand aus

36.953 g *d*-Tartrat,
30.393 » *l*-Tartrat.

Der Schnitt der Löslichkeitscurven erfolgt also bei etwa 30°. Bei dieser Temperatur mussten nun die entscheidenden Bestimmungen ausgeführt werden. Sie ergaben:

für das Gemenge der Tartrate

I.	II.	Mittelwerth
2.576	2.574	2.575 Th.

der Racemate

2.573	2.578	2.576 »

also in g pro 100 Mol. Wasser:

46.350 g Gemisch. 46.368 g Racemat.

Differenz — 0.018 g.

Das Gemenge entsprach einer Zusammensetzung von

51.002 pCt. *d*-Tartrat
und 48.998 » *l*-Tartrat,
oder 23.630 g *d*-Tartrat
22.72 » *l*-Tartrat.

Es erfolgt also hier thatsächlich der Schnitt zwischen den Löslichkeitscurven des *d*-*l*-Tartratgemisches und des Racemats. Ebenso schneiden sich die Curven der Tartrate im gelöst gewesenen Gemenge. Die Differenz von 1 pCt. fällt in die Fehlergrenze der angewandten, oben besprochenen, analytischen Methode.

Lag aber bei 30° thatsächlich die Umwandlungstemperatur, so musste noch eine Bedingung stattfinden; es durfte nämlich die Löslichkeit des Racemats durch Zusatz eines der Tartrate nicht beeinflusst werden.

Die diesbezüglichen Versuche ergaben:

100 Th. Wasser lösen bei 30° von einem Gemisch von Racemat und *d*-Tartrat:

I.	II.	Mittelwerth
2.570	2.576	2.573 Th.

100 Mol. Wasser also

46.314 g.

Differenz gegen reines Racemat 0.054 g.

Zusammensetzung:

51.103 pCt. *d*-Tartrat,
48.897 » *l*-Tartrat.

100 Th. Wasser lösen von einem Gemenge von Racemat und *l*-Tartrat bei 30°:

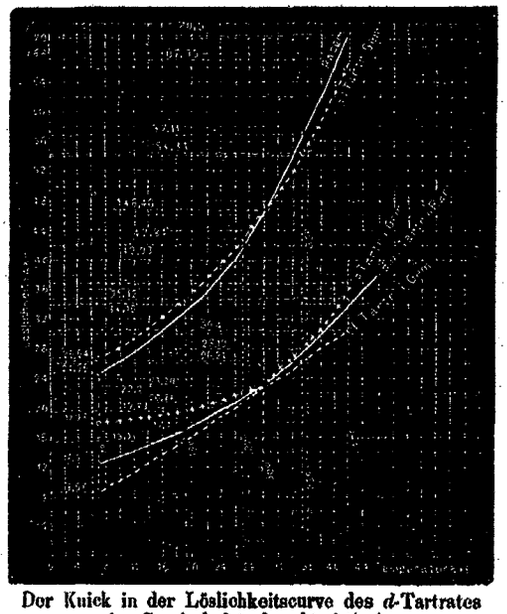
I.	II.	Mittelwerth
2.571	2.578	2.574 Th.

oder 100 Mol. Wasser:

46.332 g. Differenz 0.036 g.

Zusammensetzung:

51.06 pCt. *d*-Tartrat,
48.94 » *l*-Tartrat.



Der Knick in der Löslichkeitscurve des *d*-Tartrates im Gemisch ist charakteristisch.

Die beigegebene Zeichnung giebt ein Bild der Löslichkeiten.

Auch die hier auftretenden, kleinen Abweichungen fallen innerhalb der Fehlergrenze. Hierdurch wäre die Umwandlungstemperatur des neutralen, traubensauren Strychnins bei 30° in der Weise festgestellt, dass unterhalb das Racemat, oberhalb hingegen das Tartratgemisch krystallisirt.

Immerhin schien es von vornherein ausgeschlossen, dass das hier erhaltene Resultat vollkommen genau sei, da mit dieser Methode doch mehrere Mängel verbunden sind. Wir schritten deshalb zu einer neuen Methode und zwar zur tensimetrischen[1]). Verwendet wurde ein Bremer-Frowein'sches Differentialtensimeter, wie es van't Hoff zu seinen Untersuchungen benutzte. Wir wollten Tensionsgleichheit herstellen einerseits zwischen dem bei der Umwandlung aus dem Racemat frei werdenden Krystallwasser und der gesättigten Lösung des Tartratgemisches andererseits. Die Füllung geschah deshalb in der Weise, dass in die eine Abtheilung des Tensimeters das im Trockenschrank ungefähr eines Krystallwassermoleküls beraubte Racemat (3.6 g) gebracht wurde. In die zweite Abtheilung wurde eine gleichgrosse Menge eines äquimolekularen Tartratgemisches gebracht, welches mit etwa 0.3 g Wasser gut verrieben war. Als Füllflüssigkeit wurde Oel vom spec. Gewicht 0.9051 benutzt.

Nachdem das Tensimeter genau nach van't Hoff's Angaben gefüllt und vorbereitet war, wurde es in einen Thermostaten (ein Herwig'sches Luftbad stand leider nicht zur Verfügung) eingestellt und mit dem vorsichtigen Erwärmen begonnen. Es wurden folgende Tensionsdifferenzen im mm Oel beobachtet.

25°	34 mm	28°	15 mm
25.5°	31 »	28.5°	11 »
26°	27 »	29°	6 »
26.5°	22 »	29.5°	0 »
27°	19 »	30°	0 »
27.5°	18 »	30.5°	—

Bei 29.5° trat Tensionsgleichheit ein, hier liegt die Umwandlungstemperatur.

Es ist hierdurch nicht nur die Existenz partiell racemischer Verbindungen nachgewiesen, sondern auch ersichtlich, dass sich dieselben in Bezug auf Umwandlungserscheinungen im Wesentlichen nicht von den vollständigen Racematen unterscheiden.

Weiter scheint aus diesen Untersuchungen hervorzugehen, dass die ziemlich allgemein verbreitete Ansicht, wonach eine racemische Säure durch Zusatz einer optisch activen Base oder umgekehrt eine

[1]) Siehe van't Hoff's citirte Broschüre S. 43 ff.

racemische Base durch eine optisch active Säure direct gespalten werde, eine irrthümliche ist. Es entsteht zunächst ein partiell racemisches Salz, das je nach den Temperaturbedingungen auskrystallisirt oder sich spaltet. Nach dieser Auffassung ist die partielle Racemie eine ganz allgemeine Erscheinung, und erst auf dem Zerfall solcher partiell racemischer Körper beruht die bekannte Methode der Spaltung durch optisch active Substanzen.

Ladenburg.

9. O. Kriewitz: Ueber Addition von Formaldehyd an einige Terpene.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

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

Im Anschluss an die Untersuchungen Ladenburg's, der in einer seiner letzten Arbeiten (diese Berichte 31, 289) mittheilte, dass Formaldehyd sich an Terpene addire, unternahm ich es, die Additionsproducte von Formaldehyd an Pinen, Limonen und Dipenten näher zu charakterisiren. Im Folgenden seien die Bedingungen mitgetheilt, unter denen die Condensation eintrat, und zugleich einige Derivate der entstehenden Körper beschrieben.

Condensation von Pinen mit Formaldehyd.

Als Ausgangsmaterial diente amerikanisches, rechts drehendes Terpentinöl. Dasselbe wird mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destillirt. Die zwischen 156—159° übergehende Fraction wird zu den Versuchen verwendet. Je 20 g davon wurden mit der berechneten Menge Paraformaldehyd, 4.4 g, und 10 g Alkohol in Röhren eingeschmolzen und ca. 12 Stunden lang auf 170—175° erhitzt. Nach dem Erkalten ist nur geringer Druck im Rohr, der Inhalt ist eine hellgelbe, klare Flüssigkeit. Dieselbe wird mit Wasser versetzt, das sich abscheidende leichte Oel mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Bei der fractionirten Destillation des Rückstandes der ätherischen Lösung geht ziemlich viel unverändertes Terpentinöl über. Die zwischen 225—240° übergehende Fraction wird besonders aufgefangen und zur Reinigung einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel wird mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers erhält man aus dem zurückbleibenden Oele durch mehrmaliges Fractioniren das Condensationsproduct als ein in der Hauptmenge zwischen 232—236° übergehendes

Oel. Dasselbe ist wasserhell und von dickflüssiger Consistenz, sein Geruch erinnert an Terpentinöl. In Alkohol, Aether, Ligroïn löst es sich leicht, fast garnicht in Wasser. Spec. Gewicht bei 20° = 0.961. Der Körper dreht die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach rechts. Er ist sehr hygroskopisch; die geringe Differenz an Kohlenstoff bei der Analyse sowohl hier wie bei den folgenden analogen Verbindungen ist darauf zurückzuführen. Die Ausbeute an Substanz war eine ziemlich schlechte, ca. 15 pCt. des angewendeten Pinens, und konnte auch nicht durch verschiedene Aenderungen erhöht werden.

$C_{11}H_{18}O$. Ber. C 79.52, H 10.84.
Gef. » 78.99, » 10.97.

Das Dihydrochlorid.

Das erhaltene Condensationsproduct musste, wie das Pinen selbst, ein ungesättigter Körper sein, addirte also Halogenwasserstoffsäuren, und es war zu erwarten, dass dadurch krystallisirte Körper entstehen würden. Beim Schütteln des Condensationsproductes mit concentrirter Salzsäure verdickt sich unter Erwärmung und Bräunung die Flüssigkeit und nach längerer Zeit erscheinen glänzende Blättchen in der bräunlichen Masse. Dieselben gewinnt man am besten, indem man nach Trennung von der wässrigen Schicht die Masse auf Thonteller streicht. Die zurückbleibenden weissen Krystalle lassen sich durch Umkrystallisiren aus Ligroïn reinigen. Man erhält so weisse, glänzende Blättchen, die sich in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroïn etwas schwerer, in Wasser garnicht lösen. Schmp. 74°. Die Analyse zeigte, dass zwei Moleküle Salzsäure aufgenommen worden waren. Dieses Ergebniss, wie der Umstand, dass der Körper in alkoholischer Lösung inactiv war, deuten darauf hin, dass der Pinenkörper durch die Salzsäure in die Dipentenverbindung verwandelt worden zu sein scheint.

$C_{13}H_{18}OCl_2$. Ber. C 55.23, H 8.37, Cl 29.70.
Gef. » 55.42, » 8.55, » 29.51.

Das Dihydrobromid.

Dasselbe wird auf gleiche Weise wie das Dihydrochlorid durch Schütteln des Formaldehydadditionsproducts mit concentrirter Bromwasserstoffsäure dargestellt. Die wieder durch Aufstreichen der Reactionsmasse auf Thonteller gewonnenen Krystalle werden aus Ligroïn, in welchem sie etwas schwerer löslich sind, als das Dihydrochlorid, umkrystallisirt. Das Dihydrobromid bildet weisse, glänzende Blättchen mit einem Schein in's Gelbliche. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Dihydrochlorid. Schmp. 77°.

$C_{13}H_{18}OBr_2$. Ber. C 40.24, H 6.097, Br 48.72.
Gef. » 40.42, » 6.40, » 48.49.

Die Acetylverbindung.

Durch die Anlagerung des Formaldehyds musste eine primäre Alkoholgruppe sich bilden. Es mussten sich also die Acetyl- und die Benzoyl-Verbindung darstellen lassen. Ein Theil Condensationsproduct wird mit fünf Theilen Essigsäureanhydrid und einem Theil geschmolzenem essigsaurem Natrium mehrere Stunden gekocht. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt, wodurch sich die Acetylverbindung als leichtes Oel ausscheidet. Sie wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung öfters mit Wasser gewaschen und der Aether abdestillirt. Aus dem Rückstande erhält man die Acetylverbindung durch mehrmaliges Fractioniren als eine zwischen 252—256° siedende, wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn, nicht in Wasser löst.

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. C 75.00, H 9.61.
Gef. » 74.71, » 9.72.

Die Benzoylverbindung.

Der Formaldehydkörper wird in Aceton gelöst und mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Kalilauge mehrere Stunden geschüttelt. Nach Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids durch Zusatz von Wasser wird das sich abscheidende schwere Oel mit Aether aufgenommen. Der Rückstand der Aetherlösung zersetzt sich beim Destilliren an der Luft unter Abscheidung von Benzoësäure. Beim Destilliren im Vacuum bleibt der Körper unzersetzt, und man erhält ihn durch mehrmaliges Fractioniren als ein zwischen 210—215° bei 20 mm Druck übergehendes Oel von gelblicher Farbe und dickflüssiger Consistenz. Zum Krystallisiren konnte es nicht gebracht werden. Die Löslichkeit ist dieselbe wie bei der Acetylverbindung.

$C_{18}H_{22}O_2$. Ber. C 80.00, H 8.15.
Gef. » 79.47, » 8.45.

Condensation von Dipenten mit Formaldehyd.

Je 20 g Dipenten werden mit 4.4 g Paraformaldehyd und 10 g Alkohol im Rohre ca. 12 Stunden lang auf 190—195° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre ist geringer Druck vorhanden, der Inhalt ist klar und von gelblicher Farbe. Die weitere Verarbeitung geschieht in analoger Weise wie beim Pinen. Man erhält so das Additionsproduct als ein zwischen 242—248° siedendes Oel von gelblicher Farbe und dickflüssiger Consistenz. Spec. Gewicht bei 20° 0.9459. Es dreht die Ebene des polarisirten Strahles nicht. In Aether, Alkohol, Ligroïn ist es leicht löslich, in Wasser nur spurenweise. Es zieht sehr leicht Feuchtigkeit an.

$C_{11}H_{18}O$. Ber. C 79.52, H 10.84.
Gef. » 79.09, » 11.27.

Die Acetylverbindung.

Die Acetylirung geschieht wieder durch Kochen von 1 Theil Condensationsproduct mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid und 1 Theil geschmolzenem, essigsaurem Natrium. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt, das sich abscheidende leichte Oel mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung erhält man durch mehrmaliges Fractioniren den Körper als eine bei 258—261° siedende, schwach gelbliche Flüssigkeit von dünnflüssiger Consistenz. Er ist mit Alkohol, Aether, Ligroïn in jedem Verhältniss, mit Wasser nicht mischbar.

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. C 75.00, H 9.61.
Gef. » 74.76, » 9.82.

Condensation von Limonen mit Formaldehyd.

Zur Verarbeitung gelangte Rechts-Limonen. Je 20 g davon werden mit 4.4 g Paraformaldehyd und 10 g Alkohol im Einschmelzrohr ca. 12 Stunden lang auf 190—195° erhitzt. Es bildet sich eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, aus der das Condensationsproduct in analoger Weise wie beim Pinen gewonnen wird. Dasselbe bildet eine zwischen 246—250° siedende, schwach gelbliche Flüssigkeit von dickflüssiger Consistenz. Spec. Gewicht bei 20° 0.9568. Der Körper, der sehr hygroskopisch ist, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn, in Wasser fast garnicht. Er ist rechtsdrehend wie die Ausgangssubstanz.

$C_{11}H_{18}O$. Ber. C 79.52, H 10.84.
Gef. » 79.19, » 11.01.

Die Acetylverbindung.

Die Acetylirung und die Gewinnung des entstehenden Körpers geschieht in derselben Weise wie beim Dipenten. Die Acetylverbindung stellt eine bei 259—263° siedende, leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit dar. Ihre Löslichkeit ist dieselbe wie die der vorhergehenden Acetylverbindungen.

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. C 75.00, H 9.61.
Gef. » 74.89, » 9.79.

10. A. Sachs: Ueber einige mit Hülfe des Methylacetessigesters dargestellte Pyridinderivate.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

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

Um Methylacetessigester darzustellen, verfuhr ich nach der bekannten Methode[1]), nur destillirte ich den überschüssigen Alkohol aus dem Oelbade ab. 150 g frisch destillirten Acetessigesters gaben etwa 72 g Methylacetessigester, Sdp. 179—181°. Der Methylacetessigester wurde nun, genau wie Lipp[2]) es beim Acetessigester angiebt, mit Natriumalkoholat und Trimethylenbromid behandelt. Ich erhielt ein sehr wohlriechendes (an Kümmel erinnerndes) Oelgemisch, das ich nun zu verseifen beabsichtigte. Die Versuche, nach der Lipp'schen Methode mit Salzsäure zu verseifen, blieben erfolglos; selbst mehrtägiges Kochen mit concentrirterer Säure führte zu nichts.

Ich versuchte daher mit Kalilauge zu zerlegen, und zwar nahm ich eine $2^1/_2$-procentige Lösung, um möglichst ausschliesslich Ketonspaltung zu erzielen.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CO.CH_3 \\ C(CH_3)Na \\ COOC_2H_5 \end{array} + Br_2(CH_2)_3 = NaBr + \begin{array}{l} CO.CH_3 \\ C(CH_3)(CH_2)_3Br \\ COOC_2H_5 \end{array},$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} COCH_3 \\ C(CH_3)(CH_2)_3Br \\ COOC_2H_5 \end{array} + 3\,KOH$$

$$= K_2CO_3 + C_2H_5.OH + KBr + \begin{array}{l} COCH_3 \\ C(CH_3)(CH_2)_3OH \\ H \end{array}.$$

Man kocht 3 Stunden, filtrirt, übersättigt mit Pottasche und nimmt das sich ausscheidende Oel in Aether auf. Letzteres stellt ein Gemisch von Aethylalkohol, dem gewünschten Methylacetobutylalkohol und dessen Anhydrid dar, das sich zweifellos bei der Verseifung gebildet hat. Destillirt man nach Entfernung des Aethers im Vacuum, so siedet bei 37° (20 mm Druck) das reine Anhydrid, dann kommt ein Gemisch von Alkohol und Anhydrid, und erst bei 127° siedet der Alkohol.

Das Anhydrid des Methylacetobutylalkohols ist eine dünnflüssige, leicht bewegliche, stark nach Campher riechende Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Drucke bei 131°, ohne sich zu zersetzen,

---

[1]) Ann. d. Chem. 192, 154. [2]) Ann. d. Chem. 289, 182.

siedet, und durch mehrtägiges Schütteln mit dem 5-fachen Volumen Wasser allmählich, wie die Analysen bewiesen, in den zugehörigen Alkohol übergeht. Man erhält es auch, wenn man den Alkohol unter gewöhnlichem Drucke destillirt; schon bei etwa 90° tritt eine offenbare Zersetzung in Anhydrid und Wasser ein.

Analyse des Anhydrids:

$C_7H_{12}O$. Ber. C 75.0, H 10.7.
Gef. » 74.7, » 11.0.

Der methylirte Acetobutylalkohol ist eine schwer bewegliche, ölige Flüssigkeit, der fast gar kein Geruch anhaftet. In Alkohol und Aether löst er sich leicht, schwer dagegen in Wasser, weshalb bei dem Schütteln des Anhydrids mit Wasser die Oelschicht nicht verschwand, sondern nur kleiner wurde.

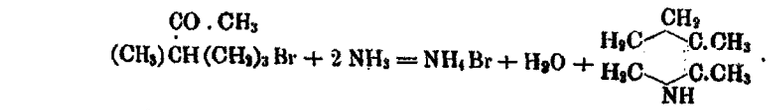
Analyse des Methylacetobutylalkohols:

$C_7H_{14}O_2$. Ber. C 64.6, H 10.7.
Gef. » 64.8, » 11.1.

Dann stellte ich aus dem Methylacetobutylalkohol durch Behandeln mit Bromwasserstoff das zugehörige Bromid, $C_7H_{13}OBr$, dar, welches, frisch destillirt, eine farblose, schwere Flüssigkeit bildet, die im Vacuum (20 mm) bei 112° constant siedet. Es ist in Wasser fast unlöslich, in Aether und Alkohol dagegen sehr leicht löslich. Eine Analyse davon unternahm ich nicht, da mir die schon nach ganz kurzer Zeit eintretende Braunfärbung, sowie die saure Reaction von damit zusammengebrachtem Wasser die fast momentane Zersetzung durch Abspalten von Bromwasserstoff anzeigten.

Das Anhydrid wird wahrscheinlich ein Isomeres dieses Körpers beim Bromiren liefern, das ich jedoch nicht darstellte.

Ich behandelte nun das Bromid mit alkoholischem Ammoniak (auf ein Molekül Bromid zwei Moleküle Ammoniak). Nach 24-stündigem Stehen dampfte ich zur Trockne, nahm mit Wasser auf, übersättigte mit Kali und destillirte. Aus dem Destillat schied ich durch Kali die Base $C_7H_{13}N$ — Tetrahydrodimethylpyridin — ab.



Sie ist eine stark nach Piperidin riechende Flüssigkeit, die sich schon nach kurzem Stehen an der Luft bräunt; in Aether ebenso wie in Alkohol ist sie leicht löslich, mit Aether stark flüchtig. Mit Salzsäure bildet sie weisse Nebel. Ihr Siedepunkt liegt bei 154—156°. Ausserordentlich schwierig ist ihre Entwässerung. Durch Kali gelang es mir auch in der Wärme nicht, sie zu trocknen. Dagegen erreichte

ich durch Trocknen mit Natrium in ätherischer Lösung, dass nur noch ein geringer Wassergehalt übrig blieb.

Wird die Base mit Salzsäure übersättigt und eingedampft, so entsteht zunächst ein Oel, bei weiterem Eindampfen das salzsaure Salz, das ich jedoch wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften nicht untersuchte. Das Platinsalz fällt ölig aus. Das Pikrat bildet einen dichten, gelben Niederschlag; in kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leicht löslich, in Aether so gut wie unlöslich. Schmp. 146°. Die Analyse stimmte, ohne dass ich es umkrystallisirte.

$C_7H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 45.90, H 4.8.
Gef. » 45.91, » 5.01.

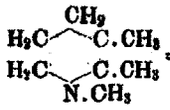
Das Goldsalz krystallisirte ich aus Wasser von 60° um, da bereits bei 65° eine Reduction zu metallischem Gold eintritt. Es schied sich alsdann in federförmigen Kryställchen aus; in Aether ist es schwer löslich. Schmp. 140°.

$C_7H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 43.87. Gef. Au 43.95.

Das Quecksilbersalz erhielt ich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein. Es ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich. Schmp. unter Schwärzung 211°.

$C_7H_{13}N.HCl + 5\,HgCl_2$. Ber. C 5.61, H 0.93, Hg 66.80.
Gef. » 5.80, » 1.21, » 66.77.

Auch mit Methylamin brachte ich das Bromid zusammen, um die Base



$= C_8H_{15}N$,

N-Methyl-Tetrahydrodimethylpyridin, zu erhalten. Ich verfuhr wie Lipp[1]); das überschüssige Methylamin destillirte ich nicht. Die Umsetzung erfolgt nicht so leicht, wie bei der Ammoniakbase, ausserdem bildet sich auch in grösserer Menge eine höher siedende Base; von einer solchen spricht auch Lipp bei der Bereitung seiner homologen Base. Auch hier ist wieder die Entwässerung sehr schwierig, mir ist sie jedenfalls nicht vollkommen gelungen. Die Base ist eine stark und unangenehm riechende Flüssigkeit von etwas dickflüssigem Charakter, die bei 165—167° siedet. Mit Wasser ist sie sehr leicht flüchtig, mit Aether in geringerem Maasse, als die ersterwähnte Base; mit Salzsäure bildet sie weisse Nebel. Sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform sehr leicht löslich. Beim Aufbewahren färbt sie sich viel langsamer bräunlich, als die ersterwähnte Base. Ihr salzsaures Salz ist leicht zerfliesslich und daher nicht näher von mir unter-

[1]) Ann. d. Chem. 289, 216.

sucht. Das Platinsalz fällt ölig aus. Das Pikrat, ein dichter, gelber Niederschlag, reinigte ich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, es ist in Aether schwer löslich und schmilzt bei 152°.

$C_8H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 47.5, H 5.4.
Gef. » 47.2, » 5.8.

Das Goldsalz ist viel schwerer reducirbar, als das der zuerst dargestellten Base, ich konnte es daher aus heissem Wasser umkrystallisiren. In Aether ist es unlöslich und schmilzt unter Zersetzung bei 158°.

$C_8H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 42.54. Gef. Au 42.49.

11. S. Avery und Benton Dales: Die Fehler-Quellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens.

(Eingeg. am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die Schwierigkeiten, die der Erlangung von chemisch reinem Eisen im Wege stehen, sind wohl bekannt. Die Verunreinigungen im elektrolytischen Eisen aber sind nur oberflächlich untersucht worden. Um festzustellen, in welchem Maasse diese Verunreinigungen die quantitative Bestimmung des Eisens durch Elektrolyse beeinflussen, führten wir eine grosse Anzahl von Versuchen aus, von denen einige hier mitgetheilt werden sollen.

Die Bestimmung von Eisen in Ammoniumdoppeloxalatlösungen.

Diese Methode wurde erst von Parodi und Mascazzini[1]) vorgeschlagen und von Classen[2]) weiter ausgearbeitet. Wir folgten den Vorschriften des letzteren. Drei Bestimmungen wurden genau nach Classen ausgeführt. Wir benutzten eine Lösung von Eisenoxydulsulfat, deren Eisengehalt als Eisenoxyd in einer Anzahl von genau übereinstimmenden Versuchen festgestellt wurde. Angewendet: 0.3404 g Eisen, 8 g Ammoniumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

	Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt	Temperatur des Raumes	Dauer	Gefunden
1.	0.94—1	4.2—4.3	—	4 Std.	0.3407 g
2.	0.9—1.4	4.1—4.4	—	5 »	0.3401 »
3.	0.9—1	4.1—4.3	—	5 »	0.3405 »

Diese Resultate stimmen gut mit den von Classen angegebenen überein.

---

[1]) Gazz. Chim. Ital. 8.

[2]) Classen und von Reiss, diese Berichte 14, 1622 oder Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 3. Engl. Auflage, S. 137.

Die obigen Flüssigkeiten wurden nun nach der Elektrolyse zum Trocknen abgedampft, zur Fortschaffung von Ammonium- und Oxalsäure-Verbindungen geglüht und das Eisen im Rückstand als Eisenoxyd bestimmt. Das gefundene Gewicht entsprach in (1) 0.0017 g, in (2) 0.0009 g und in (3) 0.0012 g Eisen. Das Eisen wurde in keinem Falle durch den elektrischen Strom vollständig abgeschieden, obgleich die Metallniederschläge in (1) und (3) etwas zu schwer waren.

Einen Eisenniederschlag lösten wir in einer sauren, gesättigten Lösung von Kupferkaliumchlorid. Eine feinvertheilte Substanz, die wie Kohlenstoff aussah, blieb in der Lösung zurück.

Einen andern Eisenniederschlag, welcher auf einem vorher ausgeglühten Platinstreifen abgeschieden war, glühten wir in einem kleinen Verbrennungsofen in einem Sauerstoffstrome. Die entweichenden Gase wurden in frisches Barytwasser geleitet, worauf sich ein schwerer weisser Niederschlag von Baryumcarbonat ergab. Zum Vergleich wurde eine Bestimmung durchgeführt, ohne das Eisen einzuschieben; doch gab das Barytwasser keine Spur einer Fällung.

Nimmt man nun an, dass Kohlenstoff die einzige Beimengung sei, so zeigen die oben angeführten Bestimmungen (1), (2), (3) ein Uebergewicht, welches einem Kohlenstoffgehalt von 0.17 pCt. bis 0.59 pCt. des angewandten Eisens entspricht. Wie allgemein bekannt, bietet die directe Bestimmung durch die Verbrennung das beste Verfahren, den Kohlenstoffgehalt genau festzustellen. Zu diesem Zweck wurden zwei Geissler'sche Apparate von möglichst gleicher Grösse und Schwere mit denselben Quantitäten von Aetzkali und Kalilauge gefüllt. Den einen davon benutzten wir zur Absorption der Gase, den andern als Gegengewicht. Der gastrockneude Apparat war so eingerichtet, dass Sauerstoff oder Luft durch das Verbrennungsrohr und einen Geissler'schen Apparat eine Stunde lang geleitet werden konnte, ohne das Gewicht des letzteren zu ändern. Prüfungshalber wurde der ganze Apparat Controllversuchen unterworfen, die zwischen je zwei auf einander folgenden Verbrennungen stattfanden. Das Eisen, dessen Kohlenstoffgehalt festzustellen war, schieden wir auf vorher im Sauerstoffstrome ausgeglühten Silberstreifen ab. Die Gewichte von Kohlenstoff, aus den gefundenen Gewichten der Kohlensäure berechnet, folgen:

Gewicht der Niederschläge	Kohlenstoff
0.8270 g	0.0035 g
0.8247 »	0.0018 »
0.8236 »	0.0017 »
0.8218 »	0.0018 »
0.8264 »	0.0019 »
0.6743 »	0.0014 »

Diese Resultate zeigen einen Kohlenstoffgehalt von 0.21 pCt. bis 0.42 pCt. des Eisengewichts.

Aus diesen Bestimmungen, so wie auch aus anderen, hier nicht angegebenen schliessen wir, dass, wenn das von Classen vorgeschlagene Verfahren genau eingehalten wird, das Durchschnittsgewicht des mit dem Eisen abgeschiedenen Kohlenstoffs sich auf 0.22 pCt. des Niederschlaggewichts beläuft, und dass circa dieselbe Quantität von Eisen noch in der Lösung zurückbleibt.

Die Bestimmung von Eisen in citronensauren Lösungen.

Diese Methode wurde von Smith[1]) vorgeschlagen und in der ersten Auflage seines Buches als »vortrefflich für Eisenbestimmungen geeignet« charakterisirt. Nicholson und Avery[2]), sowie fast gleichzeitig Heidenreich[3]), haben bewiesen, dass Eisen, das aus citronensauren Lösungen abgeschieden wurde, immer durch Kohlenstoff verunreinigt ist. Trotzdem ist die Methode in einer neuen Auflage des Buches mit denselben Worten, nur unter Hinzufügung des Satzes: »Der Eisenniederschlag enthält zuweilen Kohlenstoff« beschrieben. Die von Heidenreich erlangten Resultate wurden durch unsere Versuche völlig bestätigt.

Drei Bestimmungen wurden nach Smith's Anweisungen ausgeführt. Dabei gebrauchten wir Eisen als Eisenoxydulsulfat. Angewendet: 0.0300 g Eisen, 20 ccm citronensaure Natriumlösung (28 g per 1/4 L), etwas freie Citronensäure.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt	Dauer	Gefunden
0.5—0.75	6.9—7.3	4 Std.	0.0316 g
1 —1.6	9 —10	3 »	0.0316 »
1 —1.5	8.5—10	2 »	0.0304 »

Drei andere Bestimmungen wurden wie oben ausgeführt, nur mit dem Unterschied, dass die Lösung circa viermal so viel Eisen und auch citronensaures Natrium enthielt.

Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt	Dauer	Gefunden	Anstatt
0.63—0.86	4.6—5	15 Std.	0.1408 g	0.1379 g
0.51—0.7	4.1—4.8	15 »	0.1409 »	0.1379 »
1.2 —1.5	—	16 »	0.1413 »	0.1379 »

In einer vierten Bestimmung, die abgesehen von der Dauer — diesmal 24 Stunden — den oben angeführten genau entsprach, ergab der Niederschlag ein Gewicht von 0.1433 g.

[1]) Smith, Elektrochemische Analyse, 2. Eng. Auflage, S. 92.
[2]) Journ. Am. Chem. Soc. 18, 657.
[3]) Diese Berichte 29, 1585.

Nimmt man nun wieder an, dass das Uebergewicht gänzlich und allein von Kohlenstoff herrührt, so variirt der Kohlenstoffgehalt in den obigen Bestimmungen zwischen 1.3 pCt. und mehr als 5.0 pCt. Eine Verbrennung zeigte 1.45 pCt. Kohlenstoff in einem Eisenniederschlag. In letzterem Versuche wurde nicht alles in der Lösung erhaltene Eisen auf dem Streifen abgeschieden. Der Kohlenstoffgehalt tritt immer im Verhältniss zur Vollkommenheit des Abscheidungsprocesses auf. Obgleich der Kohlenstoffgehalt beträchtlich variirt, sind wir doch durch viele Versuche zur Ueberzeugung gekommen, dass der Eisenniederschlag gewöhnlich durch circa 2.0 pCt. Kohlenstoff verunreinigt ist.

Die Bestimmung von Eisen in Ammoniummetaphosphatlösungen.

Diese Methode wurde, in ihrer gegenwärtigen Form, von Moore[1]) zuerst mitgetheilt. Folgt man ihr genau, so ergeben sich gleichmässigere Resultate, als man sie durch die vorigen Methoden erreicht; auch ist weit weniger Gefahr vorhanden, dass sich während der Elektrolyse Eisenoxydverbindungen ausscheiden. Beim Gebrauch einer Stromstärke von 1200 ccm Knallgas pro Stunde soll sich nach Moore 0.75 g Eisen schnell und vollständig in einer Stunde abscheiden. Unsere Versuche bewiesen, dass bei einer Stromstärke von N. $D_{100} = 2$ Ampère und einer Elektrodenspannung von 5 Volt 0.2 g Eisen in kaum weniger als 5 Stunden abgeschieden wurde. Unter den soeben angeführten Bedingungen führten wir eine Anzahl von Bestimmungen aus.

Angewendet	Gefunden
0.2392 g	0.2403 g
0.2300 »	0.2310 »
0.2300 »	0.2308 »
0.2300 »	0.2305 »
0.5798 »	0.5802 »

Die Flüssigkeiten in den drei letzten Versuchen enthielten nach der Analyse Eisen, welches sich leicht durch Schwefelammonium erkennen liess.

Löst man die Niederschläge in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so bleibt ein schwarzer Rückstand, der zu schwer ist, um Kohlenstoff zu sein. Er ist löslich in heisser, concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, und leicht löslich in Königswasser, ist aber in verdünnten Säuren unlöslich. Man erhält eine klare Lösung dadurch, dass man den Niederschlag in verdünnter Salzsäure auflöst, der durch Kochen concentrirten Flüssigkeit Salpetersäure zusetzt und sie er-

[1]) Moore, Chem. News 53, 209.

wärmt. Nachdem das Eisen durch Schwefelammonium weggeschafft ist, kann man in dem Filtrat leicht durch Ammoniummolybdat Phosphorsäure erkennen.

Einen Niederschlag, den wir auf einem vorher ausgeglühten Silberstreifen erhalten hatten, glühten wir in einem Strome von Sauerstoff. Die Gase wurden durch Barytwasser geleitet, und es ergab sich eine leichte doch merkliche Fällung, welche alle Eigenschaften des Baryumcarbonats besass.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die hier gegebenen Resultate zeigen: dass das nach Classen abgeschiedene Eisen 0.15 pCt. bis 0.5 pCt. Kohlenstoff enthält; dass das nach Smith bestimmte Eisen 1.2 pCt. bis 5.0 pCt. enthält; dass die nach Moore's Methode erlangten Resultate ein Uebergewicht der Niederschläge von 0.2 pCt. bis 0.5 pCt. zeigen, welches theilweise oder gänzlich von Phosphor und Kohlenstoff herrührt.

Chemical Laboratory, University of Nebraska.

12. Thomas B. Baillie und Julius Tafel: Reduction von Acylaminen zu Alkylaminen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 2. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolffenstein.)

Durch die Untersuchungen des Einen von uns über die Constitution des Strychnins ist unter Anderem der Beweis erbracht worden, dass in diesem Alkaloïd ein Sauerstoffatom einer amidartig gebundenen Carbonylgruppe angehöre [1]). In neuerer Zeit ist es gelungen, dieses Sauerstoffatom durch Wasserstoff zu ersetzen und so zu einer Base zu gelangen, welche alle chemische Eigenschaften der alkylirten Tetrahydrochinoline aufweist [2]).

Die Reduction des Amidsauerstoffs gelang beim Strychnin recht glatt durch Elektrolyse einer stark schwefelsauren Lösung des Alkaloïds. Wir haben nun eine Untersuchung darüber begonnen, in wie weit sich etwa diese Methode zur Gewinnung anderer Alkylamine aus Acylaminen verwerthen lasse, und es hat sich ergeben, dass eine Reihe der einfachen Acylamine in der That der elektrolytischen Reduction in dem gewünschten Sinne zugänglich ist, so Benzamid, Dimethylbenzamid, dann Acetanilid, Acetyl-o-toluidin, ferner Acetyl-

[1]) Ann. d. Chem. 264, 36. [2]) Ann. d. Chem. 301, 289.

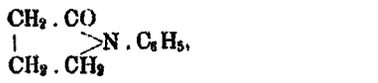
tetrahydrochinolin und Benzoylpiperidin. Die Reduction verläuft hier mehr oder weniger glatt nach der Gleichung:

$$R.NH.CO.R_1 + 4H = R.NH.CH_2.R_1 + H_2O.$$

Beim Acetamid und beim Acetylpiperidin konnten wir dagegen die Bildung von Aethylamin und Aethylpiperidin in irgend erheblicher Menge nicht nachweisen.

Bei einer grösseren Zahl von Amiden endlich scheitert die Methode unter den bisher eingehaltenen Bedingungen von vornherein an der Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit der Amide in Schwefelsäure. So z. B. bei Phenacetin, Acetylmesidin, Benzanilid, Benzoyltetrahydrochinolin.

Wir haben im Weiteren versucht, auch einige complicirtere amidartige Stoffe zu reduciren, welche die Amidgruppe als Glied eines Ringes enthalten. Das 2-Methylpyrrolidon, welches von Natrium in amylalkoholischer Lösung zu 2-Methylpyrrolidin reducirt wird, hat sich der elektrolytischen Reduction nicht zugänglich erwiesen, dagegen haben wir das Succinanil recht glatt in Phenylpyrrolidon,



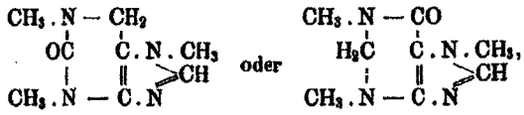
$$\begin{array}{l} CH_2.CO \\ | \qquad >N.C_6H_5, \\ CH_2.CH_2 \end{array}$$

überführen können. Damit ist dieses Pyrrolidonderivat, welches von Anschütz und Beavis[1]) durch Reduction von Dichlormaleïnanilchlorid mit Natriumamalgam und Eisessig in ätherischer Lösung erhalten worden ist, zu einem leicht zugänglichen Körper geworden.

Nach den bisher angeführten Beispielen positiver Ergebnisse möchte es erscheinen, dass zum Gelingen unserer Reaction das Vorhandensein eines Benzolkerns im Molekül des Acylaminkörpers erforderlich sei.

Die ebenfalls gelungene, recht glatt verlaufende Reduction des Caffeïns, $C_8H_{10}N_4O_2$, zu einem sauerstoffärmeren Körper, $C_8H_{12}N_4O$, beweist jedoch zum Mindesten, dass der Benzolkern in diesem Einflusse auch durch eine anderweitige dichte Atomgruppirung ersetzt werden kann.

Für das Reductionsproduct des Caffeïns, welches wir bis auf Weiteres Desoxycaffeïn nennen wollen, kommen in erster Linie folgende Formeln in Betracht:



$$\begin{array}{l} CH_3.N-CH_2 \\ \quad OC \quad C.N.CH_3 \\ \quad | \quad \| \quad >CH \\ CH_3.N-C.N \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3.N-CO \\ \quad H_2C \quad C.N.CH_3, \\ \quad | \quad \| \quad >CH \\ CH_3.N-C.N \end{array}$$

wonach es einer bisher nicht bekannten Körperklasse, den Hydropurinen, angehört. Mit dieser Auffassung als ungesättigtes Hydro-

[1]) Ann. d. Chem. 295, 39.

derivat eines besonders beständigen Ringsystems steht die auffallend grosse Oxydirbarkeit des Körpers in vollem Einklang. Von den eben aufgestellten Formeln scheint uns die erste die grössere Wahrscheinlichkeit zu besitzen. Mit Versuchen, einen sicheren experimentellen Beweis für eine derselben zu schaffen, sind wir gegenwärtig beschäftigt.

Das Desoxycaffeïn zeigt dem Caffeïn gegenüber prägnante Unterschiede im chemischen Verhalten [1]). Wie erwähnt, wird es ungemein leicht oxydirt, ebenso leicht wird es von Brom und zwar zuvörderst unter Substitution angegriffen. Es ist ferner weit stärker basisch als Caffeïn. Während die Salze des Caffeïns zumeist von Wasser völlig zersetzt werden, bildet das Desoxycaffeïn mit starken Säuren krystallisirte, wasserbeständige, z. Th. in Wasser sehr leicht lösliche Salze. Beim Kochen des Desoxycaffeïns mit Barytwasser tritt Spaltung ein. Die Untersuchung der Spaltungsproducte ist noch nicht abgeschlossen.

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen, mit Ausnahme der Reduction des Caffeïns, wurde die Elektrolyse genau in der von dem Einen von uns in der dritten Abhandlung über Strychnin [2]) beschriebenen Weise vorgenommen, nur wurden kleinere Apparate benutzt, und zwar kamen bei Verwendung von 3 g Substanz Thonzellen mit einer inneren Weite von 30 mm und eine flache Bleikathode von 15 mm Breite, bei Verwendung von 10 g Substanz Zellen von 50 mm Weite und eine Bleikathode von 35 mm Breite zur Verwendung. Die Kathode wurde so tief in die Zelle eingesenkt, dass sie eben noch, ohne den Boden zu berühren, rotiren konnte. Im Folgenden sind für jede Operation die Mengenverhältnisse der Reagentien im Kathodenraum und Anodenraum, die Stromstärke, die beobachtete Temperatur und endlich die Reactionsdauer aufgeführt. Wenn Kühlung nothwendig schien, wurde der ganze Apparat in eine Wanne mit Eiswasser gestellt. Es sei übrigens besonders hervorgehoben, dass wir, mit einziger Ausnahme des Caffeïns, bisher auf die Eruirung der günstigsten Bedingungen für den einzelnen Fall nicht eingegangen sind. Die Erfahrungen beim Caffeïn machen es wahrscheinlich, dass durch Abänderung der Bedingungen einzelne der im Folgenden angeführten

[1]) Durch Reduction des Theobromins habe ich ein dem Desoxycaffeïn ganz analoges Product mit prachtvollen äusseren Eigenschaften gewonnen, das in Bälde beschrieben werden soll. Ich habe ferner eine ebenfalls später zu beschreibende Methode ausgearbeitet, welche den Verlauf solcher Reductionen in bequemer Weise zu verfolgen gestattet. Ich beabsichtige an Hand derselben die Reaction auf weitere Purinderivate, sowie überhaupt amidartig constituirte Körper auszudehnen und darf wohl die Bitte aussprechen, dass mir dieses Gebiet für einige Zeit überlassen bleibe. Tafel.

[2]) Ann. d. Chem. 301, 302.

Ausbeuten nicht unwesentlich gesteigert werden können und insbesondere, dass die Versuchsdauer in einigen Fällen kürzer bemessen werden darf, als wir es gethan haben. Endlich haben uns besondere Versuche am Caffeïn gezeigt, dass die Vortheile einer beweglichen, als Rührer verwendeten Kathode, wenigstens bei Verarbeitung verhältnissmässig kleiner Mengen, nicht so wesentliche sind, dass sie die grosse Unbequemlichkeit, welche der Verwendung eines solchen Apparates im Laboratorium anhaftet, aufwiegen würden. Die im Folgenden beschriebenen Resultate werden sich also voraussichtlich nur wenig ändern, wenn die Versuche mit feststehender Kathode ausgeführt werden.

Benzylamin aus Benzamid.

10 g Benzamid in 60 g concentrirter Schwefelsäure und 40 g Wasser; im Anodenraum 20-procentige Schwefelsäure. 2 Ampère. 5° bei Eiskühlung. 8½ Stunden. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit gelb und bald scheidet sich ein bernsteingelbes Harz ab, während intensiver Bittermandelölgeruch auftritt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt und sorgfältig mit Aether ausgezogen. Die mit Kaliumcarbonat getrockneten Aetherauszüge hinterliessen beim Abdestilliren des Aethers ein Oel, dessen Haupttheil zwischen 176° und 184° überging und mit Phenylhydrazin reichliche Mengen eines Hydrazons lieferte, welches, am gleichen Thermometer mit einer aus reinem Benzaldehyd dargestellten Probe von Benzaldehydphenylhydrazon erhitzt, übereinstimmend mit diesem bei 154—156°[1]) schmolz. Das Oel bestand also jedenfalls zum grössten Theil aus Benzaldehyd, dem wohl Benzylalkohol beigemengt war. Der Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten krystallinisch und bestand zumeist aus unverändertem Benzamid.

Die mit Aether ausgezogene schwefelsaure Lösung wurde mit Baryumcarbonat nahezu neutralisirt, filtrirt und das Filtrat abgedampft. Die zurückbleibende Salzmasse wurde mit Kali destillirt, das übergehende Oel mit Kali entwässert und wieder destillirt. Es ging unter 745 mm Druck zwischen 184° und 186° (Faden ganz im Dampf) über und zeigte auch im Uebrigen alle Eigenschaften des Benzylamins. Zum Ueberfluss wurde es noch in's Hydrochlorat übergeführt, dieses aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt.

$C_7H_{10}NCl$. Ber. Cl 24.70. Gef. Cl 24.47.

Die Ausbeute an Benzylamin war nur sehr gering, nämlich 0.75 g der reinen Base.

---

[1]) Der Schmelzpunkt des Körpers findet sich in der Literatur zu 152.5° angegeben.

Dimethylbenzylamin aus Dimethylbenzamid.

5 g Dimethylbenzamid in 30 g 50-procentiger Schwefelsäure. Im Anodenraum 20-procentige Schwefelsäure. 2 Ampère. 35° ohne Kühlung. 10 Stunden. Die mit Wasser verdünnte Reactionsflüssigkeit wurde mit Aether extrahirt, welcher 0.6 g unverändertes Amid aufnahm. Die saure Lösung wurde, wie beim Benzylamin beschrieben, weiter behandelt. Die Ausbeute an reinem Dimethylbenzylamin vom Sdp. 180—181° unter 749 mm Druck (Faden ganz im Dampf) betrug 1.3 g, also 63 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

$C_9H_{13}N$. Ber. N 10.30. Gef. N 10.34.

Das Dimethylbenzylamin ist von Jackson und Wing[1]) aus Benzylchlorid und Dimethylamin erhalten worden. Sie geben den Siedepunkt zu 183—184° bei 765 mm Druck an und beschreiben die Base als in Wasser unlöslich. In Wirklichkeit löst sich das Dimethylbenzylamin in kaltem Wasser in ziemlich reichlicher Menge und die kalt gesättigte, stark alkalisch reagirende Lösung trübt sich bei gelindem Erwärmen unter Abscheidung der Base. Beim Abkühlen verschwindet die Trübung wieder. Die Löslichkeit der Base in Wasser nimmt also mit steigender Temperatur stark ab. Mit Wasserdämpfen ist der eigenthümlich aromatisch riechende Körper sehr leicht flüchtig.

Aethylanilin aus Acetanilid.

10 g Acetanilid in 100 g 70-procentiger Schwefelsäure. Im Anodenraum 20-procentige Schwefelsäure. 5 Ampère. 18° bei Eiskühlung. 9 Stunden. Nach 5-stündiger Elektrolyse schied sich ein Theil des Acetanilids aus und löste sich während der Operation nicht mehr vollständig auf. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde nach 12-stündigem Stehen vom auskrystallisirten, unveränderten Acetanilid (5 g) abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde mit Schwefelsäure angesäuert und unter Kühlung mit 2.5 g Natriumnitrit versetzt, nach einigem Stehen mit Aether extrahirt und der Aether abdestillirt. Es blieb ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oel zurück, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse (1.5 g) wurde einmal aus Alkohol und einmal aus Eisessig umkrystallisirt und erwies sich nach Schmelzpunkt (119°), Liebermann'scher Nitrosoreaction und nach dem Stickstoffgehalt als *p*-Nitronitrosoäthylanilin.

$C_8H_9N_3O_3$. Ber. 21.53. Gef. N 21.01.

Die Entstehung dieses von Meldola und Streatfeild[2]) zuerst beschriebenen Körpers beweist, dass das Acetanilid zum Theil in dem gewünschten Sinne reducirt worden ist. Seine Bildung aus bei der

[1]) Am. chem. Journ. 9, 79. [2]) Journ. of the chem. soc. 49, 61.

Reduction entstandenem Aethylanilin in stark schwefelsaurer Lösung mit überschüssigem Natriumnitrit hat nach den neuerdings von Stoermer publicirten Erfahrungen[1]) kaum etwas Auffallendes an sich.

In gleicher Weise, wie Acetanilid, wurde Acetyläthylanilin behandelt. Hier blieb aber weitaus der grössere Theil der Substanz unverändert. Aus dem angesäuerten Wasserdampfdestillat wurde jedoch mit Natriumnitrit ein grünes Nitrosoproduct in geringer Menge gewonnen, sodass auch hier das Eintreten der Reaction wahrscheinlich gemacht ist.

Aethyl-*o*-Toluidin aus Acetyl-*o*-Toluidin.

10 g Acetyltoluidin in 60 g concentrirter Schwefelsäure und 40 g Wasser gelöst, wurden wie das Acetanilid elektrolysirt. Unverändert wurden zurückgewonnen 3.25 g. Die Menge des durch Natriumnitrit aus der schwefelsauren Lösung abgeschiedenen öligen Nitrosamins betrug 5 g, also auf die überhaupt in Reaction getretene Substanz berechnet 67.5 gCt. der möglichen Menge. Das Nitrosamin wurde mit Zinn und Salzsäure in gewohnter Weise wieder in das secundäre Amin übergeführt. Dasselbe siedete unter 737 mm Druck bei 214—216°.

$C_9H_{13}N$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.60.

Es lag also Aethyl-*o*-Toluidin vor, für welches Reinhardt und Staedel[2]) den Siedepunkt 213—214° angaben.

Aethyltetrahydrochinolin aus Acetyltetrahydrochinolin.

10 g Acetyltetrahydrochinolin in 60 g concentrirter Schwefelsäure und 40 g Wasser. Im Anodenraum 20-procentige Schwefelsäure. Die Reductionsflüssigkeit wurde mit Baryumcarbonat von dem grössten Theil der freien Schwefelsäure befreit, filtrirt und nach dem Uebersättigen mit Natriumcarbonat mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Abdestilliren des Aethers 7 g eines gelblichen Oeles, welches zum weitaus grössten Theil zwischen 254° und 260° überging. Die Fraction 256—258° (unter 765 mm Druck) wurde analysirt.

$C_{11}H_{15}N$. Ber. N 8.69. Gef. N 9.02.

Das Oel liefert in saurer Lösung mit Eisenchlorid die für Alkyltetrahydrochinoline charakteristische, in der Siedehitze beständige Rothgelbfärbung. Es lag also zweifellos Aethyltetrahydrochinolin[3]) vor. Die Ausbeute betrug 76 pCt. der theoretisch möglichen Menge,

[1]) Diese Berichte 31, 2523. [2]) Diese Berichte 16, 31.

[3]) Vgl. Wischnegradsky, diese Berichte 13, 2400 und Claus und Stegelitz, daselbst 17, 1328.

d. h. die Reaction verläuft hier recht glatt, ähnlich wie beim Acetyl-o-Toluidin und im Gegensatz zum Acetanilid und Aethylacetanilid. Es scheint also das Vorhandensein einer Seitenkette in der o-Stellung zur Acylamidogruppe des Benzolkernes für den Verlauf der Reduction günstig zu sein. Die Untersuchung, ob vielleicht die Reduction noch leichter vor sich gehe, wenn beide o-Stellungen besetzt sind, wollten wir am Acetylmesidin ausführen. Sie scheiterte aber an der Schwerlöslichkeit dieser Substanz in Schwefelsäure.

Benzylpiperidin aus Benzoylpiperidin.

3 g Benzoylpiperidin wurden mit 30 g 70-procentiger Schwefelsäure übergossen, wobei zunächst ein Theil ungelöst bleibt. Aber schon nach halbstündiger Elektrolyse mit 2 Ampère bei 40° trat völlige Lösung ein. Dauer 10 Stunden. Die fast farblose Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge nahezu neutralisirt und mit Aether extrahirt, der aber nur 0.2 g unverändertes Benzoylpiperidin aufnahm. Die saure Lösung wurde mit Alkali übersättigt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren desselben blieb ein Oel, welches nach dem Trocknen mit Kali zwischen 243° und 247° destillirte. Seine Menge betrug 2 g, was 77 pCt. der theoretisch berechneten Menge entspricht. Die etwa 1 g betragende Fraction 245° — 247° wurde analysirt und erwies sich als Benzylpiperidin[1]).

$C_{12}H_{17}N$. Ber. N 8.00. Gef. N 8.11.

Phenylpyrrolidon aus Succinanil.

10 g Succinanil in 90 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit 10 g Wasser versetzt. Im Anodenraum 40-procentige Schwefelsäure. 5 Ampère. 50° (ohne Kühlung). 9 Stunden. Die Flüssigkeit wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und stehen gelassen. Dabei scheiden sich direct 3 g farbloses Phenylpyrrolidon[2]) vom Schmp. 64—68° ab. Das Filtrat wurde mehrmals mit Aether ausgezogen, der beim Abdestilliren noch weitere 3.2 g des gleichen Productes hinterliess. Das Ganze wurde im Vacuum über Schwefelsäure scharf getrocknet und aus der 25-fachen Menge Petroläther umkrystallisirt.

$C_{10}H_{11}NO$. Ber. C 74.53, H 6.83, N 8.69.
Gef. » 74.90, 74.89, » 6.98, 7.09, » 8.71.

Die zur zweiten Verbrennung verwendete Substanz war im Vacuum destillirt.

[1]) Schotten (diese Berichte 15, 423) fand den Siedepunkt 245°.

[2]) Anschütz und Beavis (Ann. d. Chem. 295, 39) fanden 68—69°.

Desoxycaffeïn, $C_8H_{12}N_4O$, H_2O.

1 Theil Caffeïn wird in 2.5 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 2.5 Theilen Wasser gelöst und in einer Thonzelle als Kathodenraum unter Anwendung von Bleielektroden mit einer ungefähren Stromdichte an der Kathode von 15 Ampère pro qdm elektrolysirt. Der Anodenraum wird mit 50-procentiger Schwefelsäure beschickt, die Temperatur durch Wasserkühlung auf 20—30° gehalten. Bei Anwendung einer Kathode von 1.6 qdm Oberfläche pro 100 g Substanz ist die Reduction nach 4 Stunden in der Hauptsache beendet, sodass es nicht zweckmässig ist, sie weiterzuführen. Die Reductionsflüssigkeit wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit gelöschtem Kalk alkalisch gemacht und vom Gyps abgesaugt. Das Filtrat wird, eventuell nach vorausgegangener Concentration im Vacuum, mit Chloroform ausgeschüttelt, beim Verdampfen des letzteren bleibt das Desoxycaffeïn als schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück.

Zur Reinigung wird 1 Theil der (am besten im Vacuum) bei 60—100° scharf getrockneten Masse in 2 Theilen 10-procentiger Salzsäure gelöst und die Lösung einige Male mit geringen Mengen Chloroform ausgeschüttelt, wobei etwas unverändertes Caffeïn, sowie färbende Beimengungen in Lösung gehen. Dann wird alkalisch gemacht und wieder mit Chloroform extrahirt. Diese Chloroformlösung hinterlässt beim Abdunsten das Desoxycaffeïn in sehr reinem Zustande und einer Ausbeute von etwa 70 pCt. des angewandten Caffeïns.

Zur Analyse wurde das Product mehrmals aus warmem Essigester umkrystallisirt. Es zeigte dann nach kurzem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure die Zusammensetzung $C_8H_{14}N_4O_2$.

$C_8H_{14}N_4O_2$. Ber. C 48.48, H 7.07.
Gef. » 48.52, » 7.23.

Bei längerem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure, rascher bei 100°, verliert die Substanz ein Molekül Wasser.

$C_8H_{12}N_4O$, H_2O. Ber. Verlust 9.09. Gef. Verlust 9.29.

Die wasserfreie Substanz zeigt die Zusammensetzung $C_8H_{12}N_4O$.

Ber. C 53.33, H 6.66, N 31.28.
Gef. » 53.08, 52.95, » 6.96, 6.82, » 31.30.

Das wasserhaltige Desoxycaffeïn schmilzt im Capillarrohr rasch erhitzt gegen 118°. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 147—148° (uncorr.) und lässt sich im Vacuum unzersetzt destilliren. Bei 15—16 mm Druck geht sie zwischen 245° und 248° als farblose,

bei Zutritt von Luft sich sofort braun färbende Flüssigkeit über, welche beim Erkalten rasch erstarrt. Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton nehmen das Desoxycaffeïn schon in der Kälte sehr leicht auf. Die wässrige Lösung reagirt neutral, sie entfärbt Bromwasser momentan und reducirt zum Unterschied von Caffeïn Kaliumpermanganatlösung sofort. Von siedendem Essigester sind zur Lösung der wasserhaltigen Substanz etwas mehr, zur Lösung der wasserfreien etwas weniger als 10 Theile nöthig. Erstere krystallisirt beim Erkalten in langen Nadeln, letztere in körnigen Krystallen. Concentrirte Schwefelsäure oxydirt das Desoxycaffeïn unter heftiger Reaction. Wird dasselbe mit verdünnter Salzsäure und Kaliumchlorat gekocht, die Oxydationsflüssigkeit abgedampft und der Rückstand mit Ammoniak versetzt, so entsteht eine violette Färbung. Beim Kochen mit ammoniakalischer Kupferlösung scheidet die wässrige Lösung langsam einen braunen Spiegel ab, dagegen wird sie von Fehling'scher Lösung nicht oxydirt. Quecksilberkaliumjodid, Cadmiumkaliumjodid und Phosphorwolframsäure erzeugen in einer zehnprocentigen Lösung der Base keinen Niederschlag. Wismuthkaliumjodid fällt auch aus sehr verdünnter Lösung nach einiger Zeit, aus etwas concentrirterer sofort ein schweres zinnoberrothes Pulver aus, welches unter dem Mikroskop keine deutlich krystallinische Structur zeigt. Ueberschüssige Phosphor-Molybdänsäure erzeugt auch noch in sehr verdünnten Lösungen einen weissen, erdigen, beim Stehen stahlblau werdenden Niederschlag. Nessler's Reagens im Ueberschuss fällt langsam ein wenig gefärbtes Oel, das bei längerem Stehen krystallisirt. Jodjodkalium und Jodjodwasserstoff erzeugen, im Ueberschuss angewendet, schwarzbraune Niederschläge. Quecksilberchlorid liefert auch in der sehr verdünnten Lösung des Desoxycaffeïns einen krystallinischen Niederschlag von Desoxycaffeïndimercurichlorid, ebenso überschüssige Pikrinsäure einen gelben Niederschlag des Pikrats.

Desoxycaffeïn-Dimercurichlorid, $C_8H_{12}N_4O.2HgCl_2$. Ein Körper dieser Zusammensetzung bildet sich in einer wässrigen Lösung des Desoxycaffeïns auf Zusatz von Quecksilberchlorid sofort als krystallinischer, aus grossentheils büschelförmig vereinigten Nädelchen bestehender Niederschlag, selbst wenn Base im Ueberschuss vorhanden ist. Der gleiche Körper entsteht langsam in einer Lösung des Hydrochlorats auf Zusatz überschüssigen Quecksilberchlorids. Es wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

$C_8H_{12}N_4OHg_2Cl_4$. Ber. N 7.77. Gef. N 7.61, 7.74.

Die Quecksilberverbindung ist in heissem Wasser und Aethylalkohol schwer, in warmem Methylalkohol leichter löslich. Aus der warmen, wässrigen Lösung krystallisirt sie beim Erkalten unverändert

aus. Wird die Lösung jedoch längere Zeit erhitzt, so scheidet sich allmählich ein amorpher Niederschlag ab.

Desoxycaffeïn-Hydrochlorat, $C_8H_{12}N_4O.HCl$. Das Salz wird am besten aus der Chloroformlösung der Base durch gasförmige Salzsäure gefällt, aus heissem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

$C_8H_{13}N_4OCl$. Ber. Cl 16.85. Gef. Cl 16.61.

Das Hydrochlorat ist in kaltem Wasser ungemein leicht löslich und löst sich auch leicht in heissem Alkohol, nicht aber in Aether und Chloroform. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt stark sauer, giebt aber an Chloroform nur ganz wenig Base ab. Sie liefert mit wenig Quecksilberchloridlösung nur eine beim Umschütteln verschwindende Trübung. Erst wenn 1 Molekül Quecksilberchlorid eingetragen ist, hat weiterer Zusatz die Abscheidung der oben beschriebenen Quecksilberverbindung zur Folge. Beim Erwärmen der Lösung des Hydrochlorats mit Kupferacetat tritt rasch eine Trübung ein, und es scheiden sich farblose Nädelchen neben einem grünlich-weissen, amorphen Niederschlag ab.

Desoxycaffeïn-Chloroplatinat fällt als goldgelber, in kaltem Wasser schwer löslicher, aus Nädelchen bestehender Niederschlag, der in heissem Alkohol fast unlöslich ist und beim Kochen mit Wasser sich ziemlich leicht auflöst, dabei jedoch Zersetzung erleidet, sodass er beim Erkalten nicht mehr krystallisirt.

Desoxycaffeïnpikrat. Das Salz fällt als schwefelgelber, aus eigenthümlich dendritisch angeordneten Nädelchen bestehender Niederschlag, der sich in etwa 65 Theilen kochenden Wassers auflöst und beim Erkalten in wohlausgebildeten, mikroskopischen Kryställchen (anscheinend Rhomboëdern) krystallisirt. Sie wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{14}H_{15}N_7O_8$. Ber. N 23.96. Gef. N 24.01.

Das Pikrat schmilzt bei 194—195° (uncorr.) unter Gasentwickelung. In Alkohol ist es fast unlöslich.

13. C. Paal und H. Apitzsch: Zur Kenntniss der Nitrosacylamine.

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

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit L. Lowitsch[1]) und S. Deybeck[2]) über das Verhalten der aus den freien organischen Sulfaminsäuren und Kalium- bezw. Natrium-Nitrit entstehenden sulfnitrosaminsauren Alkalisalze, $R.N<^{NO}_{SO_3Me}$, berichtet. Es wurde gefunden, dass diese Salze sich verschiedenen Reagentien gegenüber wie Diazoverbindungen verhalten. So konnte z. B. aus *p*-tolylsulfnitrosaminsaurem Kalium durch Einwirkung von Wasser *p*-Kresol, von Aethylalkohol und β-Naphtol *p*-Kresyl-äthyl- bezw.-β-naphtyl-äther, von concentrirter Jodwasserstoffsäure *p*-Jodtoluol erhalten werden. Analog verhielten sich die benzylsulfnitrosaminsauren Salze, die bei Einwirkung von Alkohol recht glatt in Benzyläthyläther übergingen:

$$C_6H_5.CH_2.N<^{NO}_{SO_3K} + C_2H_5.OH = C_6H_5.CH_2.O.C_2H_5 + N_2 + KHSO_4.$$

Ebenso wurde durch Behandlung mit Amylamin das Benzylamylamin (l. c.) dargestellt.

Auf diesem Wege konnte man also aus primären Aminen über die sulfnitrosaminsauren Salze unter Ersatz des Aminrestes durch .OR. oder .NR. zu den entsprechenden Aethern, oder zu secundären Aminen gelangen.

Es lag nahe, die Versuche auch auf die Nitrosacylamine zu übertragen, die, wie am Schlusse der Mittheilung von L. Lowitsch und dem Einen von uns in einer vorläufigen Notiz (l. c.) angegeben, in der That analoges Verhalten zeigen. In Folge äusserer Umstände sind diese Versuche noch nicht zum Abschlusse gekommen.

Nachdem aber kürzlich H. v. Pechmann[3]) die Reaction zwischen Nitrosobenzoylbenzylamin, $C_6H_5.CH_2.N<^{NO}_{CO.C_6H_5}$, und Aethylalkohol näher studirt hat, möchten wir nicht zögern, über einige, schon vor längerer Zeit ausgeführte Versuche zu berichten, die sich mit dem Verhalten des Benzylnitrosacetamids gegen primäre Alkohole und Basen beschäftigen. Zweck dieser Versuche war lediglich festzustellen, ob auch das Benzylnitrosacetamid wie die ähnlich con-

[1]) Diese Berichte 30, 869. [2]) Diese Berichte 30, 880.
[3]) Diese Berichte 31, 2640.

stituirten benzylsulfnitrosaminsauren Salze in Benzyläther und secundäre Benzylaminbasen überführbar sei.

Zur Einwirkung gelangten Aethyl- und *n*-Propyl-Alkohol, sowie Allylamin.

Während aber diese Agentien auf benzylsulfnitrosaminsaures Alkali verhältnissmässig glatt einwirken, nehmen die Reactionen beim *Benzylnitrosacetamid einen recht complicirten Verlauf.* Dementsprechend sind auch die Ausbeuten an Aether, bezw. secundärer Base, nur gering. Die zwischen Alkoholen und Nitrosacylaminen stattfindenden Reactionen sind durch die vorstehend erwähnte Untersuchung v. Pechmann's aufgeklärt worden. Wir haben die Nebenprocesse beim Benzylnitrosacetamid nicht weiter verfolgt, da wir nur den Nachweis führen wollten, dass primäre Alkohole und Basen auf Benzylnitrosacetamid wenigstens theilweise nach folgenden Gleichungen reagiren:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.CH_2.N{<}^{NO}_{COCH_3} + R.OH = C_6H_5.CH_2.OR + N_2 + CH_3.COOH.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5.CH_2.N{<}^{NO}_{COCH_3} + R.NH_2 = C_6H_5.CH_2.NHR + N_2 + CH_3.COOH.$$

Benzylnitrosacetamid, $C_6H_5.CH_2.N{<}^{NO}_{COCH_3}$.

Durch Umkrystallisiren gereinigtes Benzylacetamid wurde in wenig Eisessig gelöst und unter Kühlung gasförmige, salpetrige Säure eingeleitet. Die grüne Lösung giesst man hierauf in das mehrfache Volum Wasser, nimmt die ölig ausfallende Nitrosoverbindung in Aether auf, wäscht mit Natriumbicarbonat-Lösung und trocknet mit Chlorcalcium. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das *Benzylnitrosacetamid als dickflüssiges, gelbes Oel, das sich im* Exsiccator unter Lichtabschluss ziemlich lange unzersetzt hält. Zum Krystallisiren konnte die Verbindung nicht gebracht werden. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

$C_9H_{10}N_2O_2$. Ber. C 60.67, H 5.62, N 14.73.
Gef. » 60.69, 60.65, » 5.79, 6.27, » 15.44.

Einwirkung von Aethylalkohol auf die Nitrosoverbindung.

Siedender, absoluter Alkohol wirkt auf Benzylnitrosacetamid nur langsam ein. Rascher geht die Umsetzung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat vor sich. Die Reaction vollzieht sich unter starker Gasentwickelung. Nach beendigter Zersetzung wird Wasser zugegeben. Die sich ölig ausscheidenden Reactionsproducte werden mit festem Kaliumcarbonat getrocknet und dann destillirt. Die bei 180—195° übergehende Flüssigkeit wurde gesondert aufgefangen. Diese Fraction

besteht der Hauptsache nach aus Benzyläthyläther, enthält aber noch einen Ester der Benzoësäure beigemengt, wie sich bei der Behandlung mit Aetzkali zeigte. Nach der Verseifung wurde der Benzyläthyläther als farblose, angenehm riechende, bei 185° siedende Flüssigkeit gewonnen.

$C_9H_{12}O$. Ber. C 79.41, H 8.82.
Gef. » 79.68, 79.80, » 8.59, 9.21.

Das Auftreten eines Benzoësäureesters als Nebenproduct weist darauf hin, dass bei der Zersetzung der Nitrosoverbindung auch partielle Oxydation stattfindet.

Einwirkung von *n*-Propylalkohol.

Die Zersetzung des Benzylnitrosacetamids in *n*-propylalkoholischer Lösung geschah, wie vorstehend angegeben, unter Zusatz von kohlensaurem Kalium. Aus den öligen Reactionsproducten wurde der Benzyl-*n*-propyläther durch Destillation abgeschieden und durch Behandlung mit Aetzkali gereinigt. In der alkalischen Lösung konnte wieder Benzoësäure nachgewiesen werden. Der Benzyl-*n*-propyläther stellt eine angenehm riechende, farblose, ziemlich flüchtige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Sdp. 196° dar.

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80.00, H 9.33.
Gef. » 79.12, » 9.01.

Einwirkung von Allylamin.

Die Base wirkt auf Benzylnitrosacetamid mit grosser Heftigkeit unter starker Erwärmung ein. Es wurde daher das Nitrosamin (1 Mol.) in das mit dem mehrfachen Volum Aether verdünnte Allylamin ($2^1/_2$ Mol.) portionsweise eingetragen. Die Zersetzung geht unter Gasentwickelung vor sich und wird gegen Ende der Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein dickes Oel von complicirter Zusammensetzung, das nach Zusatz von Alkali im Wasserdampfstrom destillirt wird. Das Destillat, aus basischen und indifferenten Verbindungen bestehend, wurde durch Behandlung mit Säure von letzteren getrennt. Das aus der sauren Lösung durch Alkali abgeschiedene Basengemenge lieferte nach wiederholter Destillation eine bei 205—208° siedende, farblose Flüssigkeit von basischem Geruch, die mit salpetriger Säure ein gelbes, öliges, nicht mehr basisches Nitrosamin giebt. Wie die Analyse zeigt, ist das so erhaltene Benzylallylamin noch nicht rein.

Mit Rücksicht auf die geringe Ausbeute wurde vorläufig auf eine weitere völlige Reinigung der Base verzichtet.

$C_{10}H_{13}N$. Ber. C 81.63, H 8.84, N 9.52.
Gef. » 80.22, » 8.73, » 8.56.

14. Armin Fischer und F. Schaar-Rosenberg: Ueber Beizenfarbstoffe aus 5-Amidosalicylsäure.

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

(Eingegangen am 12. December.)

Unter den gegenwärtig technisch angewendeten, meist der Azoreihe angehörenden Salicylsäurefarbstoffen zeichnet sich das Diamantschwarz durch besondere Echtheit seiner Färbungen aus. Einen wesentlichen Bestandtheil seines Moleküls bildet die 5-Amidosalicylsäure.

Von dem Wunsche geleitet, diese leicht darstellbare Säure zur Gewinnung neuer Beizenfarbstoffe zu verwerthen, haben wir auf Veranlassung von Prof. Möhlau die folgende Untersuchung ausgeführt.

Darstellung der 5-Amidosalicylsäure.

Die 5-Amidosalicylsäure ist bisher durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure [1]), bezw. Zinn und Eisessig [2]), oder durch Elektrolyse einer Lösung von *m*-Nitrobenzoësäure in Vitriolöl [3]) gewonnen worden. E. Castellaneta hat im hiesigen Laboratorium beobachtet, dass sie in guter Ausbeute aus Salicylsäure selbst entsteht, indem man diese in Benzolazosalicylsäure verwandelt und den Azokörper reducirend spaltet.

Folgendes Verfahren hat sich bewährt.

Das Lösungsgemisch von 500 g salzsaurem Anilin, 600 g Salzsäure (spec. Gew. 1.19) und 3000 g Eis, welches die Temperatur — 20° zeigt, wird allmählich mit der Lösung von 290 g Natriumnitrit in 1 L Wasser vereinigt. Die Diazoniumchloridlösung lässt man nach weiteren 15 Minuten, ebenfalls unter Rühren, in die Lösung von 533 g Salicylsäure und 2200 g krystallisirter Soda in 10 L Wasser einlaufen. Das sich krystallinisch ausscheidende, gelbe Natriumsalz der Azosäure wird abfiltrirt, mit wenig Wasser ausgewaschen, darauf mit Wasser zu einem Brei angerührt und in die vorgewärmte Lösung von 1720 g Zinnchlorür in 3500 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) eingetragen. Die entfärbte, fast klare Flüssigkeit wird heiss filtrirt und das Filtrat mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt. Es scheidet sich eine farblose Krystallmasse, bestehend aus einem Gemenge von salzsaurer Amidosalicylsäure und salzsaurem Anilin, aus, die von der noch warmen Lösung durch Filtration getrennt und mit

[1]) Beilstein, Ann. d. Chem. 180, 243.
[2]) Hübner, Ann. d. Chem. 195, 18.
[3]) Gattermann, diese Berichte 26, 1850.

verdünnter Salzsäure (1 : 1) ausgewaschen wird. Sie wird in der Hitze in 5 L Wasser aufgenommen, und nunmehr fast reine, nur Spuren von Zinn noch enthaltende, salzsaure Amidosalicylsäure durch Zumischen des gleichen Volumens concentrirter Salzsäure in weissen Krystallen abgeschieden. Die Ausbeute beträgt 500 g oder 69 pCt. der theoretischen. Vollkommen zinnfrei wird das Product durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhalten.

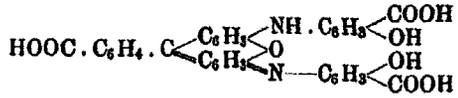
Beizenfärbender Rhodaminfarbstoff.

(Bearbeitet von A. Fischer.)

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning haben ein principiell neues Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rhodaminreihe kennen gelehrt, welches in der Einwirkung von Fluoresceïnchlorid auf die Salze secundärer aliphatischer Amine und von Di-, Tetrachlor-, Tetrabrom- und Sulfo-Fluoresceïnchlorid auf primäre und secundäre aromatische Amine der verschiedensten Art besteht[1]).

Beizenfärbende Rhodaminfarbstoffe hat die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in der Weise erhalten, dass sie die Rhodamine der Phalsäure- und Bernsteinsäure-Reihe im Carboxylhydroxyl durch den Rest des Pyrogallols ersetzte[2]).

Nach dem Höchster Verfahren mussten sich Beizenfarbstoffe durch Einwirkung von Fluoresceïnchloriden auf Amidocarbonsäuren gewinnen lassen; aus Fluoresceïnchlorid und 5-Amidosalicylsäure speciell war die Bildung eines Farbstoffes von der Constitution



zu erwarten.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass die Vereinigung der genannten Körper in Gegenwart eines Lösungsmittels nicht, wohl aber beim Zusammenschmelzen erfolgt, sind wir bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

Ein fein pulverisirtes Gemisch von 75 g (2 Mol.) salzsaurer Amidosalicylsäure und 75 g (1 Mol.) Fluoresceïnchlorid wurde im Oelbade zunächst auf 245° erhitzt, bei welcher Temperatur die Einwirkung beginnt. Das Gemisch färbt sich bläulich und es entwickeln sich reichlich Salzsäuredämpfe. Nach etwa einer Stunde wurde die Temperatur allmählich bis auf 280° gesteigert. Die Masse wird blauschwarz, backt zusammen und schmilzt endlich. Im letzten Theil der Reaction, die im Ganzen zwei Stunden dauert, tritt als Spaltungs-

[1]) D. R.-P. No. 48367, 49057, 53800, 63844, 81056, 84773, 85885.
[2]) D. R.-P. No. 87174.

product der Amidosalicylsäure noch *p*-Amidophenol auf. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten gepulvert. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Gemenge des gesuchten und des durch Abspaltung von Kohlensäure aus ihm resultirenden Farbstoffes. Zur Trennung beider wurde das Pulver mit einer wässrigen Lösung von 50 g Natriumbicarbonat im Autoclaven mehrere Stunden auf 150° erhitzt, wobei die gesuchte Farbstoffsäure als Natriumsalz in Lösung geht. Das noch warme Filtrat schied auf Zugabe von Salzsäure die Farbsäure in violetblauen, voluminösen Flocken aus. Das gebildete Chlornatrium liess sich durch Auslaugen des Niederschlages mit heissem Wasser nicht vollständig entfernen. Er wurde daher scharf getrocknet, zerrieben und mit absolutem Alkohol extrahirt. Aus der concentrirten Lösung wurde die Farbsäure durch Wasser wiederum gefällt, oftmals mit heissem Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet. Sie war nun aschefrei. Die Ausbeute betrug 110 g Rohschmelze und 40 g reine Farbsäure.

$C_{34}H_{22}N_2O_9$. Ber. C 67.77, H 3.65, N 4.65.
Gef. » 67.95, 67.78, » 3.99, 4.05, » 4.60.

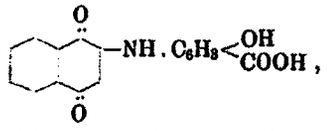
Die Verbindung stellt ein blauviolettes Pulver dar, unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich mit rothvioletter Farbe in heissem Wasser. Sie ist unlöslich in Aether, Benzol, Essigester und Aceton, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln aber nicht. Die Lösungen in Alkalicarbonat, Ammoniak und Alkalilauge sind roth- bis blau-violett und zeigen grüne Fluorescenz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist braunroth. Der Farbstoff färbt Wolle im sauren Bade violet, eisengebeizte Wolle rothviolet, mit Thonerde und mit Chromoxyd gebeizte Wolle blauviolet.

Beizenfärbender *α*-Naphtochinonfarbstoff.

(Bearbeitet von F. Schaar-Rosenberg.)

Die Parachinone, Benzochinon und seine Homologen, sowie *α*-Naphtochinon bilden die Chromogene von Farbstoffen, welche durch Einführung von Hydroxylgruppen zu Stande kommen (Naphtazarin).

Wie die Chinone überhaupt, so vereinigt sich bekanntlich auch *α*-Naphtochinon mit primären und secundären aromatischen Aminen zu Anilidochinonen. Es liess sich daher erwarten, dass die Einwirkung von 5-Amidosalicylsäure zur Bildung der *α*-Naphtochinonamidosalicylsäure,



führen werde, welche die salzbildenden Gruppen im Benzolrest enthält.

In die heisse Lösung von 1.89 g (1 Mol.) salzsaurer Amidosalicylsäure in Alkohol von 95 pCt. wurden 3.16 g (2 Mol.) α-Naphtochinon eingetragen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade nahm die Flüssigkeit allmählich eine tief dunkelrothe Färbung an. Es wurde so lange fortgesetzt, bis die Farbstoffbildung nicht mehr zunahm, d. h. bis die Tiefe der blauvioletten Fällung auf Zugabe von Wasser zu einer Probe der Lösung ihr Maximum erreicht hatte, was nach einer Stunde der Fall war. Die dunkelrothe Flüssigkeit wurde nun filtrirt und abgekühlt. Der abgeschiedene, blauviolette, krystallinische Niederschlag wurde getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Der kleinere Theil ging in Lösung, der grössere blieb als rothfarbige Krystallmasse auf dem Filter zurück. Sie wurde aus Eisessig umkrystallisirt und bildete dann gelbrothe, atlasglänzende Nadeln. Die Ausbeute betrug 0.5 g.

$C_{17}H_{11}NO_5$. Ber. C 66.02, H 3.56, N 4.53.
Gef. » 66.01, 65.87, » 3.55, 3.81, » 4.09.

Die α-Naphtochinonamidosalicylsäure ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol und Essigester schwer löslich, in heissem Eisessig leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit fuchsinrother Farbe, Ammoniak und Natriumcarbonat mit bordeauxrother, Natronlauge mit blauer Farbe. Chromgebeizte Wolle färbt sie rothviolet. Sie erweicht bei 265° und schmilzt unter Kohlensäureentwickelung bei 278°.

---

15. Paul Rabe: Ueber drei Fälle von Desmotropie[1]).

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

In den letzten Jahren sind einige Desmotropiefälle bekannt geworden. Die nähere Untersuchung dieser Fälle, namentlich das Studium der isomeren Paare[2]) vom Typus

$$>CO.CH< \quad \text{und} \quad >C(OH):C<$$

hat gezeigt, dass mannigfaltige Abstufungen in der relativen Beständigkeit der desmotrop-isomeren Verbindungen bestehen. Man darf hoffen, dass der Vergleich zahlreicher Beispiele von Desmotropie die vollkommene Aufklärung des Tautomerieproblems bringen wird. Aus

---

[1]) Ueber die Definition der Begriffe Desmotropie und Tautomerie siehe L. Knorr, Ann. d. Chem. 303, 133.

[2]) L. Claisen, Ann. d. Chem. 291, 25 und 111; W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 291, 147; L. Knorr, Ann. d. Chem 293, 86 und diese Berichte 30, 2387; L. Knorr und Caspari, Ann. d. Chem. 303, 133.

diesem Grunde ist es wünschenswerth, dass von einer möglichst grossen Reihe von tautomeren Substanzen die desmotropen Formen aufgefunden werden.

Die von L. Knorr eingehend studirten Keto- und Enol-Formen des Diacetbernsteinsäureesters bilden das erste Beispiel von Desmotropie bei substituirten Acetessigestern. Ihr Verhalten gestattet bezüglich des Acetessigesters den Analogieschluss[1]), dass dieser Ester ein Gemisch der Keto- und Enol-Form darstellt. Knorr schreibt diesbezüglich:

»Man wird annehmen dürfen, dass sich die *flüssigen* tautomeren Verbindungen, wie z. B. der Acetessigester, die Blausäure, das 3(5)-Methylpyrazol u. s. w., in den meisten Fällen in dem gleichen Zustande befinden, wie er experimentell für die geschmolzenen Diacetbernsteinsäureester nachgewiesen werden konnte, dass diese flüssigen tautomeren Substanzen also *Gemische der desmotropen Formen* darstellen.

Die Trennung der Bestandtheile dieser Gemische dürfte schwierig sein und könnte höchstens bei niedrigen Temperaturen gelingen.«

R. Schiff[2]) hat, angeregt durch diese Ansicht Knorr's, den Versuch gemacht, durch Anlagerung von Benzalanilin und ähnlicher Basen an Acetessigester einerseits und durch die von Hantzsch und von Knoevenagel untersuchte Verkettung zweier Moleküle Acetessigester durch ein Molekül eines Aldehyds andererseits auf experimentellem Wege den Nachweis für die Richtigkeit der Knorr'schen Ansicht zu führen.

Es gelang ihm z. B., durch Einwirkung von Benzalanilin auf Acetessigester unter verschiedenen Bedingungen drei Verbindungen zu fassen, die er als Ketoform, Enolform und Keto-Enol-Mischform des Benzylidenanilin-Acetessigesters anspricht. Durch diese Untersuchung glaubt er in der That bewiesen[3]) zu haben, dass der verwandte Acetessigester ein »*im Gleichgewichtszustande befindliches Gemisch ungefähr gleicher Mengen von Keto- und von Enol-Form*« darstelle.

Schiff untersuchte[4]) dann die Anlagerung von Benzalanilin an Acetessigesterproben von verschiedener Herkunft unter gleichen Bedingungen und fand, dass eine dieser Proben reine Enolform des Benzalanilin-Acetessigesters, andere ein Gemisch von Keto und Enol von wechselnder Zusammensetzung lieferten, sodass Acetessigester von verschiedener Darstellung ein verschiedenes Mengenverhältniss von Keto zu Enol besitzen würde.

[1]) Diese Berichte 30, 2389. [2]) Diese Berichte 31, 205.

[3]) Diese Berichte 31, 601 schreibt R. Schiff allerdings: »Ob jene (Schiff's) Ueberlegungen und Voraussetzungen sich in der Zukunft als stichhaltige erweisen werden, wage ich nicht zu entscheiden, auf jeden Fall aber haben sie mir gute Dienste geleistet«.

[4]) Diese Berichte 31, 603.

Ich glaube, dass durch die Resultate Schiff's die Schlussfolgerungen, die er daraus zieht, nicht gerechtfertigt sind. Mir scheint die Absicht[1]), »*die einzelnen Formen aus den Gemischen*« der Desmotrop-Isomeren »*mittels chemischer Eingriffe auszuscheiden*«, verfehlt, da nach unsern heutigen Kenntnissen über Desmotrop-Isomere aus den Umwandlungsproducten kein Rückschluss auf die Constitution der Ausgangsverbindungen gezogen werden kann. Man wird daher auf die Trennung des im Acetessigester vorliegenden Gemisches von Keto- und Enol-Form wohl verzichten müssen, vermuthlich vor Allem desshalb, weil diese flüssigen Formen, auch wenn sie für den Augenblick isolirt werden könnten, viel rascher dem Gleichgewichtszustande zustreben dürften, als z. B. die flüssigen Diacetbernsteinsäureester.

Den gleichen Schwierigkeiten wird man voraussichtlich bei allen Derivaten des Acetessigesters begegnen, bei denen beide desmotropisomere Formen flüssig sind. Die Isolirung der Desmotrop-Isomeren lässt sich dagegen bei den festen, höhermolekularen Abkömmlingen des Acetessigesters mit ziemlicher Sicherheit erwarten.

Ich habe im Einverständniss mit Hrn. Prof. L. Knorr es unternommen, mit den jetzt zur Verfügung stehenden verfeinerten Methoden die fehlenden Desmotrop-Isomeren bei einer grösseren Zahl solcher geeigneter Acetessigesterderivate aufzusuchen.

Besonders einladend zur Untersuchung sind die nach den Methoden von Hantzsch und von Knoevenagel so leicht zugänglichen Alkylidenbisacetessigester der Formel:

$$\begin{array}{c} CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5 \\ | \\ CH . R \\ | \\ CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5 \end{array}$$

R. Schiff[2]) hat zwei Repräsentanten dieser Körperklasse, den Benzyliden- und den Aethyliden-di-acetessigester, bereits auf ihre »*Tautomerisirung*« untersucht, in der oben bereits erwähnten Absicht, durch die Aldehydcondensation ein Mittel zum Nachweis des Mengenverhältnisses von Keto und Enol im Acetessigester zu gewinnen. Er hält den bekannten Benzyliden-di-acetessigester vom Schmp. 152° und den bekannten Aethyliden-di-acetessigester vom Schmp. 80° für Ketoformen, da ihre alkoholischen Lösungen mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung geben. Die Isolirung der betreffenden Enolformen ist ihm nicht geglückt, obwohl er durch die Eisenreaction Andeutungen über die vorübergehende Existenz derselben erhielt. Er schreibt z. B. diese Berichte 31, S. 609:

---

[1]) R. Schiff, diese Berichte 31, 205.

[2]) Diese Berichte 31, 608 und 1388.

»Die Enolform (des Benzyliden-di-acetessigesters) scheint in trocknem Zustande kaum fassbar zu sein«.

und ebenda, S. 1389:

»Ist die Enolform (des Aethyliden-di-acetessigesters) ganz trocken, so ist sie in den gewöhnlichen, mit Eisenchlorid sich nicht färbenden, bei 78—79° schmelzenden Ketoester übergegangen«.

Verfährt man nach den Angaben Schiff's, so erhält man in der That die betreffende Ketoform etwas verunreinigt mit Enol zurück.

Diese Enolester lassen sich nun, wie ich feststellen konnte, mit Hülfe von verfeinerten Methoden, wie sie von L. Knorr bei den Untersuchungen über isomere Diacetbernsteinsäureester ausgearbeitet sind, leicht in reiner Form gewinnen.

Trägt man nämlich das Natriumsalz des Alkyliden-di-acetessigesters in gut gekühlte überschüssige[1]) Schwefelsäure ein und nimmt das ausgeschiedene Enol gleich mit Aether auf, so hinterbleibt beim vorsichtigen Eindunsten der ätherischen Lösung das Enol als ein leicht erstarrendes Oel.

Noch bequemer ist folgendes Verfahren. Lässt man das Umsetzungsproduct von 1 Mol.-Gew. Alkyliden-di-acetessigester mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat zu überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure unter guter Kühlung und fleissigem Umrühren fliessen, so scheidet sich das Enol als ein schnell erstarrendes Oel aus.

Die Enolform des Benzylidendiacetessigesters vom Schmp. ca. 60° und des Aethylidendiacetessigesters vom Schmp. ca. 60° sind äusserst labil und gehen daher sehr leicht in die betreffenden stabilen Ketoformen über. Sie geben mit alkoholischem Eisenchlorid charakteristische Färbungen.

Ich beabsichtige, einige andere leicht zugängliche Ester der Formel

$$\begin{array}{c} CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5 \\ | \\ CH . R \\ | \\ CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5 \end{array}$$

in ähnlicher Weise wie den Benzyliden- und den Aethyliden-diacetessigester zu untersuchen, um einen möglichst umfassenden Ueberblick über den Einfluss des Restes R auf die relative Beständigkeit der Keto- und Enol-Formen zu gewinnen.

[1]) Diese Modification ist für die Reingewinnung der Enole bedeutungsvoll, weil dieselben in Berührung mit ihren Salzen rasche Ketisirung erleiden. Bei allmählichem Ansäuern der Salzlösungen scheiden sich deshalb nicht die Enole, sondern hauptsächlich oder ausschliesslich die Ketoformen ab.

Ein gleichartiges Verhalten ist zuerst bei den Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters von Hrn. Prof. L. Knorr beobachtet worden, dem ich für die freundliche Mittheilung dieser merkwürdigen Erscheinung verpflichtet bin.

Einen dritten Fall von Desmotropie eines substituirten Acetessigesters beobachtete ich an dem bei 146° schmelzenden Additionsproducte[1]) von Salzsäure und Acetessigester an Carvon, das H. Goldschmidt und E. Kisser im Jahre 1887 beschrieben haben. Diese Verbindung lässt sich, wie ich fand, in ein öliges Isomeres überführen, das im Gegensatz zur festen Form eine charakteristische Eisenreaction liefert.

Um mir die eingehendere Untersuchung dieser drei Fälle von Desmotropie zu sichern, erlaube ich mir von dem bisher vorliegenden experimentellen Materiale einige wesentliche Punkte kurz mitzutheilen.

I.

Ketoform des Benzylidendiacetessigesters.

Der bekannte Ester vom Schmp. 152° zeigt keine Eisenchloridreaction und stellt zweifellos eine Ketoform dar. Er löst sich dementsprechend nur langsam in Natronlauge und garnicht in Sodalösung. Im Schmelzflusse und in Lösungen erleidet er, ähnlich dem β-Diacetbernsteinsäureester, Enolisirung, was mit Hülfe der Eisenreaction leicht bemerkt wird.

Durch Natriumäthylat kann er in das Natriumsalz[2]) einer Enolform von der Zusammensetzung $C_{19}H_{23}O_6Na + C_2H_5.OH$ übergeführt werden, das, nach der ersten oben beschriebenen Methode zerlegt, eine

Enolform des Benzylidendiacetessigesters

liefert. Dieser Enolester schmilzt bei ca. 60° unter Ketisirung (daher doppelter Schmelzpunkt zu beobachten). Er giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensive rothviolette[3]) Färbung und löst sich im Gegensatz zur Ketoform spielend in Aether.

0.1609 g Sbst.: 0.3850 g CO_2, 0.1006 g H_2O.

$C_{19}H_{24}O_6$. Ber. C 66.52, H 6.90.
Gef. » 66.26, » 6.95.

II.

Ketoform des Aethylidendiacetessigesters.

In dem bekannten Ester vom Schmp. 80° liegt unzweifelhaft eine Ketoform vor. Er giebt mit alkoholischem Eisenchlorid keine Fär-

---

[1]) Diese Berichte 20, 439.

[2]) R. Schiff, diese Berichte 31, 608, gelang es nicht, das Natriumsalz zu isoliren.

[3]) Eine grünlich-violette Färbung, wie Schiff, loc. cit., sie sah, konnte niemals beobachtet werden.

bung. Im Schmelzflusse und in Lösungen[1]) wird er noch leichter, als die Ketoform des Benzylidendiacetessigesters enolisirt.

Enolform des Aethylidendiacetessigesters.

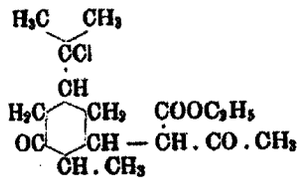
Dieser Enolester kann leicht nach der zweiten oben beschriebenen Methode erhalten werden. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol unter besonderen Vorsichtsmaassregeln in rhombischen Blättchen[2]), die in ein Bad von 60° gebracht, bei 60—61° unter gleichzeitiger Ketisirung schmelzen. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief violet gefärbt.

0.1510 g Sbst.: 0.3239 g CO_2, 0.1044 g H_2O.

$C_{14}H_{22}O_6$. Ber. C 58.74, H 7.69.
Gef. » 58.50, » 7.68.

III.

Das Product, welches von Goldschmidt und Kisser aus Acetessigester und Carvon unter dem Einflusse von Salzsäure erhalten worden ist, stellt nach seinen Eigenschaften eine Ketoform dar, der man sehr wahrscheinlich die Formel



zuschreiben darf. Die Verbindung zeigt keine Eisenchloridreaction und ist unlöslich in Sodalösung. Sie lässt sich, nach der gebräuchlichen Methode durch ein Natriumsalz hindurch, in ein öliges Isomeres verwandeln, das sich durch eine charakteristische Eisenreaction als Enolform zu erkennen giebt.

Da mir in diesem Falle die Rückverwandlung des öligen Isomeren in die ursprüngliche Ketoform bis jetzt nicht gelungen ist, so kann hier nicht mit dem gleichen Grade von Sicherheit wie oben behauptet werden, dass Desmotrop-Isomere vorliegen. Erst die eingehendere Untersuchung kann darüber sicheren Aufschluss geben.

[1]) Das Auftreten der Eisenreaction in Lösungen hat auch Schiff, diese Berichte 31, 1388, beobachtet.

[2]) R. Schiff, diese Berichte 31, 1388, erhielt bei der Zerlegung des Natriumsalzes vom Aethylidendiacetessigester lange, glänzende Nadeln, die er als Enolform anspricht. Diese Krystallform kommt der Keto- und nicht der Enol-Form zu, sodass Schiff in diesem Falle ebenso wie beim Benzylidendiacetessigester offenbar die Ketoform, wenn auch noch etwas verunreinigt durch Enol, in Händen gehabt haben kann.

Es konnte bis jetzt wenigstens festgestellt werden, dass beide Verbindungen gleiche Molekulargrösse besitzen.

Molekulargewichtsbestimmung der Ketoform. Eisessig 15.8 g. 0.3992 g Sbst. lieferten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.309°, 0.6951 g Sbst. von 0.541°.

$C_{16}H_{25}O_4Cl$. Ber. M 316.5.
Gef. » 318.9, 317.1.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des öligen Isomeren.

0.1549 g Sbst.: 0.3481 g CO_2, 0.1110 g H_2O.

0.2970 g Sbst.: 0.1356 g AgCl.

Eisessig 18.3 g. 0.6783 g Sbst. lieferten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.477°.

$C_{16}H_{25}O_4Cl$. Ber. C 60.66, H 7.90, Cl 11.22.
Gef. » 60.41, » 7.96, » 11.29.
Ber. M 316.5. Gef. M 303.

---

16. R. Dietz: Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums.

Studien über die Löslichkeit der Salze. II.

(Mittheilung aus der phys.-techn. Reichsanstalt, vorgetragen in der Sitzung vom 12. December 1898.)

Ueber die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums liegen in der Literatur fast ausschliesslich Angaben von Kremers[1]) und Étard[2]) vor. Dieselben haben bei ihren Bestimmungen nur zum geringsten Theil Rücksicht auf die Hydratzustände genommen. Roozeboom[3]) hat jedoch in seinen grundlegenden Arbeiten über die Gleichgewichtsbedingungen zwischen festen und flüssigen Verbindungen gezeigt, wie sehr die Löslichkeit durch die verschiedenen Hydratzustände beeinflusst wird. Zahlreiche Chemiker, vor Allem van 't Hoff, haben diese Beobachtung für eine grosse Anzahl von Salzen bestätigt. Es schien daher zweckmässig, die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums auf's Neue einer Untersuchung zu unterwerfen, bei der die Kenntniss der in Betracht kommenden Salzmodificationen als Grundlage diente.

Zinkchlorid.

Von Hydraten des Zinkchlorids sind bekannt $ZnCl_2 + H_2O$, $ZnCl_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$, $ZnCl_2 + 2 H_2O$, $ZnCl_2 + 3 H_2O$. Die Existenz dieser Modificationen ist von mir bestätigt worden, ausserdem wurde ein Hydrat mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ermittelt.

---

[1]) Pogg. Annal. 103, 57. [2]) Annal. de Chim. et Phys. 7, 2, 503.
[3]) Zeitschr. für phys. Chem. 4, 33, 1889; 10, 477, 1892.

Die Bestimmungen der Löslichkeit der verschiedenen Modificationen wurden nach bekannten Methoden ausgeführt und ergaben folgende Resultate.

Es enthielten die gesättigten Lösungen:

von	bei t	g $ZnCl_2$ in 100 g Lösung	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $ZnCl_2$
$ZnCl_2 + 3\,H_2O$	— 5°	64.50	4.24
»	0°	67.58	3.62
»	+ 7° Schmp.	71.57	3.00
$ZnCl_2 + 2^1/_2\,H_2O$	0°	67.42	3.65
»	+ 8°	71.96	2.94
»	+ 13° Schmp.	75.14	2.50
$ZnCl_2 + 2\,H_2O$	0°	67.56	3.62
»	+ 10°	73.70	2.69
»	+ 19° Schmp.	79.07	2.00
$ZnCl_2 + 1^1/_2\,H_2O$	0°	67.45	3.64
»	+ 10°	73.65	2.69
»	+ 20°	80.08	1.88
»	+ 26° Schmp.	83.43	1.50
$ZnCl_2 + 1\,H_2O$	0°	74.33	2.60
»	+ 11°	78.25	2.10
»	+ 27°	84.61	1.37
$ZnCl_2$	+ 15°	79.12	1.99
»	+ 20°	81.19	1.75
»	+ 41°	82.21	1.63
»	+ 60°	83.51	1.49
»	+100°	86.01	1.23

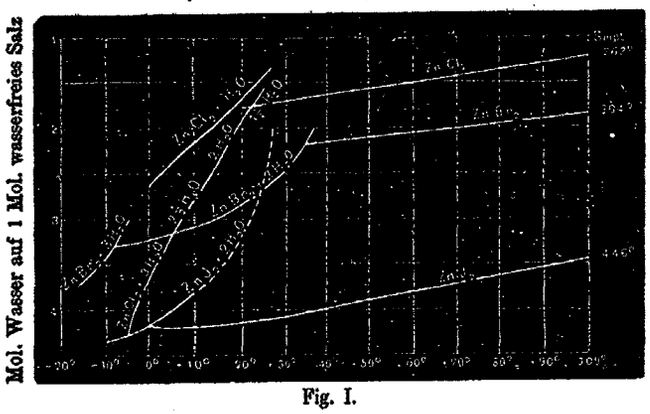


Fig. I.

Aus der beigefügten Curventafel, Fig. I, ersieht man, dass das wasserfreie Salz von 23° an im stabilen Zustand sich befindet. Unterhalb dieser Temperatur ist es labil, seine Löslichkeit bis 20° jedoch noch zu verfolgen; bei niedriger Temperatur geht es schnell durch Aufnahme von Wasser in das Hydrat mit $1^1/_2$ Mol. Wasser über.

Das Salz mit 1 Mol. Wasser unterscheidet sich von den wasserreicheren Hydraten durch seine grössere Löslichkeit. Es ist nur im labilen Zustande vorhanden. Die Löslichkeit desselben ist jedoch zwischen 0° und 27° gut zu bestimmen, da die Aufnahme von Krystallwasser sehr langsam erfolgt. Unterhalb 0° findet aber eine schnelle Wasseraufnahme statt, und oberhalb 27° tritt in kürzester Zeit eine Spaltung unter Abscheidung von wasserfreiem Zinkchlorid ein. Das Hydrat mit $1^1/_2$ Wasser ist von 23° aufwärts im labilen Zustand, eine Umsetzung in das wasserfreie Salz aber nach stundenlangem Halten des geschmolzenen Hydrates auf 26° nicht wahrzunehmen. Nur der Zusatz eines Krystalles des Anhydrids veranlasste beim Reiben eine Trübung durch ausgeschiedenes, wasserfreies Salz.

Die Bestimmungen der Löslichkeit der wasserreicheren Hydrate ergaben fast die gleiche Löslichkeit mit dem vorhergehenden. Man hat vielfach beobachtet, dass die wasserärmeren Salzhydrate eine mit steigender Temperatur weniger steil ansteigende Löslichkeitscurve besitzen als die wasserreicheren. Bei dem Zinkchlorid gilt dies augenscheinlich auch für das Anhydrid und das Monohydrat gegenüber den wasserreicheren Hydraten. Zwischen diesen letzteren sind die Unterschiede nicht so leicht wahrnehmbar; sie sind aber auch hier vorhanden.

Geht man von der Löslichkeit des Hydrates $ZnCl_2 + 3\,H_2O$ aus und betrachtet die Schmelzpunkte der einzelnen Hydrate als deren Uebergangspunkte, so würde sich die Löslichkeit des Zinkchlorids von $-5°$ bis $+26°$ in einer bei $+7°$, 13° und 19° gebrochenen Linie darstellen, deren Curvenstücke mit abnehmendem Wassergehalte des Salzes an Steilheit mehr und mehr verlieren. Die Winkel, unter welchen sich die Einzelcurven schneiden, betragen jedoch nur einige Grade, sodass die gebrochene Linie im Ganzen nur wenig gekrümmt erscheint. Die genauere Feststellung der Uebergangspunkte würde daher schwierig sein.

In manchen Fällen konnte man die Löslichkeit eines Hydrates erheblich unterhalb des Schmelzpunktes von wasserreicherem Salze verfolgen, ohne dass ein merklicher Uebergang des Bodensalzes in das letztere erfolgte; bei weiterer Erniedrigung der Temperatur konnte dann aber der labile Zustand des Systems an dem eintretenden Uebergange beim Einsäen von Krystallen des wasserreicheren Salzes erkannt werden. Dieser Uebergang erfolgte in jedem Falle sehr langsam, dem geringen Löslichkeitsunterschied der Salzmodification entsprechend.

Zinkbromid.

Für das Zinkbromid kann man die drei Zustände $ZnBr_2$, $ZnBr_2 + 2\,H_2O$, $ZnBr_2 + 3\,H_2O$ beobachten.

Die Bestimmungen der Löslichkeit der verschiedenen Modificationen ergaben folgende Resultate.

Die gesättigte Lösung enthielt:

von	bei t	g $ZnBr_2$ in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. $ZnBr_2$
$ZnBr_2 + 3 H_2O$	— 15°	77.13	3.70
»	— 10°	78.45	3.43
»	— 5°	80.64 Schmp.	3.00
$ZnBr_2 + 2 H_2O$	— 8°	79.06	3.31
»	0°	79.55	3.21
»	+ 13°	80.76	2.98
»	+ 25°	82.46	2.66
»	+ 30°	84.08	2.36
»	+ 37°	86.20 Schmp.	2.00
$ZnBr_2$	+ 35°	85.45	2.13
»	+ 40°	85.53	2.11
»	+ 60°	86.08	2.02
»	+ 80°	86.57	1.94
»	+ 100°	87.05	1.86

Die Löslichkeitscurven schneiden sich bei —8° und +35° unter beträchtlichem Winkel. Die stabilen Zustände entsprechen also bis —8° dem Salz mit $3 H_2O$, von —8° bis +35° dem Salz mit $2 H_2O$, darüber dem Anhydrid.

Zinkjodid.

Ausser dem wasserfreien Zinkjodid kann man ein Hydrat mit 2 Mol. Wasser erhalten. Ein solches mit 4 Mol. Wasser, welches Lubarsky[1]) vor einigen Monaten beschrieben hat, habe ich nicht erhalten können. Die Löslichkeit des Anhydrids und des Dihydrats wurde festgestellt wie folgt:

Die gesättigte Lösung enthielt:

von	bei t	g ZnJ_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. ZnJ_2
$ZnJ_2 + 2 H_2O$	— 10°	80.50	4.29
»	— 5°	80.77	4.22
»	0°	81.16	4.12
»	+ 10°	82.06	3.87
»	+ 22°	83.12	3.60
»	+ 27°	89.52 Schmp.	2.00
ZnJ_2	0°	81.11	4.13
»	+ 18°	81.20	4.10
»	+ 40°	81.66	3.98
»	+ 60°	82.37	3.79
»	+ 80°	83.05	3.63
»	+ 100°	83.62	3.48

Der Schnittpunkt der Curven liegt nach Fig. 1 bei 0°, bei welcher Temperatur die Stabilität des Systems vom Dihydrat auf das Anhydrid übergeht.

[1]) Journ. der russisch. phys.-chem. Ges. 28, 470.

Cadmiumchlorid.

Von Hydraten des Cadmiumchlorids sind beschrieben ein solches mit 1 Mol. Wasser von Pickering[1]) und von Cohen[2]), mit 2 Mol. Wasser von v. Hauer[3]), mit 5 Mol. Wasser von Worobiew. Es ist mir nicht gelungen, die Hydrate mit 2 und 5 Mol. Wasser zu gewinnen, dagegen solche mit $2^1/_2$ und 4 Mol. Wasser. Die Darstellung derselben ist aus den Löslichkeitsverhältnissen des Cadmiumchlorids leicht zu erkennen.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Resultate:

Die gesättigte Lösung enthielt:

von	bei t	g $CdCl_2$ in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. $CdCl_2$
$CdCl_2 + 4\,H_2O$	— 9°	43.58	13.16
»	0°	49.39	10.42
»	+ 10°	55.58	8.12
»	+ 15°	59.12	7.03
$CdCl_2 + 2^1/_2\,H_2O$	— 10°	44.35	12.76
»	0°	47.37	11.15
»	+ 18°	52.53	9.15
»	+ 30°	56.27	7.90
»	+ 36°	57.91	7.39
$CdCl_2 + 1\,H_2O$	+ 10°	57.47	7.52
»	+ 20°	57.35	7.56
»	+ 40°	57.51	7.51
»	+ 60°	57.77	7.43
»	+ 80°	58.41	7.24
»	+ 100°	59.52	6.90

Die Schnittpunkte der in Fig. II aufgeführten Curven liegen bei — 5° und + 34°. Die Stabilität der Salzmodificationen kommt dementsprechend bis — 5° dem Tetrahydrat, von — 5° bis + 34° dem Salz mit $2^1/_2$ Mol. Wasser, darüber dem Monohydrat zu.

Cohen hat bei seinen Bestimmungen der Umwandlungstemperaturen auf elektrischem Wege die Existenz eines Dihydrats angenommen und den Uebergangspunkt zum Monohydrat bei 34.10° gefunden.

Ein dritter Schnittpunkt der Curven der beiden Zweige der labilen Zustände liegt bei + 12°. Ein directer Uebergang des Monohydrats in das Tetrahydrat oder umgekehrt konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Ausser den beschriebenen Hydraten kann man eine isomere, labile Form des Hydrates mit $2^1/_2$ Mol. Wasser erhalten, wenn man eine 50-procentige Lösung von wasserfreiem Salz langsam über Schwefelsäure verdunsten lässt. Man erhält so derbe Nadeln, die beim Berühren mit einem Glasstab oder Umschütteln der Lösung

[1]) Journ. of the Chemical Soc. 1887, 75.

[2]) Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 71.

[3]) Wiener Akad. Berichte 13, 449; 15, 23; 17, 331.

schnell in die stabile Form übergehen. Es konnten daher Löslichkeitsversuche nicht gemacht werden. Die Lösung, welche von den während einiger Stunden ausgeschiedenen Nadeln entnommen wurde, enthielt etwa 2 pCt. Salz mehr, als die gesättigte Lösung der stabilen Modification.

Cadmiumbromid.

Cadmiumbromid ist wasserfrei und als Tetrabromid bekannt. Ein dem Chlorid analoges Hydrat mit $2^1/_2$ Mol. Wasser zu gewinnen, ist nicht gelungen. Man kann jedoch aus gemischten Lösungen des Chlorids und Bromids Krystalle erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $(CdCl_2 . CdBr_2) + 5H_2O$ entspricht. Ausserdem existirt das Hydrat mit 1 Mol. Wasser. Die Löslichkeitsbestimmungen führten zu folgendem Resultat:

Die gesättigte Lösung enthielt:

von	bei t	g $CdBr_2$ in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. $CdBr_2$
$CdBr_2 + 4H_2O$	0°	37.92	24.74
»	+ 18°	48.90	16.10
»	+ 30°	56.90	11.45
»	+ 38°	61.84	9.32
$CdBr_2 + H_2O$	+ 35°	60.29	9.95
»	+ 40°	60.65	9.80
»	+ 45°	60.75	9.76
»	+ 60°	61.10	9.62
»	+ 80°	61.29	9.54
»	+ 100°	61.63	9.41

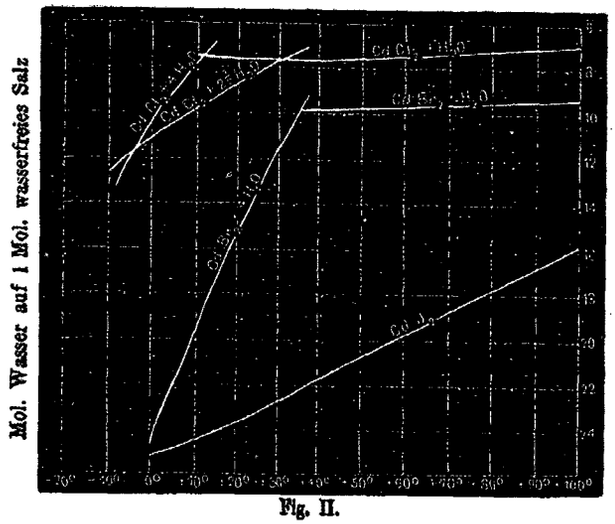


Fig. II.

Der Schnittpunkt der Curven, Fig. II, liegt also bei + 36°, bei welcher Temperatur der Uebergang des Tetrahydrats in das Monohydrat erfolgt.

Cadmiumjodid.

Cadmiumjodid ist nur wasserfrei bekannt; die gesättigte Lösung enthält:

bei t	g CdJ_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. CdJ_2
0°	44.39	25.41
+ 18°	46.02	23.85
+ 50°	49.35	20.87
+ 75°	52.65	18.29
+ 100°	56.08	15.92

Diese Zahlenwerthe stimmen annähernd mit denjenigen früherer Beobachter überein. Man sieht aus der Fig. II, dass die Curve dem Schmelzpunkt des Salzes zustrebt.

Charlottenburg, 20. December 1898.

---

17. R. Funk: Die Löslichkeit einiger Metallnitrate. Studien über die Löslichkeit der Salze. III.

[Mittheilung aus der phys.-techn. Reichsanstalt; vorgetragen in der Sitzung vom 12. December 1898.]

Ueber die Nitrate von Magnesium, Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Cadmium liegen zwar in der Literatur bereits zahlreiche Angaben vor, doch ist die Kenntniss der Hydrate dieser Salze noch in vieler Beziehung lückenhaft, und namentlich sind die Löslichkeitsverhältnisse derselben noch ungenügend erforscht. Die folgende Untersuchung sucht die Curven für die Löslichkeit der einzelnen Salzhydrate festzustellen.

I. Magnesiumnitrat.

Das Magnesiumnitrat ist bisher nur in seiner Form als Hexahydrat bekannt; dasselbe schmilzt bei 90° und giebt beim Versuch,

oberhalb dieser Temperatur durch langsames Eindunsten zu einer wasserärmeren Modification zu gelangen, nach einigen Tagen einen Brei, welcher bereits schwer lösliches, basisches Salz enthält; es ist also von einem bestimmten Concentrationsgrade an ein weiteres Eindampfen der Lösung mit Verlust an Salpetersäure verbunden. Die von Ditte beschriebenen wasserärmeren Modificationen mit 3 und 2 Mol. Wasser habe ich nicht erhalten können.

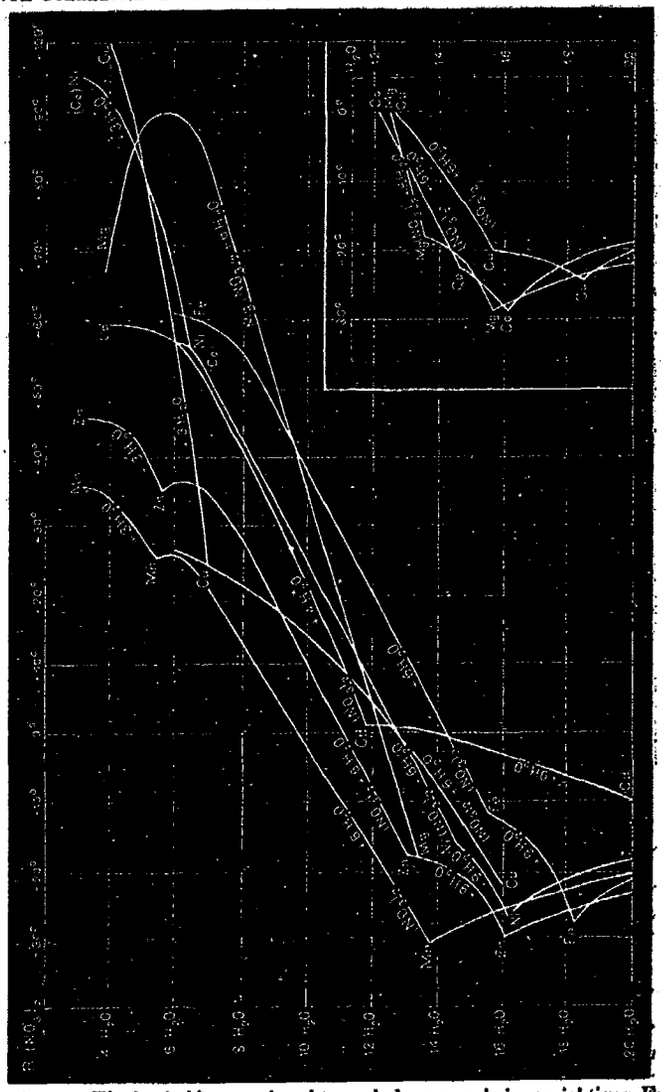
Wohl aber kann man durch Abkühlen einer Lösung des Magnesiumnitrates auf — 20° ein wasserreicheres Hydrat mit 9 Mol. Wasser herstellen. Dasselbe geht bereits bei — 17° wieder in das Hexahydrat über.

Die Löslichkeitsbestimmungen der beiden Modificationen ergaben folgende Daten:

Hydrat	Temperatur	Procente der Lösung an $Mg(NO_3)_2$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Mg(NO_3)_2$
$Mg(NO_3)_2 + 9H_2O$	— 23°	35.44	15.02
	— 20.5°	36.19	14.50
	— 18°	38.03	13.48
$Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$	— 18°	38.03	13.43
	— 4.5°	39.50	12.63
	0°	39.96	12.38
	+ 18°	42.33	11.23
	+ 40°	45.87	9.73 Schmp.
	+ 30°	53.69	7.11
	+ 90°	57.81	6.00
	+ 89°	63.14	4.81
	+ 77.5°	65.67	4.31
	+ 67°	67.55	3.95

Die Curve des Hexahydrates hat, wie aus der Tabelle und der Curvenzeichnung zu ersehen, einen rückläufigen Ast, d. h. das Salz ist im Stande, gesättigte Lösungen zu bilden, welche weniger Wasser enthalten, als das am Boden liegende Hexahydrat, und welche man als Lösungen des letzteren in der wasserfreien Substanz auffassen kann. Derartige Lösungen stellt man her, indem man das Hexahydrat über Schwefelsäure entwässert und das entwässerte Product mit mehr oder weniger Krystallen des Hexahydrates zusammenschmilzt. Beim Abkühlen der Schmelze scheiden sich dann Krystalle des Hexahydrates aus, welche sich bei geringer Temperaturerhöhung wieder auflösen.

Zur Vervollständigung des Curvenbildes wurde noch die Gefrierpunktscurve ermittelt. Dies geschah in der Weise, dass Lösungen von bekanntem Gehalt durch Abkühlen und Rühren mit einem Glas-



stabe zur Eisabscheidung gebracht, und dass nun bei vorsichtiger Erwärmung die Temperaturen beobachtet wurden, bei welchen sich das Eis gerade wieder auflöste. Es wurden folgende Daten gefunden:

Temperatur	Procente der Lösung an $Mg(NO_3)_2$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Mg(NO_3)_2$
— 17°	25.92	23.56
— 22°	29.13	20.05
— 26°	32.60	17.04

Im kryohydratischen Punkt bei — 29° stösst die Gefrierpunktscurve mit der Curve des wasserreichsten Hydrates zusammen; von — 29° bis — 18° ist das letztere, von da an das Hexahydrat stabil.

II. Zinknitrat.

Das Zinknitrat krystallisirt bei Zimmertemperatur bekanntlich mit 6 Mol. Wasser. Ausser diesem Hydrat sind aber noch 2 Modificationen existenzfähig, eine mit 3 Mol. Wasser oberhalb 36° und eine wasserreichere mit 9 Mol. Wasser unter — 18°.

Die Löslichkeitsbestimmungen der drei Hydrate ergaben:

Hydrat	Temperatur	Procente der Lösung an $Zn(NO_3)_2$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Zn(NO_3)_2$
$Zn(NO_3)_2 + 9H_2O$	— 25°	40.12	15.70
	— 22.5°	40.75	15.30
	— 20°	42.03	14.51
	— 18°	43.59	13.62
$Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$	— 18°	44.63	13.05
	— 15°	45.26	12.73
	— 13°	45.51	12.60
	— 12°	45.75	12.48
	0°	48.66	11.10
	+ 12.5°	52.00	9.71
	+ 18°	53.50	9.14
	+ 25°	55.90	8.30
	+ 36.4°	63.63	6.00 Schmp.
	+ 36°	64.73	5.73
	+ 33.5°	65.83	5.46
$Zn(NO_3)_2 + 3H_2O$	+ 37°	66.38	5.33
	+ 40°	67.42	5.08
	+ 41°	68.21	4.90
	+ 43°	69.26	4.67
	+ 45.5°	77.77	3.00 Schmp.

Für die Gefrierpunktscurve wurden folgende Punkte bestimmt:

Temperatur	Procente der Lösung an $Zn(NO_3)_2$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Zn(NO_3)_2$
— 16°	30.00	24.55
— 23.5°	35.00	19.54
— 29.5°	39.65	16.02
— 34°	42.85	14.03

Die Gefrierpunktscurve kann also über den kryohydratischen Punkt hinaus verfolgt werden. Bei — 29° stösst sie auf die Curve des wasserreichsten Hydrates, welche ihrerseits bei — 17.5° von der Curve des Hexahydrates geschnitten wird. Von — 17.5° an aufwärts ist das Hexahydrat stabil, seine Curve zeigt vom Schmp. (36.4°) aus eine rückläufige Fortsetzung und schneidet auf dieser noch oberhalb 34° die Curve des Trihydrates; diese wiederum findet bei 45.5°, dem Schmelzpunkt des Trihydrates, ihren Abschluss.

Weder durch Abdunsten im Vacuum über Schwefelsäure, noch bei Temperaturen über 45.5° liess sich ein noch wasserärmeres Salz gewinnen; alle Versuche nach dieser Richtung scheiterten an dem gleichzeitigen Entweichen von Salpetersäure.

III. Manganitrat.

Das bei Zimmertemperatur erhaltene Manganitrat enthält 6 Mol. Wasser, es schmilzt bei 25.8°; ausserdem kann man ein Trihydrat gewinnen, welches bei 35.5° schmilzt.

Für die Festlegung der Löslichkeitscurven beider Hydrate wurden folgende Betimmungen ausgeführt:

Hydrat	Temperatur	Procente der Lösung an $Mn(NO_3)_2$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Mn(NO_3)_2$
$Mn(NO_3)_2 + 6\,H_2O$	— 29°	42.29	13.57
	— 26°	43.15	13.11
	— 21°	44.80	12.50
	— 16°	45.52	11.91
	— 5°	48.88	10.40
	0°	50.49	9.75
	+ 11°	54.50	8.31
	+ 18°	57.33	7.40
	+ 25.8°	62.37	6.00 Schmp.
	+ 25.5°	65.92	5.35
$Mn(NO_3)_2 + 3\,H_2O$	+ 27°	65.66	5.21
	+ 29°	66.99	4.90
	+ 30°	67.38	4.82
	+ 34°	71.31	4.01
	+ 35.5°	76.82	3.00 Schmp.

Für die Gefrierpunktscurve wurden folgende Werthe gefunden:

Temperatur	Procente der Lösung an $Mn(NO_3)_2$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Mn(NO_3)_2$
— 15.5°	29.30	24.01
— 20°	32.98	20.20
— 30°	41.70	13.91

Aus der Curvenzeichnung ersieht man, dass sich die Curven des Tri- und Hexa-Hydrates bei etwa 25° auf dem rückläufigen Theil der Curve des letzteren schneiden, über dieser Temperatur ist das Trihydrat, unter derselben das Hexahydrat stabil. Der Schnittpunkt der Eiscurve und der Curve des Hexahydrates liegt bei — 30°. Der »kryohydratische Punkt« wurde andererseits aber bei — 36° gefunden; es ist daher möglich, dass die Eiscurve hier von der Curve eines wasserreicheren Hydrates — wahrscheinlich analog den entsprechenden Hydraten der anderen Nitrate mit 9 Mol. Wasser — geschnitten wird.

IV. Eisennitrat.

Das bei Zimmertemperatur erhältliche Eisennitrat krystallisirt mit 6 Mol. Wasser. Das Salz ist ausserordentlich zersetzlich und hält sich bei Zimmertemperatur nicht länger als 1—2 Tage. Bei 0° ist es wesentlich haltbarer, doch tritt auch hier schliesslich Oxydation ein. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 60.5°, das geschmolzene Salz zersetzt sich, nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, sofort unter Gasentwickelung; beim Stehen über Schwefelsäure tritt in wenigen Minuten die Zersetzung ein. An die Gewinnung eines wasserärmeren Hydrates ist also nicht zu denken.

Ausser dem Hexahydrat ist analog den anderen Nitraten bei tiefen Temperaturen eine wasserreichere Modification, vermuthlich mit 9 Mol. Wasser, zu erhalten. Was die Löslichkeit des Eisennitrats in Wasser betrifft, so ist dieselbe für das Hexahydrat bereits von Ordway[1]) festgestellt worden, dessen Werthe sich von den meinigen nur wenig unterscheiden.

Hydra	Temperatur	Procente der Lösung an $Fe(NO_3)_3$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Fe(NO_3)_3$	Ordway fand
$Fe(NO_3)_3 + 9H_2O$	— 27°	35.66	18.05	
	— 21.5°	36.10	17.71	
	— 19°	36.56	17.35	
	— 15.5°	37.17	16.91	
$Fe(NO_3)_3 + 6H_2O$	— 9°	39.68	15.21	—
	0°	41.53	14.09	41.67 pCt.
	+ 18°	45.14	12.16	—
	+ 24°	46.51	11.50	—
	+ 25°	—	—	44.44 »
	+ 50°	—	—	46.94 »
	+ 60.5°	62.50	6.00 Schmp.	

Die Curve des Hydrates mit 9 Molekülen Wasser schneidet also die Curve des Hexahydrates bei etwa — 12°, sie endigt im kryo-

[1]) Sill [2] **40**, 325.

hydratischen Punkt bei — 28°; hier stösst sie auf die Eiscurve, für welche die Bestimmungen folgende Werthe ergaben.

Temperatur	Procente der Lösung an $Fe(NO_3)_2$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Fe(NO_3)_2$
— 14.5°	29.76	23.62
— 19°	32.36	20.91
— 21°	33.33	20.01

V. Kobaltnitrat.

Das gewöhnliche Kobaltnitrat hat bekanntlich die Zusammensetzung $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$. Ausserdem kann man ein Hydrat mit 3 und eins mit 9 Molekülen Wasser herstellen.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen dieser drei Modificationen wurden folgende Werthe gefunden.

Hydrat	Temperatur	Procente der Lösung an $Co(NO_3)_2$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Co(NO_3)_2$
$Co(NO_3)_2 + 9H_2O$	— 26°	39.45	15.62
	— 23.5°	40.40	15.02
	— 20.5°	42.77	13.61
$Co(NO_3)_2 + 6H_2O$	— 21°	41.55	14.32
	— 10°	43.69	13.11
	— 4°	44.35	12.51
	0°	45.66	12.11
	+ 18°	49.73	10.30
	+ 41°	55.96	8.01
	+ 56°	62.88	6.00 Schmp.
$Co(NO_3)_2 + 3H_2O$	+ 55°	61.74	6.31
	+ 62°	62.88	6.01
	+ 70°	64.89	5.51
	+ 84°	68.84	4.61
	+ 91°	77.21	3.00 Schmp.

Das Trihydrat schmilzt bei 91°, von hier an bis 55°, wo die Curve des Trihydrates die des Hexahydrates schneidet, ist es beständig. Da das Hexahydrat oberhalb des Schnittpunktes erst bei 56° schmilzt, so stellt dasselbe im geschmolzenen Zustand eine übersättigte Lösung vor: wendet man daher zur Bestimmung des Schmelzpunktes grössere Mengen an, so tritt eine Umwandlung in das bei dieser Temperatur stabilere Trihydrat ein, und man erhält bei 56° eine gesättigte Lösung dieses letzteren, welches sich als Bodensalz erst bei 62° auflöst.

Die Curve des Hexahydrates endigt bei etwa — 22°; hier zweigt sich die Curve des Hydrates mit 9 Molekülen Wasser ab, welche ihrerseits im kryohydratischen Punkt bei — 29° ihren Abschluss

findet. Für die Gefrierpunktscurve, welche hier einsetzt, wurden folgende Werthe gefunden:

Temperatur	Procente der Lösung an $Co(NO_3)_2$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Co(NO_3)_2$
— 14°	29.49	24.82
— 18°	32.85	20.80
— 22°	36.35	17.81

VI. Nickelnitrat.

Die grosse Aehnlichkeit zwischen Kobalt und Nickel zeigt sich auch in dem Verhalten ihrer Nitrate. Auch das Nickelnitrat erscheint in 3 Modificationen — mit 3, 6 und 9 Molekülen Wasser — und zeigt in seiner Löslichkeit nur wenig Abweichung vom Kobaltnitrat. Der Schmelzpunkt des Hexahydrates liegt bei 56.7°, das Trihydrat schmilzt bei 95°, also 4° höher, als das entsprechende Kobaltsalz.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Werthe:

Hydrat	Temperatur	Procente der Lösung an $Ni(NO_3)_2$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Ni(NO_3)_2$
$Ni(NO_3)_2 + 9H_2O$	— 23°	39.02	15.87
	— 21°	39.48	15.56
	— 10.5°	44.13	12.85
$Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$	— 21°	39.94	15.27
	— 12.5°	41.59	14.26
	— 10°	42.11	13.96
	— 6°	43.00	13.46
	0°	44.32	12.75
	+ 20°	49.06	10.54
	+ 41°	55.22	8.23
	+ 56.7°	62.76	6.00 Schmp.
$Ni(NO_3)_2 + 3H_2O$	+ 58°	61.61	6.33
	+ 60°	61.99	6.23
	+ 64°	62.76	6.03
	+ 70°	63.95	5.72
	+ 90°	70.16	4.32
	+ 95°	77.12	3.00 Schmp.

Der Schnittpunkt der Curven des Trihydrates und Hexahydrates liegt wie beim Kobaltnitrat bei etwa 55°. In der Nähe dieses Punktes zeigen Kobalt- und Nickel-Nitrat fast die gleiche Löslichkeit, während die Curven der beiden Hexahydrate und der beiden Trihydrate allmählich mit zunehmender Entfernung von diesem Punkt aus einander gehen.

Die Curve des Hexahydrates wird bei — 16° von der Curve des Hydrates mit 9 Molekülen Wasser geschnitten. Diese endigt im kryohydratischen Punkt bei — 27°.

Für die Gefrierpunktscurve ergaben die Bestimmungen folgende Werthe:

Temperatur	Procente der Lösung an $Ni(NO_3)_2$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Ni(NO_3)_2$
— 15°	30.63	23.00
— 18.5°	33.58	20.08
— 23°	37.29	17.07

Die Eiscurve läuft dicht neben der Eiscurve des Kobaltnitrates her.

VII. Kupfernitrat.

Das Kupfernitrat ist in zwei verschiedenen Hydratformen bekannt, mit 6 und mit 3 Molekülen Wasser. Ausserdem existirt aber eine wasserreichere Modification mit 9 Molekülen Wasser. Das Hexahydrat schmilzt bei 26.4° und zerfällt wie das entsprechende Kobalt- und Nickel-Salz bei der Schmelztemperatur in das wasserärmere Trihydrat und dessen gesättigte Lösung. Der Schmelzpunkt des Trihydrates liegt bei 114.5°.

Die Löslichkeitsbestimmungen für die drei Hydrate ergaben:

Hydrat	Temperatur	Procente der Lösung an $Cu(NO_3)_2$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Cu(NO_3)_2$
$Cu(NO_3)_2 + 9H_2O$	— 23°	36.08	18.45
	— 21°	37.38	17.39
	— 20°	40.92	15.04
$Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$	— 21°	39.52	15.94
	— 10°	42.08	14.34
	0°	45.00	12.73
	+ 10°	48.79	10.93
	+ 20°	55.58	8.32
	+ 26.4°	63.39	6.00 Schmp.
$Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$	+ 25°	60.01	6.94
	+ 30°	60.44	6.82
	+ 40°	61.51	6.52
	+ 50°	62.62	6.22
	+ 60°	64.17	5.82
	+ 70°	65.79	5.42
	+ 80°	67.51	5.01
	+ 114.5°	77.59	3.00 Schmp.

Die Gefrierpunktsbestimmungen ergaben:

Temperatur	Procente der Lösung an $Cu(NO_3)_2$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Cu(NO_3)_2$
— 16°	30.93	23.26
— 20°	34.29	19.96

Die Curve des Hexahydrates schneidet die Curve des Trihydrates bei etwa 24.5° und die Curve des Hydrates mit 9 Molekülen Wasser bei — 20°. Bei — 24°, dem kryohydratischen Punkt, setzt die Gefrierpunktscurve ein.

VIII. Cadmiumnitrat.

Während sämmtliche, hier beschriebene Nitrate bei Zimmertemperatur mit 6 Molekülen Wasser krystallisiren, hat das gewöhnliche Cadmiumnitrat die Zusammensetzung $Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$. Es krystallisirt in strahlig zusammengehäuften Säulen und Nadeln, welche bei 59.5° schmelzen. Bei tiefen Temperaturen setzen sie sich langsam in wasserreichere Krystalle um von der Formel $Cd(NO_3)_2 + 9H_2O$. Diese Umsetzung geht wesentlich schwerer von statten, als bei den anderen Nitraten; am besten verfährt man, wenn man die übersättigte Lösung auf etwa — 30° abkühlt, unter plötzlicher Temperatursteigerung bis — 16° tritt dann die Bildung des Kryohydrates ein, aus welchem beim Aufthauen die wasserreichste Modification isolirt werden kann.

Für die bei den einzelnen Temperaturen gesättigten Lösungen wurde folgende Zusammensetzung gefunden.

Hydrat	Temperatur	Procente der Lösung an $Cd(NO_3)_2$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Cd(NO_3)_2$
$Cd(NO_3)_2 + 9H_2O$	— 13°	37.37	21.98
	— 1°	47.33	14.59
	+ 1°	52.73	11.76
$Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$	0°	52.31	11.96
	18°	55.90	10.34
	30°	58.40	9.34
	40°	61.42	8.24
	59.5°	76.54	4.00 Schmp.

Die Gefrierpunktscurve wurde durch folgende Bestimmungen ermittelt:

Temperatur	Procente der Lösung an $Cd(NO_3)_2$	Moleküle Wasser auf 1 Mol. $Cd(NO_3)_2$
— 9.5°	30.68	29.64
— 13°	35.62	23.70
— 14.5°	35.91	23.41

Die Curven der beiden Hydrate schneiden sich also bei + 1°, die Curve des Hydrates mit 9 Molekülen Wasser fällt von hier aus steil ab und endigt bei — 16° im kryohydratischen Punkt, wo sich die Gefrierpunktscurve ansetzt.

Die Curve des Tetrahydrates hat zweifellos eine rückläufige Fortsetzung, denn man kann Lösungen von dem Hydrat herstellen, welche weniger als 4 Moleküle Wasser enthalten, dieselben sind aber so viscos, dass es fast unmöglich erscheint, Bestimmungen mit einiger Sicherheit auszuführen. Man kann jedoch die Curve soweit verfolgen, dass die gesättigte Lösung weniger als 2 Moleküle Wasser enthält.

Jenseits des Schmelzpunktes des Tetrahydrats krystallisirt noch ein wasserärmeres Hydrat mit 2 Molekülen Wasser, dessen Löslichkeit jedoch nicht weiter verfolgt wurde. Der Schmelzpunkt desselben liegt jenseits 130°, wo bereits Zersetzung eintritt.

Die vorstehend beschriebenen Metallnitrate sind von jeher zu einer Gruppe zusammengefasst worden; mit Ausnahme des Cadmiumsalzes kennt man sie in der Modification mit 6 Molekülen Krystallwasser; sie sind daher zur Vergleichung der Löslichkeit ebenso geeignet wie die Gruppe der Vitriole. Wie bei diesen[1]) lässt sich die Vergleichung auch auf das Cadmiumsalz ausdehnen, sobald man die Beobachtung bei niedrigen Temperaturen vornimmt; die Modification mit 9 Molekülen Wasser ist allen erwähnten Nitraten gemeinsam.

Vergleicht man die Löslichkeit der Nitrate an den kryohydratischen Punkten, so findet man folgende Reihe für die Hydrate mit 9 Molekülen Wasser, in welcher das Cadmiumsalz als das am wenigsten lösliche erscheint. Die Lösung enthält auf 1 Molekül wasserfreies Salz:

Nitrate	Moleküle Wasser	Kryohydratische Punkte
$Cd(NO_3)_2$	23.1	— 16°
$Cu(NO_3)_2$	18.5	— 24°
$Fe(NO_3)_2$	18.1	— 28°
$Ni(NO_3)_2$	16.2	— 27°
$Zn(NO_3)_2$	16.1	— 29°
$Co(NO_3)_2$	16.0	— 29°
$Mg(NO_3)_2$	15.7	— 29°
$Mn(NO_3)_2$	12—14	— 36°

Die Löslichkeit wächst also in umgekehrter Richtung wie die Temperatur der kryohydratischen Punkte.

Charlottenburg, im December 1898.

[1]) Mylius und Funk, diese Berichte 30, 824 ff.

18. Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von alkalischen und sauren Agentien auf Citral.

(Eingegangen am 30. December 1898.)

Citral ist ein ungesättigter, aliphatischer Aldehyd, welcher von chemischen Agentien sowohl saurer als basischer Natur leicht angegriffen wird. Namentlich die letzteren wirken in kurzer Zeit verharzend auf Citral ein, wandeln also diesen Aldehyd in nicht oder schwer flüchtige, bislang nicht krystallisirt erhaltene Producte um. Es ist bekannt, dass organische Verbindungen, welche doppelte Bindungen enthalten, z. B. Styrol, $C_6H_5.CH:CH_2$, sich leicht polymerisiren, indem mehrere Moleküle zu einem complexeren Molekül zusammentreten. Die einfachste Polymerisirung dieser Art lässt sich durch die Gleichung:

$$2(R.CH:CH.R) = \begin{matrix} R.CH.CH.R \\ R.CH.CH.R \end{matrix}$$

veranschaulichen.

Ob die unter der Einwirkung von alkalischen Agentien erfolgende Verharzung des Citrals auf einer solchen Polymerisirung beruht oder durch Condensationen bedingt wird, welche unter Wasserabspaltung eintreten können, indem die Aldehydgruppe eines Moleküls Citral mit einer Methyl- oder einer Methylen-Gruppe eines anderen Moleküls Citral reagirt, ist noch nicht ermittelt. Alkalische Agentien wirken aber auch hydrolysirend auf Citral ein, wie der beim Erwärmen mit Sodalösung nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.COH + H_2O$$
$$= (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + CH_3.COH$$

erfolgende Zerfall des Citrals in Methylheptenon und Acetaldehyd beweist. Wenn man mithin Citral unter dem Einfluss eines alkalischen Agens mit einer anderen Verbindung reagiren lässt, so hat man mit dem Umstande zu rechnen, dass die soeben erläuterten Umwandlungen, welche Citral für sich allein durch alkalische Agentien erleidet, gleichzeitig eintreten. Es folgt daraus unmittelbar, dass keine durch alkalische Agentien veranlasste Wechselwirkung zwischen Citral und einer anderen Substanz absolut quantitativ verlaufen kann.

Die Wirkung saurer Agentien auf ungesättigte, organische Verbindungen geschieht zunächst immer in dem Sinne, dass die Elemente der betreffenden Säuren bezw. des Wassers sich an je eine der doppelten Kohlenstoffatombindungen der bezüglichen Substanzen anlagern. So geben z. B., wie R. Schmidt und ich[1]) gezeigt haben, Geraniol

[1]) Diese Berichte 28, 2137.

und Linalool beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure gemäss den Gleichungen:

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\dot{C}H_3}{C}:CH.CH_2.OH \quad \text{oder}$$

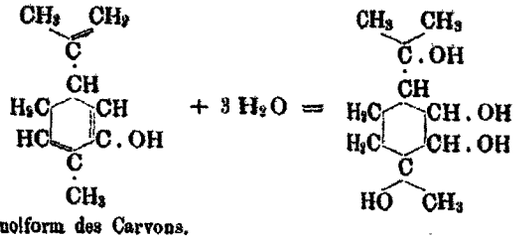
$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\dot{C}H_3}{C}(OH).CH:CH_2 + 2H_2O$$

$$= (CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\dot{C}H_3}{C}(OH).CH_2.CH_2.OH$$

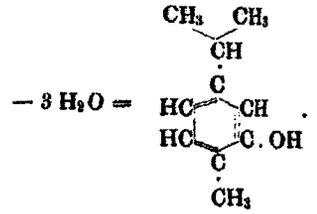
in Terpinhydrat über.

Citral wird nach F. D. Dodge[1]) durch Salzsäure, nach F. W. Semmler[2]) durch Kaliumhydrosulfat, nach Barbier und Bouveault[3]) durch Eisessig beim Erwärmen leicht in Cymol übergeführt. Ich habe eine mehr oder weniger vollständig erfolgende Umwandlung in Cymol bei Einwirkung der meisten, selbst schwacher Säuren auf Citral beobachtet. Dieser Umwandlung geht ebenfalls eine Anlagerung der Elemente des Wassers, bezw. von Säuren, voraus. Die Hydrolyse des Citrals lässt sich, wenn man dabei der einfacheren Darstellung halber von dem Citral in erster Linie ein-

Carvacrol entsteht. Dieser Process lässt sich durch die nachstehenden Formelbilder veranschaulichen:

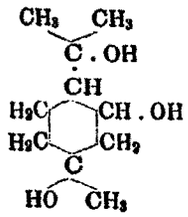


Enolform des Carvons.

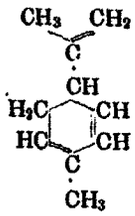


Man ersieht daraus, dass in dem einen wie im anderen Falle aus dem Product der Hydrolyse durch directe Wasserabspaltung nicht ein Benzolderivat mit drei doppelten Bindungen im Kern entstehen kann.

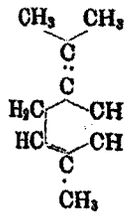
Aus einer etwa nach der Formel:



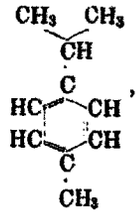
zusammengesetzten Verbindung, welche, wie erläutert wurde, bei Ringschliessung aus dem hydrolysirten Citral entstehen sollte, können durch Abspaltung von drei Molekülen Wasser in einer ersten Phase vielmehr nur Gebilde von den Formeln:



oder



erhalten werden. Wenn diese in Cymol,



übergehen, muss durch erneute Anlagerung und Abspaltung von Wasser genau ebenso wie bei dem oben schon formulirten Uebergang der Enolform des Carvons in Carvacrol die ausserhalb des Sechsringes liegende doppelte Bindung wandern. Eine solche Verlegung einer ausserhalb des Kohlenstoffatomringes liegenden doppelten Bindung in den Kohlenstoffatomring scheint bei vielen cyclischen organischen Verbindungen mit grosser Leichtigkeit einzutreten, besonders wenn als Producte der Umlagerung wirkliche Benzolderivate entstehen können.

Der Uebergang von Carvon in Carvacrol, sowie die ausserordentlich leicht erfolgende Bildung von Cymol aus Citral weisen sehr bestimmt auf den soeben geschilderten Verlauf der bei Einwirkung von Säuren auf die genannten Verbindungen eintretenden Reactionen hin.

Entschieden schwieriger ist nach den vorliegenden Erfahrungen die Verlegung einer Aethylenbindung in offenen Kohlenstoffketten zu bewirken. Eine durch alkalische Agentien bewirkte Verschiebung einer doppelten Bindung ist zuerst von Fittig und Buri, bezw. Fittig und Weinstein bei der Hydropiperinsäure nachgewiesen worden[1]). Analoge Beobachtungen haben später auch andere Forscher gemacht[2]). Systematisch ist diese Reaction von R. Fittig[3]) bei der Ueberführung von $\beta\gamma$- in $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren studirt worden. Sie tritt, wie der genannte Forscher dargethan hat, erst bei längerem Kochen mit Alkalilauge und in der Regel nicht vollständig ein. Die Verschiebung einer Aethylenbindung in einer offenen Kohlenstoffkette unter der Einwirkung alkalischer Reagentien ist methodisch ferner bei der Umwandlung von allylirten Benzolderivaten in propenylirte Benzolderivate

---

[1]) Fittig und Buri, Ann. d. Chem (1882) 216, 171; Fittig und Weinstein, Ann. d. Chem. 227, 48.

[2]) A. v. Baeyer, Hydromuconsäure, diese Berichte 18, 680 und Rupe, Ann. d. Chem. 256, 26.

[3]) Siehe diese Berichte 26, 2079 und folgende, in den Berichten und Annalen der Chemie veröffentlichte Abhandlungen desselben Autors und besonders auch den zusammenfassenden Vortrag desselben, diese Berichte 27, 2658.

(z. B. bei der Ueberführung von Apiol in Isoapiol, von Safrol in Isosafrol, Methyleugenol in Methylisoeugenol, Eugenol in Isoeugenol etc.) studirt worden[1]). Die Verschiebung der doppelten Bindung tritt auch in diesen Fällen erst bei längerem Kochen ein. Bei der Ueberführung von Eugenol in Isoeugenol ist ausserdem eine erhebliche Temperatursteigerung unerlässliche Bedingung für das Gelingen des Versuches.

Bei der Umwandlung von $\beta\gamma$- in $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren wandert die doppelte Bindung an ein die Carboxylgruppe tragendes Kohlenstoffatom, und bei der Ueberführung von allylirten in propenylirte Benzolderivate verlegt sie sich an das Kohlenstoffatom, welches direct am Benzolkern haftet.

Unter der Einwirkung alkalischer Agentien ist in ungesättigten aliphatischen Alkoholen, so viel mir bekannt, eine Verschiebung der doppelten Bindung bislang niemals beobachtet worden.

So ist z. B. der ungesättigte Alkohol Geraniol,

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.OH,$$

eine gegen alkalische Agentien relativ beständige Verbindung. Geraniol wird, wie aus Versuchen von Ph. Barbier[2]) folgt, selbst von concentrirter, alkoholischer Kalilauge erst bei Temperaturen um 150° angegriffen und dabei, wie ich gezeigt habe[3]), gemäss der Gleichung:

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.OH + H_2O$$
$$= (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + CH_3.CH_2.OH,$$

zunächst in Methylheptenon und Aethylalkohol gespalten, aber nicht in einen isomeren Alkohol mit anderer Lage der doppelten Bindung im Molekül übergeführt.

Der tertiäre Alkohol Linalool ist gegen alkalische Agentien noch beständiger, als der primäre Alkohol Geraniol.

---

[1]) Siehe von Gerichten, Umwandlung von Apiol, diese Berichte 9, 1477; G. Ciamician und P. Silber, Ueberführung von Apiol in Isoapiol, diese Berichte 21, 913, 1621 u. 2129; 22, 119 u. 2481; 23, 2283; J. Ginsberg, dieselbe Umwandlung, diese Berichte 21, 1192; Paterno und Nasini, diese Berichte 22, 644; G. Ciamician und P. Silber, Umwandlung von Safrol in Isosafrol, und von Methyleugenol in Methylisoeugenol, diese Berichte 23, 1159, 1164; J. F. Eykmann, diese Berichte 22, 2736 u. 3731; 23, 855; Umwandlung von Safrol in Isosafrol, Methyleugenol in Methylisoeugenol, Aethylchavibetol in Aethylisochavibetol, Chavicol in Anethol; F. Tiemann, Umwandlung von Eugenol in Isoeugenol, diese Berichte 23, 2870 (siehe auch J. F. Eykmann, diese Berichte 23, 860 und G. Ciamician und P. Silber, diese Berichte 23, 1164), A. Einhorn und C. Frey, Umwandlung von Eugenol in Isoeugenol, diese Berichte 27, 2455; F. Tiemann, Umwandlung von Eugenol in Isoeugenol, diese Berichte 27, 2580.

[2]) Compt. rend. 126, 1423. [3]) Diese Berichte 31, 2989.

Versuche zur Verlegung der doppelten Bindungen im Citral durch Natronlauge.

Der dem primären Alkohol Geraniol entsprechende Aldehyd, das Citral, wird, wie ich erläutert habe, durch alkalische Agentien einerseits leicht verharzt, andererseits in Methylheptenon und Acetaldehyd gespalten. Eine Wanderung der doppelten Bindung, d. h. also die Umwandlung des Citrals in ein Isomeres, findet dagegen bei der Wechselwirkung zwischen Citral und Alkalilauge nicht statt.

So lieferten z. B. 100 Theile Citral schon nach einstündiger Einwirkung von fünfprocentiger Natronlauge in der Schüttelmaschine ein Product, aus welchem durch Schütteln mit einer Auflösung äquivalenter Mengen von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat 23 Theile einer verharzten, stark nach Methylheptenon riechenden Materie abgetrennt werden konnten; ein Zeichen, dass eine lebhafte Wechselwirkung zwischen Citral und Natronlauge stattgefunden hatte. Der aus der wässrigen Lösung durch Versetzen mit Natronlauge und Ausziehen mit Aether zurückgewonnene Aldehyd erwies sich gleichwohl als völlig unverändertes Citral und wurde als solches, ausser durch die Siedeprobe, durch Darstellung der bei 199—200° schmelzenden Citryl-β-naphtocinchoninsäure und durch Umwandlung in die bei 122° schmelzende Citralidencyanessigsäure gekennzeichnet.

Versuche zur Verlegung der doppelten Bindungen im Citral durch saure Agentien.

Unter der Einwirkung von Säuren, welche so ausserordentlich leicht in dem oben erläuterten Sinne die Wanderung von doppelten Bindungen bei ungesättigten, cyclischen, organischen Verbindungen bewirken, ist die Verschiebung einer doppelten Bindung in ungesättigten organischen Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette, meines Wissens, nur in vereinzelten Fällen beobachtet worden. Methodische Studien über die Bedingungen, unter denen eine durch Säuren zu bewirkende Verschiebung einer doppelten Bindung in ungesättigten, aliphatischen Verbindungen eintritt, liegen nicht vor. Als ein Beispiel für eine derartige Wanderung einer doppelten Bindung kann der durch Säuren zu bewirkende Uebergang des Linalools,

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH).CH:CH_2,$$

in Geraniol,

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.OH,$$

betrachtet werden, bei welchem allerdings mit der Verschiebung der doppelten Bindung die Wanderung des Alkoholhydroxyls Hand in Hand geht.

Geraniol wird durch schwach saure Agentien nicht verändert. Sobald aber stärker saure Agentien auf die beiden Alkohole Geraniol und Linalool einwirken, werden dieselben in cyclische Gebilde, Terpineol und die durch Wasserabspaltung aus Terpineol entstehenden Kohlenwasserstoffe Terpinen, Terpinolen und Dipenten, übergeführt.

Noch leichter, als die beiden Alkohole Geraniol und Linalool wird der Aldehyd-Citral von sauren Agentien angegriffen; ich habe den wahrscheinlichen Verlauf der dabei eintretenden Reactionen oben bereits dargelegt und stelle nochmals fest, dass als Endproduct immer Cymol entsteht.

Will man prüfen, ob unter der Einwirkung von Säuren auf Citral ein isomeres Citral vorübergehend entsteht, bezw. aus den ersten Umwandlungsproducten des Citrals entstehen kann, so muss man die Einwirkung unterbrechen, bevor die betreffenden Reactionen zu Ende gekommen sind. Von diesem Gesichtspunkte aus sind die nachstehenden Versuche angestellt worden.

a) Einwirkung von schwefliger Säure auf Citral.

Die schweflige Säure ist eine nur schwache Säure. Ihre Einwirkung ist daher zuerst geprüft worden.

Gasförmige, schweflige Säure wird von einer Auflösung von Citral in wasserhaltigem Aether schnell absorbirt. Wenn man die Lösung mit schwefliger Säure sättigt und die Wirkung mehrere Stunden andauern lässt, so wird der grösste Theil des Citrals verharzt. Aus dem beim Verdampfen des Aethers erhaltenen Rückstande wurden ca. 20 pCt. eines an Cymol reichen Destillats gewonnen.

Es ist bemerkenswerth, dass Geraniol nicht so leicht wie Citral von gasförmiger, schwefliger Säure verharzt wird. Wenn man dem in ätherischer Lösung der Einwirkung von gasförmiger schwefliger Säure unterworfenen reinen Citral Geraniol beimengt und die Einwirkung nicht allzulange andauern lässt, so geht unverändertes Geraniol mit dem gebildeten Cymol in das Destillat über und kann daraus durch fractionirte Destillation und Darstellung der krystallisirten Chlorcalciumverbindung des Geraniols isolirt werden.

Man kann dieses Verhalten benutzen, um im rohen, aus Lemongrasöl nur ausgesiedeten Citral das vorhandene Geraniol nachzuweisen.

Will man bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Citral noch unveränderten Aldehyd zurückgewinnen, so muss man nach den gegebenen Erläuterungen den Process nach kurzer Zeit unterbrechen.

100 g Citral, in 800 ccm Aether gelöst, wurden während einer halben Stunde mit einem starken Strom schwefliger Säure behandelt.

Die ätherische Lösung wurde sodann behufs Entfernung noch vorhandener schwefliger Säure mit Wasser geschüttelt. Der Aetherrückstand gab beim Schütteln mit einer Lösung äquivalenter Mengen von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat 16 g eines ungesättigten Aldehyds ab, welche, in üblicher Weise isolirt, den Siedepunkt des reinen Citrals zeigten, und die bei 199—200° schmelzende Cityl-β-naphtocinchoninsäure sowie die bei 122° schmelzende Citralidencyanessigsäure lieferten. Citral wird mithin durch freie schweflige Säure, wie durch andere Säuren, zwar leicht verharzt, aber nicht in einen isomeren Aldehyd übergeführt.

b) Einwirkung von Schwefelsäure auf Citral.

100 g Citral, mit 1 L 10-procentiger Schwefelsäure während einer Stunde geschüttelt, lieferten 14 g verharzte, cymolhaltige Producte und 82 g eines, durch die Natriumsulfit-Natriumbicarbonat-Methode isolirten Aldehyds, welcher alle Eigenschaften des reinen Citrals zeigte und in Sonderheit die bei 199—200° schmelzende Citryl-β-naphtocinchoninsäure und die bei 122° schmelzende Citralidencyanessigsäure gab.

Citral wird mithin auch von verdünnter Schwefelsäure leicht, wenn auch langsamer, als von schwefliger Säure, angegriffen, aber dadurch ebenso wenig wie durch schweflige Säure in einen isomeren Aldehyd übergeführt.

c) Einwirkung von Chromsäuremischung auf überschüssiges Citral.

Um festzustellen, ob aus Citral unter der gleichzeitigen Einwirkung einer Säure und eines gelinden Oxydationsmittels eventuell ein isomerer Aldehyd zu erhalten sei, wurden 100 g Citral bei Zimmertemperatur mit der Auflösung von 10 g Chromsäureanhydrid und 16 g Schwefelsäure in 400 ccm Wasser geschüttelt. Nach eingetretener Reduction der Chromsäure wurde ausgeäthert und der unveränderte Aldehyd mit Hülfe von Natriumsulfit-Natriumbicarbonat-Lösung isolirt. Es wurden 68 g Aldehyd zurückgewonnen, welche in bekannter Ausbeute die bei 199—200° schmelzende Citryl-β-naphtocinchoninsäure, die bei 122° schmelzende Citralidencyanessigsäure und das bei 135° schmelzende Citralsemicarbazongemisch gaben.

Auch durch die gleichzeitige Einwirkung einer Säure und eines gelinden Oxydationsmittels wird also Citral nicht in einen isomeren Aldehyd umgewandelt.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen ergiebt sich von Neuem, dass Citral von sauren und alkalischen Agentien schon bei Zimmertemperatur in dem oben erläuterten Sinne leicht angegriffen

wird, aber weder durch die einen noch die anderen in einen isomeren Aldehyd überzuführen ist.

Ich bin den HHrn. DDrn. J. Marwedel und H. Tigges, welche mir bei Ausführung dieser Untersuchung zur Seite gestanden haben, zu bestem Dank verpflichtet.

---

19. Ferd. Tiemann: Ueber das Verhalten verschieden gereinigten Citrals gegen Semicarbazid.

(Eingegangen am 30. December 1898.)

Bei der Wechselwirkung zwischen Citral und Semicarbazid bilden sich zwei isomere Citralsemicarbazone[1]), von denen das eine in Nadeln krystallisirt und einen bei 164° liegenden Schmelzpunkt zeigt, während das zweite, schwerer lösliche Semicarbazon sich aus Methylalkohol in Blättchen ausscheidet und erst bei 171° schmilzt. Durch verdünnte Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Kalium und strömenden Wasserdampf werden beide Semicarbazone in Semicarbazidsulfat und Citral gespalten, von welchem unter den angegebenen Versuchsbedingungen der grössere Theil in Cymol übergeht.

Die Isomerie der aus ein und demselben Citral entstehenden und bei der Spaltung mit Säuren ein und dasselbe Citral wieder liefernden Semicarbazone kann unter der Voraussetzung, dass nur die Aldehydgruppe mit Semicarbazid reagirt, darauf beruhen:

1. dass der Semicarbazidrest $:N.NH.CO.NH_2$ sich im Sinne der von Hantzsch und Werner zur Erklärung der Stickstoffisomeren aufgestellten Theorie in räumlich verschiedener Weise an den Citralrest $C_9H_{15}.CH:$ lagert,

2. dass die Wasserabspaltung zwischen Citral und Semicarbazid in verschiedener Weise unter Bildung von structurisomeren Semicarbazonen stattfindet, wie dies O. Wallach[2]) vorgesehen hat, und

3. dass die beiden Semicarbazone den beiden, von der Theorie angezeigten, durch die Formeln:

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{HC.COH}{\|}}{C}.CH_3$$

und

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{HOC.CH}{\|}}{C}.CH_3$$

[1]) Diese Berichte 31, 3330. [2]) Diese Berichte 28, 1955.

gekennzeichneten raumisomeren Formen des Citrals entsprechen, welche möglicher Weise im Citral neben einander vorkommen und wahrscheinlich leicht in einander übergehen.

Barbier und Bouveault, welche das bei 171° schmelzende Citralsemicarbazon besonders leicht aus den niedrig siedenden Antheilen des Citrals gewonnen haben[1]), sind, wie ich in einer anderen Abhandlung[2]) dargelegt habe, schliesslich[3]) zu der Ansicht gelangt, dass die sub 3 erläuterte Eventualität zutrifft.

Es lässt sich nicht leugnen, dass diese Ansicht an Wahrscheinlichkeit gewinnt, wenn es gelingt, Citral auf irgend einem Wege in zwei Fractionen zu zerlegen, von denen die eine vorwiegend das bei 164° schmelzende Semicarbazon und die zweite vorwiegend das bei 171° schmelzende Semicarbazon liefert.

In einer früheren Mittheilung[4]) habe ich dargethan, dass ein jedes Citral, ob natürlich vorkommend oder durch Oxydation eines Terpenalkohols erhalten, beide Semicarbazone giebt, dass aus jedem dieser Citrale das bei 164° schmelzende Semicarbazon als Hauptproduct entsteht und ohne Schwierigkeit rein zu erhalten ist, wenn man die Semicarbazone durch Einwirkung einer concentrirten, wässrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat auf eine eisessigsaure Auflösung von Citral darstellt. Ich habe nachgewiesen, dass das bei 171° schmelzende Semicarbazon, sowohl aus den mit Wasser verdünnten und mit Natriumcarbonat neutralisirten Mutterlaugen der Semicarbazidchlorhydrat-Eisessig-Methode, als auch durch methodisches Umkrystallisiren des um 135° schmelzenden Semicarbazongemisches zu erhalten ist, welches entsteht, wenn man Citral auf eine schwach alkoholische Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat wirken lässt. Ich habe betont, dass in dem einen wie im anderen Falle das bei 171° schmelzende Semicarbazon immer nur in Mengen zu erhalten ist, welche höchstens 6—10 pCt. des zur Darstellung der Semicarbazone angewandten Citrals entsprechen. Ich habe ferner erwähnt[5]), dass man zuweilen Citralpräparaten begegnet, aus denen das bei 164° schmelzende Semicarbazon auch mittels der Semicarbazidchlorhydrat-Natriumacetat-Methode so vorwiegend gewonnen wird, dass man dieses Semicarbazon ohne allzugrosse Schwierigkeiten durch methodisches Umkrystallisiren von den geringen Mengen des gleichzeitig gebildeten isomeren Semicarbazons trennen und im reinen Zustande darstellen kann.

Den Bedingungen, unter denen ein Citral erhalten wird, welches nach der einen oder anderen Darstellungsweise der Citralsemicarbazone

[1]) Compt. rend. 121, 1159.
[2]) Diese Berichte 31, 3294.
[3]) Compt. rend. 122, 844.
[4]) Diese Berichte 31, 3330—3334.
[5]) loc. cit.

ausschliesslich oder fast ausschliesslich das bei 164° schmelzende Semicarbazon liefert, bin ich weiter nachgegangen, und schliesslich ist es gelungen, diese Bedingungen festzulegen.

Wenn man 1 kg der krystallisirten, durch Waschen mit Aether sorgfältig gereinigten, normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals in 3 L Wasser vertheilt, mit 1 L Aether überschichtet und unter Hinzufügen von 500 g wasserfreier Soda während einer Stunde das Gemisch durchaus nicht andauernd, sondern nur mehrere Male durchschüttelt, so entsteht eine klare Lösung, und es gehen in den Aether statt der 1 kg der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung entsprechenden ca. 590 g Citral nur ungefähr 300 g Citral über. Dieser Sachverhalt ist durchaus nicht auffallend; denn bei der Wechselwirkung von Soda mit der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals bildet sich Natriumsulfit, Na_2SO_3, und Natriumbicarbonat, und damit sind die Bedingungen zur Bildung der in Wasser leicht löslichen labilen Hydrosulfonsäurederivate des Citrals gegeben. Wenn man daher nicht sehr unterbrochen, sondern andauernd schüttelt, so bleibt im Aether nur wenig Citral zurück.

Bemerkenswerth ist nun, dass das auf die beschriebene Weise aus der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung regenerirte Citral bei der einen oder anderen Darstellungsweise der Citralsemicarbazone fast ausschliesslich und in nahezu quantitativer Ausbeute das einheitliche, bei 164° schmelzende Citralsemicarbazon giebt. Man darf daraus meines Erachtens mit Sicherheit schliessen, dass in diesem Citral nicht nur eine structureinheitliche, sondern auch configurationseinheitliche Form des Citrals vorliegt.

Diese Form des Citrals soll im Folgenden als Citral a bezeichnet werden.

Citral a.

Dasselbe zeigte folgende Eigenschaften:

Siedepunkt unter 20 mm Druck[1]	118—119°.
Volumgewicht bei 20°	0.8898.
Brechungsindex n_D	1.4891.

[1]) Anmerkung. Es ist ausserordentlich schwer, bei dem Sieden der ungesättigten aliphatischen Verbindungen unter vermindertem Druck völlig übereinstimmende Siedepunkte zu erhalten. Bei der Destillation grösserer Quantitäten benutzt man zweckmässig ein Oelbad als Wärmequelle. Unter diesen Bedingungen siedeten z. B. von 2 kg Citral a 80 pCt. unter 12 mm Druck scharf bei 108° und 20 pCt. bei 108—112°, wohl in Folge einer geringen, beim Sieden eintretenden Verharzung. Als bei einem zweiten Sieden das Oelbad auf eine um 10° höhere Temperatur erhitzt wurde, ging dasselbe Citral a unter dem nämlichen Druck bei einer um 2° höher liegenden Temperatur über. Man muss daher beim Sieden unter vermindertem Druck auch die Wärmezufuhr einheitlich reguliren, wenn man übereinstimmende Siedepunkte beobachten will.

Citral a liefert bei Anwendung der Eisessig-Semicarbazidchlorhydrat-Methode nahezu quantitative Ausbeuten von dem bei 164° schmelzenden Semicarbazon und nach der Semicarbazidchlorhydrat-Natriumacetat-Methode ein roh bei 155° und nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol constant bei 164° schmelzendes Semicarbazon in guter Ausbeute. Aus den Mutterlaugen desselben konnten nur einige Male ausserordentlich geringe Mengen des bei 171° schmelzenden Semicarbazons isolirt werden. Die aus Citral a dargestellte zu 93—95 pCt. der theoretischen Ausbeute erhaltene Citralidencyanessigsäure schmolz scharf bei 122°.

Bei der Oxydation zunächst mit Kaliumpermanganat und sodann mit Chromsäure und Schwefelsäure lieferte Citral a in sehr befriedigenden, und zwar gleichen Ausbeuten, wie gewöhnliches reines Citral, Aceton, welches durch das bei 98° schmelzende *p*-Bromphenylhydrazon charakterisirt wurde, und Lävulinsäure, deren Phenylhydrazon scharf bei 108° schmolz.

Bei der alkalischen Condensation von Citral a mit Aceton wurde, ob man diese Condensation bei Ausschluss von Alkohol durch Schütteln von Citral mit der wässrigen, durch Zusatz irgend eines alkalischen Agens alkalisch gemachten Acetonlösung oder in einer alkoholischen Lösung von Citral und Aceton durch Natriumäthylat bezw. ein anderes alkalisches Agens bewirkte, immer das nämliche Pseudojonon erhalten. Das mittels der Natriumbisulfit-Methode gereinigte Pseudojonon lieferte ein Semicarbazon, dessen Schmelzpunkt sich durch Umkrystallisiren leicht auf 142° bringen liess. Aus dem Semicarbazon vom scharfen Schmelzpunkt wurde das Pseudojonon regenerirt und gab nunmehr ein Semicarbazon, welches schon nach einmaligem Umkrystallisiren bei 141—142° schmolz.

Ich stelle hierunter die Eigenschaften des aus Citral a dargestellten Pseudojonons, welches nur mittels der Natriumbisulfitmethode gereinigt worden ist, den Eigenschaften des Pseudojonons gegenüber, welches doppelt und zwar mittels der Natriumbisulfit-Methode und durch Darstellung des scharf bei 141—142° schmelzenden Semicarbazons gereinigt worden ist.

	Pseudojonon einmal gereinigt	Pseudojonon doppelt gereinigt
Siedepunkt	158—162° unter 20 mm Druck	—
Siedepunkt	146—148° unter 12 mm Druck	145—148° unter 12 mm Druck
Volumgewicht bei 20°	0.897	0.8980
Refractionsindex n_D	1.5328	1.5335.

Das einfach und doppelt gereinigte Pseudojonon wurde durch Inversion mit concentrirter Schwefelsäure in gleicher Weise in *β*-Jonon

umgewandelt, welches durch sein bei 148° schmelzendes Semicarbazon gekennzeichnet wurde.

Durch zwanzigstündiges Invertiren mit fünfprocentiger Schwefelsäure wurde aus dem einfach und doppelt gereinigten Pseudojonon dasselbe Jonon erhalten, in welchem das α-Jonon durch Darstellung des bei 142—143° schmelzenden *p*-Bromphenylhydrazons nachgewiesen wurde. Durch besondere Versuche wurde in diesem Jonon auch β-Jonon, d. h. also die Anwesenheit beider Spielarten des Jonons, dargethan.

Ich gedenke auf die quantitative Zerlegung des gewöhnlichen Jonons in seine beiden Spielarten, α- und β-Jonon, in einer besonderen Mittheilung später zurückzukommen.

Durch die beschriebenen Versuche ist der strenge Nachweis erbracht, dass das aus Citral a dargestellte Pseudojonon bei der Inversion das bekannte, aus den beiden Spielarten α- und β-Jonon bestehende Jonon liefert und dass demnach α- und β-Jonon nicht von verschiedenen Configurationen des Citrals abstammen.

Citral b.

Im vorstehenden Capitel habe ich erläutert, dass von den ca. 590 g Citral, welche dem zur Bereitung von Citral a benutzten 1 kg der normalen Natriumbisulfitverbindung des Citrals entsprechen, nur ca. 300 g als Citral a gewonnen worden sind. Die übrigen 290 g Citral sind in Form von stabilen und labilen Hydrosulfonsäurederivaten des Citrals in die wässrige Lösung übergegangen. Aus der wässrigen Lösung wurden durch Versetzen mit Natronlauge und Ausäthern noch ca. 100 g Citral gewonnen. Die so bereitete Citralfraction gab etwas reichlichere Mengen von dem bei 171° schmelzenden Semicarbazon. Durch Darstellung des bei 164° schmelzenden Citralsemicarbazons mittels der Semicarbazidchlorhydrat-Eisessig-Methode und durch Umwandlung in die bei 122° schmelzende Citralidencyanessigsäure konnte darin indessen mit Leichtigkeit auch die Anwesenheit von 70—78 pCt. Citral a nachgewiesen werden. Gegen Natriumbisulfit verhält sich diese Citralfraction genau wie gewöhnliches Citral und lässt sich quantitativ in die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung umwandeln. Die so dargestellte Doppelverbindung wurde nun genau, wie es für die Isolirung von Citral a beschrieben worden ist, durch Soda und unter zeitweiligem Schütteln mit Aether gespalten. Dabei geht in den Aether, wie leicht begreiflich, nicht mehr reines Citral a, sondern gewöhnliches Citral über. Die in der wässrigen Lösung zurückgebliebenen citralhydrosulfonsauren Salze liefern aber bei der Zerlegung mit Natronlauge ein Citral, aus welchem noch leichter und in noch grösserer Menge, als aus der zuerst erwähnten Citral-

fraction das bei 171° schmelzende Semicarbazon zu gewinnen ist. Auf dem beschriebenen Wege, durch methodisches Wiederholen der obigen Operationen, eine Citralfraction zu isoliren, welche quantitativ in das bei 171° schmelzende Semicarbazon übergeht, ist jedoch bislang nicht gelungen. Wie auch die Versuchsbedingungen gehandhabt wurden, immer konnten in dem Product durch Darstellung des bei 164° schmelzenden Semicarbazons mittels der Semicarbazidchlorhydrat-Eisessig-Methode und durch Umwandlung in die bei 122° schmelzende Citralidencyanessigsäure noch 30—50 pCt. von dem Citral a nachgewiesen werden.

Die durch methodische Wiederholung der beschriebenen Operationen gewonnene Citralfraction, welche ich als Citral b bezeichnen will, stellt mithin eine einheitliche Configuration des Citrals sicherlich nicht dar, wohl aber, wenn im gewöhnlichen Citral zwei raumisomere Formen des Citrals vorkommen, ein Gemenge, in welchem die zweite, eventuell dem bei 171° schmelzenden Semicarbazon entsprechende Configuration erheblich, bis zu 70 pCt., angereichert ist.

Citral b zeigte die folgenden Eigenschaften, welche ich denen von Citral a gegenüber stelle:

	Citral b	Citral a
Siedepunkt unter 20 mm Druck	117—118°	118—119°
Volumgewicht bei 20°	0.8888	0.8898
Brechungsindex n_D	1.4895	1.4891

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass die physikalischen Eigenschaften von Citral a und Citral b fast zusammenfallen und keinerlei Anhaltspunkte für die Unterscheidung von zwei raumisomeren Formen des Citrals bieten. Der einzige frappante Unterschied zwischen beiden Fractionen besteht immer nur darin, dass Citral a nahezu quantitativ in das bei 164° schmelzende Semicarbazon umzuwandeln ist, während Citral b erhebliche Mengen, welche bis zu 70 pCt. dem vorhandenen Citral entsprechen, des bei 171° schmelzenden Citralsemicarbazons giebt.

Auch ist aus den Mutterlaugen der aus Citral b abgeschiedenen, bei 122° schmelzenden Citralidencyanessigsäure eine um 80° schmelzende, aus Ligroïn umkrystallisirbare Citralidencyanessigsäure anscheinend von etwas anderer Krystallform und abweichenden Löslichkeitsverhältnissen in kleinen Mengen gewonnen worden, welche bei der Analyse die folgenden Zahlen ergeben hat:

$C_{13}H_{17}NO_3$. Ber. C 71.28, H 7.76, N 6.39.
Gef. » 71.47, » 8.41, » 6.52.

Ob diese Citralidencyanessigsäure aber ein chemisches Individuum oder gewöhnliche Citralidencyanessigsäure darstellt, deren Eigenschaften durch hartnäckig anhaftende Verunreinigungen etwas verändert erscheinen, wage ich nicht zu entscheiden.

Wohl aber habe ich zu constatiren, dass Citral b sich bei dem zuerst durch Kaliumpermanganat und sodann durch Chromsäure und Schwefelsäure bewirkten Abbau wie reines Citral verhält und die beiden Abbauproducte Aceton und Lävulinsäure in nahezu gleichen Ausbeuten liefert.

Citral b wird durch alkoholische Condensation mit Aceton, welches Condensationsmittel man dabei auch anwendet, in Pseudojonon umgewandelt, welches sich wie ein aus nicht völlig reinem Citral dargestelltes Pseudojonon verhält, d. h. nur schwierig ein constant bei 142° schmelzendes Semicarbazon liefert.

Bei der Invertirung mit concentrirter Schwefelsäure entsteht daraus in gewohnten Ausbeuten das durch sein bei 148° schmelzendes Semicarbazon scharf charakterisirtes β-Jonon, und bei der Invertirung durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich gewöhnliches, aus den beiden Spielarten α- und β-Jonon bestehendes Jonon, in welchem das α-Jonon durch Umwandlung in das bei 142—143° schmelzende *p*-Bromphenylhydrazon leicht nachzuweisen ist.

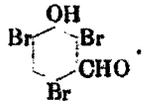
Die angestellten Versuche lassen von Neuem ersehen, dass im Citral ein ungesättigter, aliphatischer Aldehyd von einheitlicher chemischer Structur vorliegt; denn abgesehen von den eingehend erörterten Semicarbazonen und der um 80° schmelzenden, möglicherweise noch unreinen Citralidencyanessigsäure sind die Umwandlungs- und Abbau-Producte der erörterten Fractionen dieses Aldehyds genau dieselben. Die Möglichkeit, dass den isomeren beiden Semicarbazonen zwei raumisomere Formen des Citrals entsprechen, bleibt dagegen bestehen; aber ein sicherer Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme ergiebt sich aus den mitgetheilten Versuchsergebnissen nicht, da es keineswegs ausgeschlossen ist, dass irgend eine im gewöhnlichen Citral in nur geringer Menge und im Citral b in etwas grösserer Menge vorhandene, noch nicht aufgefundene Substanz durch Contactwirkung die Bildung eines Stickstoffisomeren oder in dem oben sub 2 erläuterten Sinne die Bildung eines Structurisomeren des normalen, bei 164° schmelzenden Citralsemicarbazons veranlasst und dass das Auftreten des bei 171° schmelzenden Citralsemicarbazons auf diesem Umstande beruht. Eine diesem Semicarbazon entsprechende, besondere Citralconfiguration würde sowohl im natürlich vorkommenden als auch im künstlich dargestellten Citral immer nur in geringen Mengen, zu 5—10 pCt., auftreten.

Bei Ausführung dieser Untersuchung habe ich mich der thatkräftigen Mitwirkung der HHrn. DDrn. R. Schmidt und Max Kerschbaum zu erfreuen gehabt. Beiden Herren sage ich dafür auch an dieser Stelle verbindlichen Dank.

20. M. Krause: Ueber einige Derivate des *m*-Oxybenzaldehyds und deren Umwandlungsproducte.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. K. Auwers zum Zweck kryoskopischer Untersuchungen dargestellt. Die Gewinnung der einzelnen Körper erfolgte genau in analoger Weise wie die der entsprechenden *p*-Verbindungen [1]), nähere Angaben finden sich in meiner Inaugural-Dissertation [2]). Ich beschränke mich daher an dieser Stelle auf kurze Angaben über die Eigenschaften der neuen Substanzen.

Tribrom-*m*-oxybenzaldehyd, 

Gelblich-weisse Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmp. 119°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

0.3980 g Sbst.: 0.6250 g Ag Br.

$C_7H_3Br_3O_2$. Ber. Br 66.85. Gef. Br 66.82.

Tribrom-*m*-oxybenzaldoxim. Das Oxim scheint in zwei Modificationen zu existiren. Der bei der Oximirung als Hauptproduct entstehende Körper schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Xylol oder Eisessig bei 186° und besitzt die Zusammensetzung des genannten Oxims. Daneben bildet sich in geringer Menge ein Körper vom Schmp. 226°, der wegen der schlechten Ausbeute nicht näher untersucht werden konnte.

0.2093 g Sbst. (186°): 6.7 ccm N (17°, 768 mm).

$C_7H_4Br_3NO_2$. Ber. N 3.74. Gef. N 3.76.

Acetyltribrom-*m*-oxybenzonitril. Gelblich-weisse, glänzende Blättchen aus heissem, verdünntem Alkohol. Schmp. 156—158°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln, mit Ausnahme von Ligroïn.

0.2544 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 760 mm).

$C_9H_4Br_3NO_2$. Ber. N 3.51. Gef. N 3.25.

Tribrom-*m*-oxybenzonitril. Kleine, gelbe Nädelchen aus Ligroïn. Schmp. 168°. Löslichkeit ähnlich wie die der Acetylverbindung.

I. 0.22945 g Sbst.: 0.3612 g Ag Br.
II. 0.1001 g Sbst.: 0.1580 g Ag Br.
III. 0.2299 g Sbst.: 8.1 ccm N (17°, 760 mm).

$C_7H_2Br_3NO$. Ber. Br 67.42, N 3.93.
Gef. » 66.97, 67.17, » 4.09.

---

[1]) Vgl. Auwers und Reis, diese Berichte 29, 2355.

[2]) Heidelberg, 1898.

Tribrom-*m*-oxybenzoësäure. Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in langen, glänzenden Nadeln und enthält in diesem Zustande ½ Mol. Krystallwasser.

1.1010 g Sbst.: 0.0324 g Verlust bei 105°.

$C_7H_3Br_3O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 2.84. Gef. H_2O 2.94.

Die wasserfreie Säure ist fast unlöslich in Benzol und Ligroïn, leichter in Chloroform und Xylol, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Schmp. 146—147°. Sie ist identisch mit der Säure, die Werner[1]) durch Bromirung von *m*-Oxybenzoësäure erhielt, wie ein directer Vergleich ergab.

0.2842 g Sbst.: 0.4237 g AgBr.

$C_7H_3Br_3O_3$. Ber. Br 64.00. Gef. Br 63.44.

Tribrom-*m*-oxybenzoësäuremethylester. Blättchen und Nadeln aus Ligroïn. Schmp. 119—121°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

0.1478 g Sbst.: 0.2130 g AgBr.

$C_8H_5Br_3O_3$. Ber. Br 61.69. Gef. Br 61.30.

Trichlor-*m*-oxybenzaldehyd. Weisse Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmp. 115—116°. In den meisten Mitteln leicht löslich, sehr schwer in Ligroïn.

I. 0.1867 g Sbst.: 0.3538 g AgCl.

II. 0.1490 g Sbst.: 0.2834 g AgCl.

$C_7H_3Cl_3O_2$. Ber. Cl 47.22. Gef. Cl 46.89, 47.05.

Trichlor-*m*-oxybenzaldoxim. Glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 170°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol, Xylol, Chloroform und Ligroïn.

0.2280 g Sbst.: 11.0 ccm N (19°, 755 mm).

$C_7H_4Cl_3NO_2$. Ber. N 5.82. Gef. N 5.51.

Acetyltrichlor-*m*-oxybenzonitril. Glänzende Blättchen aus verdünnter Essigsäure. Schmp. 82—83°. Leicht löslich.

0.2721 g Sbst.: 13.25 ccm N (23°, 751 mm).

$C_9H_4Cl_3NO_2$. Ber. N 5.29. Gef. N 5.42.

Trichlor-*m*-oxybenzonitril. Gelbliche, glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmp. 157°. Leicht löslich.

0.2179 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 752 mm).

$C_7H_2Cl_3NO$. Ber. N 6.29. Gef. N 6.08.

Die **Trichlor-*m*-oxybenzoësäure** und ihr Methylester sind bereits von Zincke[2]) dargestellt worden. Ich fand die Eigenschaften meiner Präparate im Einklang mit den Angaben dieses Forschers.

[1]) Bull. soc. chim. 46, 276. [2]) Ann. d. Chem. 261, 236.

Während die Ueberführung des *m*-Oxybenzaldehyds in ein Tribrom- und Trichlor-Derivat mit Leichtigkeit gelingt, bietet die Jodirung des Aldehyds Schwierigkeiten, da je nach den Versuchsbedingungen sehr verschiedenartige Producte entstehen, deren Natur erst durch weitere Versuche aufgeklärt werden muss.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

21. M. Krause: Ueber einige Oxyazokörper.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Die nachstehend beschriebenen Oxyazoverbindungen sind gleichfalls als Material für kryoskopische Forschungen[1]) dargestellt worden.

p-Methoxybenzolazophenol, $OH\langle\bigcirc\rangle N:N\langle\bigcirc\rangle OCH_3$.

Ein Molekül salzsaures *p*-Anisidin wurde in $1^1/_2$ Molekülen concentrirter Salzsäure gelöst und mit einem Molekül Natriumnitrit diazotirt. Die Verdünnung der Diazolösung und der Phenollösung wurde so gewählt, dass auf je 1 g Anisidin, sowie auf je 1 g Phenol 25 ccm Wasser angewendet wurden. Die Diazolösung tropfte unter fortwährender Kühlung und Umrühren in die auf — 5° abgekühlte, alkalische Phenollösung, welche die dem angewandten Anisidin äquimolekulare Menge Phenol und vier Moleküle Aetznatron enthielt. Das Gemisch wurde vom Harz, das nur in sehr geringer Menge entstanden war, abfiltrirt und mit Kohlensäure gefällt. Der fleischfarbige Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Der so erhaltene Azokörper krystallisirt in carminrothen, schönen, glitzernden Blättchen, die sich bei 110° orangegelb färben und bei 142° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Eisessig und Benzol, weniger in Chloroform, schwer in einem Gemisch von Benzol und Ligroïn, aus dem man derbe Krystalle erhält.

0.0664 g Sbst.: 7.4 ccm N (23°, 759 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 12.28. Gef. N 12.54.

Benzolazo-(2)-*p*-methoxybenzolazo-(4)-phenol-(1),

$CH_3O.C_6H_4.N:N\langle\bigcirc\rangle(OH).N:N.C_6H_5$.

10 g des eben beschriebenen Monoazokörpers und 7 g Aetznatron wurden in 790 g Wasser gelöst und auf — 5° abgekühlt; hierzu tropfte

[1]) Vgl. Auwers und Orton, Zeitschr. phys. Chem. 21, 355.

unter ständigem Umrühren eine verdünnte, salzsaure Lösung von einem Molekül Diazobenzolchlorid. Das Gemisch blieb über Nacht in der Kältemischung. Am anderen Tage wurde abfiltrirt, das Filtrat vorsichtig mit Eisessig fast neutralisirt und mit Kohlensäure gefällt. Nach öfterem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gewann man schöne, glänzende, chokoladenbraune Nadeln vom Schmp. 117°.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroïn, Xylol und Chloroform, sehr schwer in Alkohol.

0.1429 g Sbst.: 22.6 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{19}H_{16}N_4O_2$. Ber. N 16.87. Gef. N 17.50.

Benzolazo-(2)-*p*-äthoxybenzolazo-(4)-phenol-(1),
$C_6H_3(OH)(N_2 . C_6H_5)(N_2 . C_6H_4 . OC_2H_5)$.

Zur Gewinnung dieses Körpers wurde zunächst das bekannte, von Jacobson und F. Meyer[1]) beschriebene *p*-Aethoxybenzolazophenol aus *p*-Phenetidin auf dieselbe Weise, wie der *p*-Methoxykörper dargestellt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure wurde der Monoazokörper in analoger Weise durch Verkuppelung mit Diazobenzolchlorid in den gewünschten Disazokörper umgewandelt. Die Flüssigkeit wurde am anderen Tage von Verunreinigungen abfiltrirt, neutralisirt, mit Kohlensäure gefällt und der Niederschlag aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Der Körper bildet braungelbe Krystalle, die bei 142° schmelzen. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich, wie die der Methoxyverbindung.

0.1827 g Sbst.: 26.1 ccm N (14°, 752 mm).

$C_{20}H_{18}N_4O_2$. Ber. N 16.18. Gef. N 16.62.

o-Methoxybenzolazophenol, OH⟨ ⟩.N:N.⟨ ⟩. (OCH_3)

Der Körper wurde auf analoge Weise, wie die vorher beschriebene *p*-Verbindung gewonnen. Das Combinationsgemisch wurde nach einigen Stunden filtrirt, und aus dem Filtrat durch Kohlensäure der gelbe Azokörper ausgefällt. Aus verdünnter Essigsäure schieden sich prachtvolle, braungelbe, diamantglitzernde Krystalle vom Schmp. 146—147° ab. Der Körper ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol, Xylol, Chloroform und Ligroïn.

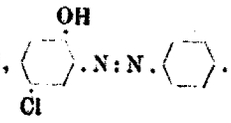
0.2748 g Sbst.: 30 ccm N (16.5°, 754 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 12.28. Gef. N 12.58.

Verschiedene Versuche, aus diesem *o*-Methoxybenzolazophenol den Disazokörper auf analoge Weise, wie die erwähnten *p*-Disazokörper herzustellen, blieben erfolglos. Ebenso gelang es nicht, aus dem *o*-Aethoxybenzolazophenol durch Combination mit Diazobenzolchlorid

[1]) Ann. d. Chem. 287, 215.

den entsprechenden Diazokörper herzustellen; denn obwohl in starker Verdünnung und unter guter Kühlung gearbeitet wurde, verharzte das Reactionsgemisch regelmässig in kurzer Zeit.

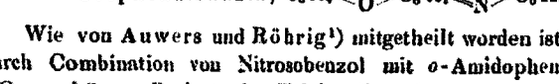
p-Chlor-*o*-benzolazophenol, 

Vier Moleküle Aetznatron wurden mit einem Molekül *p*-Chlorphenol in der 50-fachen Menge Wasser gelöst. Zu dieser stark alkalischen, gut gekühlten Lösung tropfte unter Umrühren eine Lösung von einem Molekül Diazobenzolchlorid. Das Gemisch blieb mindestens zwei Stunden in der Kältemischung. Darauf wurde vom Harz abfiltrirt und der röthliche Azokörper mit verdünnter Essigsäure gefällt. Aus heisser, verdünnter Essigsäure erhielt man schöne, rothgelbe Nadeln vom Schmp. 110—111°.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol, Xylol, Chloroform und Ligroïn.

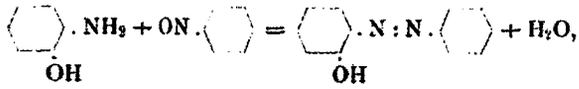
I. 0.1144 g Sbst.: 13.25 ccm N (26°, 750 mm).
II. 0.0675 g Sbst.: 0.0412 g AgCl.

$C_{12}H_9ClN_2O$. Ber. N 12.04, Cl 15.28.
Gef. » 12.70, » 15.10.

Triphendioxazin, 

Wie von Auwers und Röhrig[1]) mitgetheilt worden ist, entstehen durch Combination von Nitrosobenzol mit *o*-Amidophenolen neben *o*-Oxyazokörper Derivate des Triphendioxazins.

Als ich nach der Gleichung:



das *o*-Oxyazobenzol darzustellen versuchte, erhielt ich ausschliesslich Triphendioxazin.

Der Versuch wurde folgendermaassen angestellt: 5 g Nitrosobenzol wurden in Eisessig gelöst und hierzu eine ziemlich concentrirte Lösung von 5 g *o*-Amidophenol hinzugeschüttet. Je nach der Temperatur der Lösungen fiel nach einiger Zeit eine grössere oder kleinere Menge eines dunkelvioletbraunen Körpers aus. Der Körper wurde an der Saugpumpe abfiltrirt und mit Aether nachgewaschen.

Die Analyse sowohl als auch die Eigenschaften des Körpers ergaben, dass es nicht das gewünschte *o*-Oxyazobenzol war, sondern

[1]) Diese Berichte 30, 938. Siehe auch O. Fischer und Hepp, diese Berichte 23, 2788 und O. Fischer und Jones, diese Berichte 27, 2785.

das zuerst von O. Fischer und P. Seidel dargestellte Triphendioxazin.

Dieselben erhielten den Körper dadurch, dass sie durch eine concentrirte Lösung von *o*-Amidophenol während des Erwärmens am Rückflusskühler Luft durchleiteten.

Die von mir erhaltene Ausbeute betrug ca. 65—80 pCt. der Theorie und dürfte die Seidel'sche Ausbeute erheblich übertreffen. Aus Xylol erhielt ich den Körper in prächtig stahlblauen bis dunkelvioletten Nädelchen, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe lösten.

0.2214 g Sbst.: 18.8 ccm N (22°, 766 mm).

$C_{18}H_{10}N_2O_2$. Ber. N 9.88. Gef. N 9.69.

Der abgeschiedene Körper wurde abfiltrirt, und das Filtrat, das möglicherweise den gewünschten *o*-Oxyazokörper enthalten konnte, weiter verarbeitet. Die stark essigsaure Lösung wurde über Natronkalk in einen Vacuumexsiccator gestellt. Nach ungefähr vier Wochen hatten sich am oberen Rande des Bechergläses grünliche, metallisch glänzende Nadeln abgeschieden. Dieselben waren sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol und leicht löslich in Eisessig. Die geringen Mengen gestatteten jedoch weder den Körper umzukrystallisiren, noch ihn zu analysiren.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

22. Eduard Buchner und Rudolf Rapp: Alkoholische Gährung ohne Hefezellen.

[8. Mittheilung[1].]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Buchner.)

Die Thatsache der zellenfreien Gährung wird jetzt, zumal wieder bestätigende Mittheilungen von anderer Seite vorliegen[2]), wohl allgemein anerkannt. Dagegen ist von Neuem Streit entstanden, ob in dem gährkräftigen Hefepresssaft als Träger der Gährwirkung anzusprechen

[1]) Die folgenden Untersuchungen sind im hygienischen Institut der Universität München ausgeführt.

[2]) H. Will, Zeitschr. ges. Brauwesen 21 (1898); H. Lange, Wochschr. f. Brauerei 15 (1898), 377; A. Wroblewski, Anzeiger Akad. Wissensch. in Krakau, Nov. 1898. — Bezüglich der letzterwähnten Mittheilung, von welcher Referate diese Berichte 31, 3218 und im Ctrlbl. physiol. Chem. 12, No. 21, erschienen sind, muss bemerkt werden, dass Hr. Wroblewski sich nicht mit einer Nachprüfung der Angaben über zellenfreie Gährung begnügt, sondern eine ausführliche chemische Untersuchung des Hefe-

sind eine Enzym-ähnliche Substanz, die Zymase (Enzymtheorie), oder etwa noch lebende Protoplasmastückchen (Plasmahypothese). Wenn auch der ersteren Annahme zuneigend, haben wir doch diese Frage bisher nicht als völlig erledigt betrachtet[1]). Inzwischen fand die Plasmahypothese in Hans Abeles[2]) einen eifrigen Vertheidiger. Im Folgenden soll zunächst über einige Versuche berichtet werden, welche endgültig im Sinne der Enzymtheorie entscheiden; daran wird sich eine ausführliche Wiederlegung der Versuchsresultate von Abeles anreihen; am Schluss der Abhandlung sind einige analytische Daten über verschiedene, im Laufe der Untersuchung gewonnene Hefepresssäfte zusammengestellt.

Eine Mittheilung von C. J. Martin und Chapman[3]), welche durch raschestes Centrifugiren von zerriebener Bierhefe einen Saft ohne Gährwirkung ausgeschleudert haben, gibt noch Anlass auf die Bedeutung des hohen Druckes bei der Herstellung von Hefepresssaft aufmerksam zu machen. In älteren Hefezellen findet sich das Plasma häufig wandständig, als Belag auf der Innenseite der Zellhaut, gleichsam eine zweite Hülle um den wässrigen Zellsaft bildend. Diese Plasmahaut zu zerreissen ist vielleicht schwierig, in Folge ihrer weichen und doch zähen Beschaffenheit, gelingt aber durch gewaltsames Hineinpressen von Sandsplittern. Wir haben immer mit einer hydraulischen Presse bei 350—500 Atmosphären Druck gearbeitet; da aber der mit diesem Druck in die Höhe gepresste Kolben kleineren Querschnitt besitzt, als das Gefäss, welches zur Aufnahme der teigförmigen Hefe-Quarzsand-Kieselguhr-Mischung dient, lastet auf letzterer für 1 qcm bei 500 Atmosphären lediglich ein Druck von 90 kg, bei 350 Atmosphären von 60 kg. Im Falle die verfügbare Presse nur geringeren Atmosphärendruck anzuwenden gestattet, lässt sich durch

presssaftes begonnen hat. Dies ergiebt sich aus verschiedenen Wendungen in seiner Abhandlung wie: »Die vorliegende Mittheilung bezieht sich auf diese ersten orientirenden Versuche«. »Der Verf. gedenkt nachher einen systematischen Gang der qualitativen Untersuchung des Hefepresssaftes anzugeben«. Indem ich dieses Vorgehen des Hrn. Wroblewski der Beurtheilung durch die Fachgenossen überlasse, bemerke ich ausdrücklich, dass im Einverständniss mit mir Privatdocent Dr. Martin Hahn über das proteolytische Enzym des Hefepresssaftes arbeitet (vgl. diese Berichte 31, 200; ferner Gerot und Hahn, daselbst 31, 202, 2335) und Dr. Rob. Albert eine Untersuchung über die Eiweisskörper des Presssaftes begonnen hat.

E. Buchner.

[1]) Vergl. Bericht über d. III. intern. Congress f. angew. Chem. zu Wien, österr. Chem.-Zeitung 1898, No. 7 und 8.

[2]) Diese Berichte 31, 2261.

[3]) Proc. of the Physiological Soc., June 11, 1898.

Benutzung eines Pressgefässes mit kleinerem Querschnitt, als der Presskolben besitzt, doch der gleiche Druck auf die Hefe erzielen.

Centrifugiren des Hefepresssaftes.

Nach der Plasmahypothese müsste der Presssaft, da lebendes Protoplasma in gelöster Form nicht denkbar ist, kleine Stückchen davon suspendirt enthalten; solch' feste Theilchen würden sich beim Centrifugiren absetzen, sodass eine an Plasma arme und daher weniger gährkräftige obere Schicht neben einer an Plasma reicheren, stärker gährwirksamen, unteren Schichte entstände. Es wurden deshalb zwei Versuchsreihen ausgeführt, bei welchen je 40 ccm, 40 ccm und 20 ccm frischer Presssaft bei der ersten zweieinhalb Stunden (Versuche 176—181), bei der zweiten fünf Stunden lang (Versuche 182—187), mit Hülfe eines Gasmotors centrifugirt wurden. In allen Fällen hatte sich ein beträchtlicher Absatz gebildet, der bei einem der Gläschen mikroskopisch untersucht, sich als aus Hefezellen und Theilen von solchen, einzelnen Bacterien und sehr viel Sandsplittern und Kieselguhrstückchen zusammengesetzt erwies. Sofort nach Unterbrechung des Centrifugirens wurde bei den Gläschen mit 40 ccm Saft die obere Schicht sorgfältig abpipettirt, die untere hierauf mit dem Sediment vermischt und die Gährkraft jeder Schicht bestimmt (s. Tab. XXVII). Die Gläschen mit 20 ccm sollten als Controlle dienen; ihr Inhalt wurde nach dem Centrifugiren durchgeschüttelt.

Tabelle XXVII. Centrifugiren des Hefepresssaftes.

Je 20 ccm Presssaft + 8 g Rohrzucker + 0.2 ccm Toluol. 15—18°.

No.		Kohlendioxyd in g nach Stunden				
		21	30	48	70 Kohlendioxyd-verdrängung ohne	70 Kohlendioxyd-verdrängung mit
176	obere Schicht	0.15	0.25	0.40	0.57	0.69
177	untere »	0.15	0.25	0.41	0.57	—
178	obere »	0.15	0.26	0.42	0.58	—
179	untere »	0.17	0.28	0.43	0.58	—
180	Controlle: nach Centrifugiren	0.15	0.22	0.36	0.53	—
181	durchgeschüttelt	0.14	0.23	0.37	0.52[1])	—

[1]) Die etwas geringere Gährwirkung der Controllversuche erklärt sich dadurch, dass von eiskaltem Presssaft ausgegangen wurde und sich die kleinen Mengen von Presssaft der Controllversuche (je 20 ccm) in der Centrifuge rascher erwärmten, als die doppelt so grossen der Hauptversuche. Beim Aufbewahren des Presssaftes tritt immer eine Abnahme der Gährwirkung ein, die bei höherer Temperatur rascher verläuft, als bei niederer.

Je 20 ccm Presssaft + 8 g Rohrzucker + 0.2 g Toluol. 15—18°.

No.		Kohlendioxyd in g nach Stunden					
		18	25	40	65	88 Kohlendioxyd-verdrängung ohne	88 Kohlendioxyd-verdrängung mit
182	obere Schicht	0.18	0.29	0.47	0.76	0.96	1.08
183	untere »	0.16	0.27	0.47	0.76	0.99	—
184	obere »	0.18	0.30	0.48	0.75	0.95	—
185	untere »	0.19	0.30	0.49	0.77	0.98	—
186	Controlle: nach Centri-	0.16	0.24	0.41	0.72	0.91	—
187	fugiren durchgeschüttelt	0.17	0.27	0.45	0.73	0.93[1]	—

Diese Versuche lassen den nach der Plasmahypothese erwarteten Unterschied in der Gährkraft der oberen und der unteren Schicht nicht erkennen.

Verhalten des getrockneten Presssaftes beim Lagern.

Frischer Presssaft aus untergähriger Bierhefe wurde, wie früher beschrieben[2]), bei 24° im Vacuum rasch concentrirt, dann, in dünner Schicht ausgebreitet, bei 27° an der Luft getrocknet und hierauf im Vacuumexsiccator über concentrirter Schwefelsäure einige Tage aufgestellt. Derselbe getrocknete Presssaft wurde bei Versuch 188 sofort nach Herstellung wieder aufgelöst, bei 189 nach 1 Monat langem Lagern (in einem Glasstöpselglas), bei 190 nach 2 Monaten. Die Versuche zeigen, dass innerhalb 2 Monaten keine Abnahme der Gährwirkung stattgefunden hat, was man nach der Plasmahypothese doch wohl erwarten müsste.

Tabelle XXVIII.

Je 3 g getrockneter Presssaft + 18 ccm Wasser + 8 g Rohrzucker + 0.2 ccm Toluol. 16—17°.

No.	Getrockneter Presssaft wieder aufgelöst	Kohlendioxyd in g nach Stunden						
		16	24	40	64	88	120	168 mit Kohlendioxyd-verdrängung
188	sofort nach Herstellung	0.31	0.47	0.80	1.25	1.59	1.75	1.91
189	nach 1 Monat Lagern	0.31	0.46	0.80	1.19	1.59	1.78	2.00
190	nach 2 Monat Lagern	0.29	—	0.73	1.09	1.43	1.78	2.07

[1]) Siehe Note 1 auf S. 129.

[2]) Diese Berichte 31, 1531.

Bei 7 und 8 Monate dauerndem Lagern von getrocknetem Pressaft (im Glasstöpselglas) liess sich in zwei Versuchen eine Abnahme der Gährkraft constatiren. Es sollen darüber noch weitere Erfahrungen gesammelt werden. Die bisherigen Beobachtungen sind keine Beweise gegen die Enzymtheorie, denn auch von anderen Enzymen ist es bekannt, dass sie ihre Wirkung beim Aufbewahren allmählich einbüssen.

Tabelle XXIX.

Je 2.8 g getrockneter Pressaft + 19 ccm Wasser + 8 g Rohrzucker + 0.2 ccm Toluol. 16—17°.

No.	Getrockneter Pressaft wieder aufgelöst	Kohlendioxyd in g nach Stunden				
		16	40	64	88	112
191	nach 7 Monat Lagern . . .	0.29	0.60	0.83	0.98	1.07
171	sofort nach Herstellung . . .	0.31	0.78	1.10	1.25	—
192	nach 8 Monat Lagern . . .	0.15	0.35	0.48	0.56	0.60
161	nach 1 Monat Lagern . . .	0.21	0.48	0.65	0.76	—

Getrockneter Presssaft und lebende Hefe bei Glycerinzusatz.

Seit den Versuchen von Wittich[1]) und von Hüfner[2]) ist das Glycerin als schätzenswerthes Lösungsmittel für Enzyme bekannt, welches deren Wirksamkeit gut conservirt; lebende Organismen dagegen gehen in starken Glycerinlösungen baldigst zu Grunde, hauptsächlich wohl durch Plasmolyse, da ihnen Wasser entzogen wird. Zur Prüfung der Enzymtheorie haben wir daher zwei Versuche angestellt, bei welchen einerseits getrockneter Presssaft (3 g) in der etwa sechsfachen Menge einer Mischung gleicher Volumina Glycerin und Wasser aufgelöst, andererseits eine dem getrockneten Presssaft, nach dem Stickstoffgehalt zu urtheilen, ungefähr gleichwerthige Quantität lebender Hefe (je 7 g, beim zweiten Versuche von derselben Hefe, aus welcher der Saft dargestellt worden war) in derselben Glycerinmischung suspendirt wurde. (Um etwa vorhandene Hefeklümpchen sicher zu vertheilen, colirte man noch durch ein Tuch, wobei kein wägbarer Rückstand hinterblieb.) Ueberall wurden 8 g Rohrzucker zugesetzt. Die Versuche mussten, da in Folge der hohen Viscosität der Flüssigkeit das Kohlendioxyd nur sehr langsam entwich, Tage lang stehen gelassen werden, was aber unbedenklich geschehen durfte, denn Mikroorganismen können sich unter den eingehaltenen Bedingungen nicht entwickeln.

[1]) Pflüger's Archiv 2, 193. [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 5, 372.

Tabelle XXX.

Getrockneter Presssaft und lebende Hefe bei Glycerinzusatz.
Je 3 g getrockneter Presssaft bezw. 7 g Hefe + 9 ccm Glycerin + 9 ccm Wasser + 8 g Rohrzucker. 15—17°.

No.		Kohlendioxyd in g nach Tagen							
		1	2⅓	3⅓	5	6	8	10	24
193	getrockneter Hefepresssaft	—	—	—	—	1.48	—	—	1.63
194	lebende Hefe	—	—	—	—	1.50	—	—	1.70

1. Antiseptica, welche mit den Eiweissstoffen des Presssaftes direct in chemische Bindung treten. Für diese gilt der von Abeles aufgestellte Satz, dass die Giftwirkung von dem Mengenverhältniss zwischen Protoplasma und Gift abhängig ist; da das Gift durch Eintreten der chemischen Bindung seiner Wirkung entzogen wird, muss ein Ueberschuss dieser Antiseptica zugesetzt werden, um Giftwirkung zu erzielen. Wahrscheinlich verbinden sich diese Antiseptica auch mit Enzymen. Jedenfalls eignen sie sich nicht zu entscheidenden Versuchen zwischen Enzym- und Plasma-Theorie. Hierher sind zu rechnen: Sublimat und Ammoniumfluorid, welche beide Fällungen erzeugen[1]), ferner Metarsenit, das allerdings nur in ziemlicher Concentration im Presssaft einen Niederschlag hervorruft, aber auch in verdünnter Lösung mit Bestandtheilen desselben zu vielleicht dem Brechweinstein ähnlichen Körpern zusammentreten dürfte. In der That vermag, wie Abeles richtig, aber ohne obigen Erklärungsversuch angiebt, ein Zusatz von 2 pCt. Metarsenit zwar die Gährung durch geringere Hefemengen zu unterdrücken, nicht aber die durch 20 g Hefe, weil von dieser grossen Masse nach Festlegung des Arsenits immer noch ein Theil lebensfähig bleibt.

2. Antiseptica, welche mit den Eiweissstoffen des Presssaftes nicht in derartige Bindung treten; hierher gehören solche, die nur bei hoher Concentration wirksam sind, wie Glycerin und Zucker, und solche, die schon bei geringen Zusätzen auf unbekannte Weise wirken, z. B. Toluol und Chloroform. Die Giftwirkung dieser Stoffe ist, im Gegensatz zu den Annahmen von Abeles, nicht von dem Mengenverhältniss zwischen Protoplasma und Gift, sondern nur von der Giftconcentration abhängig. Abeles hat nicht berücksichtigt, dass bei sehr grossen Hefemengen auch die in den Zellen vorräthige Zymase zu merklicher Gährung Anlass giebt; so ist wohl die geringe Kohlensäurebildung bei seinen Versuchen mit Zucker- und mit Glycerin-Zusatz (S. 2265) zu erklären. Abeles hat ferner wahrscheinlich für eine vollständige Vertheilung der Hefe in der Flüssigkeit keine Sorge getragen; bildet sich aber ein dicker Bodensatz oder Klümpchen von Hefe, so kann dort local eine genügende Einwirkung der Antiseptica nicht erwartet werden. Unter Berücksichtigung dieser Umstände haben wir bei Glycerin- und bei Chloroform-Zusätzen zu Gährungen mit lebender Hefe und mit Presssaft andere Resultate als Abeles erhalten. Die Versuche mit Glycerin sind bereits oben (s. Tab. XXX) beschrieben.

Um bei den Versuchen mit Chloroform eine fortwährende Vertheilung der Hefe in der Flüssigkeit herbeizuführen, wurden die von

---

[1]) Für Ammoniumfluorid erwähnt: diese Berichte 31, 1087.

Chudiakow[1]) empfohlenen pfahlwurzelförmigen Glasgefässe benutzt und an deren unterstem spitzigem Ende während der ganzen Versuchsdauer Kohlendioxyd-freie Luft in die Flüssigkeit eingeleitet. An diese Gefässe schloss sich zunächst eine durch Eiswasser abgekühlte Waschflasche mit flüssigem Paraffin, um das Chloroform zurückzuhalten, ferner eine Flasche mit concentrirter Schwefelsäure, ein Chlorcalciumrohr und nun erst zwei gewogene U-Röhren mit Aetzkali und Natronkalk, um die Kohlensäure zur Wägung zu bringen, endlich noch ein Chlorcalciumrohr.

1. Versuchsreihe. a) 45 ccm frischer Hefepresssaft + 7.5 g Rohrzucker + 2 ccm $CHCl_3$ lieferten unter beständiger Luftdurchleitung bei Zimmertemperatur innerhalb 25 Stunden 1.03 g Kohlendioxyd. — b) 20 g Hefe (die nämliche, aus welcher der Presssaft bereitet worden) + 7.5 g Rohrzucker + 2 ccm Chloroform, mit Meissl's Nährsalzlösung auf das Volum der Flüssigkeit bei Versuch a) aufgefüllt, gaben unter beständiger Luftdurchleitung bei Zimmertemperatur innerhalb 25 Stunden 1.46 g Kohlendioxyd. — Bei einem Controllversuch c): 20 g Hefe + 7.5 g Rohrzucker + Meissl's Nährsalzlösung wie bei b), aber ohne Chloroformzusatz trat schon nach einigen Stunden Ueberschäumen ein und nach 25 Stunden Stehen war kein Zucker mehr nachzuweisen.

2. Versuchsreihe. a) 45 ccm frischer Hefepresssaft + 5 g Rohrzucker + 1 ccm Chloroform lieferten bei Luftdurchleiten und Zimmertemperatur nach 30 Stunden 1.68 g Kohlendioxyd. b) 15 g derselben Hefe, aus welcher der Presssaft hergestellt wurde, + 5 g Rohrzucker + 1 ccm Chloroform + soviel Meissl's Nährsalzlösung, dass im Ganzen 46 ccm, gaben unter denselben Bedingungen nach 30 Stunden 1.17 g Kohlensäure.

In beiden Versuchsreihen lieferten also die mit Chloroform versetzten Hefemassen Kohlendioxyd, aber nicht mehr, als dem Zymasevorrath entsprechen dürfte; es wurde lange nicht aller Zucker vergohren, was dem Controllversuch c der 1. Versuchsreihe gemäss bei ungehindertem Wachsthum der Hefe zu erwarten gewesen wäre.

Erhitzen von getrockneter Hefe und getrocknetem Presssaft.

Sorgfältig getrocknete und hierauf 6 Stunden auf 100° erhitzte Hefe, sogenannte Dauerhefe, zeigt nach unserer Angabe[2]), obwohl diese Hefe, »wie Plattenculturen und Aussaat grösserer Mengen in sterile Bierwürze ergaben«, todt ist, noch Gährwirkung auf Grund ihres Zymasevorrathes. Dieser Beweis für die Enzymtheorie wird von Abeles, S. 2266, angegriffen unter Berufung auf eine Angabe von Wiesner[3]) aus dem Jahre 1869, wonach »mehrere« Stunden auf 100° erhitzte Hefe noch fortpflanzungsfähig sein soll. Mit 30 Jahre alten Citaten darf man an solche Fragen nicht herantreten.

[1]) Landwirthschaftl. Jahrbücher 1894.
[2]) Diese Berichte 30, 1112. [3]) Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. 59, 500.

Zur Vervollständigung unserer Angaben haben wir einige Erhitzungsversuche mit sorgfältig getrocknetem Hefepresssaft ausgeführt, der nach längerem Verweilen im Trockenschrank bei 22° noch 3 Wochen in's Vacuum über Phosphorpentoxyd gelegt und hernach sofort in Glasröhrchen eingeschmolzen wurde; ein Theil der Röhrchen war dabei ausserdem evacuirt worden. Nach dem Erhitzen wurde der getrocknete Saft in Wasser aufgelöst und unter Zucker- und Toluol-Zusatz seine Gährkraft nach Meissl bestimmt.

Tabelle XXXI.

Getrockneter und hernach erhitzter Hefepresssaft.

Je 3 g getrockneter Presssaft + 19 ccm Wasser + 8 g Rohrzucker + 0.2 ccm Toluol. 16—17°.

No.	Getrockneter Presssaft erhitzt	Einschmelzröhrchen	Kohlendioxyd in Gramm nach Tagen					
			1	2	3 Kohlendioxyd-verdrängung ohne	3 Kohlendioxyd-verdrängung mit	5	7
198	8 Stunden auf 85°	nicht evacuirt	0.55	—	—	1.52	—	—
199	8 » » 85°	evacuirt	0.57	—	—	1.65	—	—
200	6 » » 97°	»	0.02	0.11	0.19	—	0.32	0.44
201	6 » » 97°	»	0.04	0.14	0.22	—	0.37	0.48

Sehr sorgfältig getrockneter Presssaft kann demnach 8 Stunden auf 85° erhitzt werden, ohne wesentlich an Gährkraft einzubüssen (vergleichbar sind etwa die Versuche 171—173[1])); auch 6-stündiges Erwärmen auf 97° vernichtet die Gährkraft nicht vollständig. Dagegen zeigte sich in Glasröhrchen eingeschmolzene Dauerhefe nach 6 Stunden langem Erhitzen auf 95° und ebenso auf 85° bei Aussaat in Bierwürze und auf Bierwürzeagar als nicht mehr vermehrungsfähig. Diese Versuche sprechen gegen die Plasmahypothese.

Die Vergänglichkeit der Gährwirkung des Presssaftes,

welche durch Zusatz concentrirter Zuckerlösungen einigermaassen paralysirt werden kann, scheint Hrn. Abeles (S. 2266) im Sinne der Enzymtheorie kaum verständlich[2]). »E. Buchner wollte dies so erklären, dass die angeblich sonst die Zymase zerstörenden peptischen Fermente durch Zuckerlösungen gehemmt werden. Dabei wäre es

[1]) Diese Berichte 31, 1533.

[2]) Vgl. die Erklärungsversuche: diese Berichte 30, 1111, 2669.

jedoch sehr merkwürdig, dass gerade nur jenen Zuckerarten diese hemmende Wirkung zukommen sollte, welche vergährungsfähig sind.« Dies ist garnicht besonders merkwürdig, denn die gährungsfähigen Zucker sind auch die leicht löslichen, wogegen von der nicht vergährbaren Lactose sich nur 15 pCt. in Wasser lösen; auf die Concentration der Lösungen kommt aber bei diesen Versuchen Alles an, was deutlich daraus hervorgeht, dass auch bei starken Glycerinzusätzen die Haltbarkeit des Presssaftes erhöht wird. Dafür dienen die Versuche 196 und 197 (XXX. Tab.) zum Beweise, bei welchen selbst bei Zimmertemperatur nach 8—10 Tagen noch beträchtliche Kohlensäureentwickelung vorhanden war; Glycerin wird aber durch Hefe nicht vergohren.

Auch folgende Ueberlegung entscheidet zu Ungunsten der Plasmahypothese. Der Begriff »lebendes Plasma« ist ein wenig bestimmter, chemisch undefinirbarer; man versteht darunter der Hauptsache nach ein Gemenge verschiedener Eiweisskörper, welche als Träger der Lebensfunctionen gelten. Unter diesen Eiweisskörpern können sich sehr wohl Enzyme als solche oder in der Form von Zymogenen befinden. Gelingt es, im Plasma, innerhalb der lebenden Zelle, bestimmte Stoffe durch eine chemische Reaction festzustellen, so darf ein solcher Fortschritt nicht dadurch wieder verhindert werden, dass man sagt, es sei doch nur das gesammte Protoplasma der Träger jener Reaction, ausser es sind zwingende Gründe dafür vorhanden. Zuerst wird man daher den Nachweis verlangen müssen, dass im Hefepresssaft als wirksames Agens etwas Besonderes, Geheimnissvolles, nämlich lebende Plasmatheilchen vorhanden sind, bevor man die einfachere, mit allen Beobachtungen übereinstimmende Enzymtheorie verlassen darf.

Tabelle XXXII. Analytische Daten einiger Hefepresssäfte.

Presssaft aus	Datum	Spec. Gewicht (15°)	Trockenrückstand (100°) in pCt.	Glührückstand in pCt.	Stickstoffgehalt pCt.	Gährkraft: 20 ccm Saft + 8 g Rohrzucker + 0.6 g Arsenit gaben nach 40 St. (15°) g CO_2
München. untergähriger Bierhefe	25. V. 97	1.045	11.527	1.843	1.262	—
» »	21. X. 97	1.046	12.212	1.862	1.119	—
» »	25. X. 97	1.043	11.517	1.791	1.747	—
» »	22. IV. 98	1.050	13.593	1.886	1.516	—
» »	27. IV. 98	1.050	13.871	1.908	1.405	0.98
» » (20 Stunden gewässert)	11. II. 98	1.032	8.539	1.308	0.821	0.98
München. obergähriger Bierhefe	15. VI. 98.	1.052	14.371	1.996	1.445	0.44

Die specifischen Gewichte der verschiedenen Hefepresssäfte sind ziemlich constant; grössere Schwankungen zeigen sich dagegen im Trocken- und Glüh-Rückstand, sowie im Stickstoffgehalt. Besonders nieder sind diese Zahlen für die vor dem Zerreiben und Auspressen zwanzig Stunden lang mit Wasser gewaschene Hefe vom 11. II. 98 ausgefallen, da durch diese Behandlung offenbar Salze und stickstoffhaltige Substanzen (Invertin, Amidosäuren etc.) aus den Zellen entfernt wurden. Wie die beiden letzten Columnen zeigen, ist mit niederem Stickstoffgehalt des Presssaftes nicht nothwendig geringe Gährkraft verbunden und umgekehrt.

Berlin und München, den 12. Januar 1899.

23. M. Conrad und R. Gast: Ueber Cyandimethylacetessigester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der forstlichen Hochschule Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

Unsere Arbeiten über γ-Bromdialkylacetessigester sind, wie aus den bisherigen Publicationen hervorgeht, noch keineswegs abgeschlossen. Vor Kurzem [1]) haben wir ausdrücklich angegeben, dass über Cyan-, Amido- und Oxalyldimethylacetessigester weitere Berichte folgen werden. Wir hatten daher nicht erwartet, dass auf dem umfangreichen Gebiet der Acetessigestersynthesen ein Forscher sich gerade auf denjenigen Theil begeben werde, den ein anderer offenkundig als sein Arbeitsfeld erworben hat. Dass wir uns hierin geirrt haben, beweist Hr. W. Trevor Lawrence, der in der am 15. December 1898 abgehaltenen Sitzung der Chemical Society eine vorläufige Mittheilung über γ-Cyandimethylacetessigester und dessen Derivate vortrug [2]). Es bleibt demnach nichts übrig, als die in dieser Richtung von uns erzielten Resultate hier sofort niederzulegen.

1. Darstellung des Cyandimethylacetessigesters.

In eine Lösung von 30 g reinem Cyankalium in 50 ccm Wasser wurden 90 g Monobromdimethylacetessigester, die mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Aether verdünnt waren, allmählich und unter Kühlung mit Eiswasser eingetragen und in einem verschlossenen Gefäss tüchtig geschüttelt. Nach 3 Tagen trennten wir die ätherische Schicht von der dunkel gefärbten und stark nach Blausäure riechenden wäss-

[1]) Diese Berichte 31, 1339.

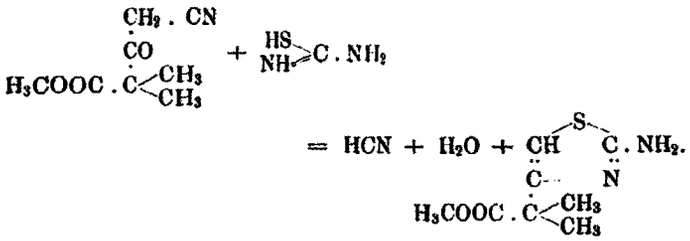
[2]) Proceedings of the Chem. Soc. 1898, No. 201.

rigen Lösung ab und erhielten nach dem Verdunsten des Aethers 60 g Rohausbeute, wovon die Hauptmenge, allerdings unter theilweiser Zersetzung und Entwickelung von Blausäure, zwischen 228—235° überging. Da der Cyandimethylacetessigester demnach ungefähr den Siedepunkt des Bromdimethylacetessigesters besitzt, so war es auch bei der Destillation im luftverdünnten Raum nicht möglich, ihn ganz bromfrei zu erhalten. Die Analyse ergab 7.1 pCt. statt 8.2 pCt. Stickstoff.

Der Cyandimethylacetessigester, $CN.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3$, bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit. Seine alkoholische Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid und scheidet beim Schütteln mit Kupferacetat keine Kupferverbindung ab. Im Wesentlichen zeigt er ein dem Bromdimethylacetessigester analoges Verhalten, d. h. es lässt sich das Cyan fast ebenso leicht wie das Brom durch verschiedene andere Reste substituiren. Als Beleg hierfür seien einige Reactionen angeführt.

2. Einwirkung von Thioharnstoff auf Cyandimethylacetessigester.

Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von Thioharnstoff mit der äquimolekularen Menge Cyandimethylacetessigester entwickelt sich Blausäure. Nach dem Erkalten scheidet sich eine feste, weisse Substanz aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Holzgeist bei 166° schmilzt. Es bildet sich bei dieser Reaction nach der Gleichung:



Amidothiazylisobuttersäuremethylester.

0.4090 g Sbst.: 0.4610 g $BaSO_4$.

0.1446 g Sbst.: 18 ccm N (20°, 749 mm).

$C_8H_{12}N_2SO_2$. Ber. S 16.01, N 14.02.
Gef. » 15.50, » 14.12.

Da wir aus dem γ-Bromdimethylacetessigsäuremethylester denselben Amidothiazylisobuttersäureester erhielten, so ist dadurch bewiesen, dass das Cyan genau wie das Brom bezw. auch wie das Chlor [1]) wirkt.

[1]) Diese Berichte 25, 731.

3. Einwirkung von Piperidin auf Cyandimethylacetessigester.

Werden die beiden Componenten in äquimolekularen Mengen in ätherischer Lösung unter Abkühlung gemischt, so scheidet sich eine kleine Menge von Piperidinbromhydrat ab, die von dem als Verunreinigung vorhandenen Bromdimethylacetessigester herrührt. Die stark nach Blausäure riechende Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers ein farbloses Oel, das grösstentheils zwischen 265—275° übergeht. Der bei dieser Temperatur siedende Antheil ist als

Piperidyldimethylacetessigester,

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOCH_3,$$

aufzufassen. Diese Verbindung reagirt stark alkalisch, zieht aus der Luft Kohlendioxyd an, löst sich leicht in Salzsäure und kann daraus durch Natronlauge wieder gefällt werden. Lässt man das Gemisch einer ätherischen Lösung von Piperidyldimethylacetessigester und Jodmethyl in einer verschlossenen Flasche etwa 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so bildet sich eine breiartige Masse. Die nach dem Absaugen des Aethers zurückbleibende Substanz löst sich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in glasglänzenden, farblosen, prismatischen Krystallen aus. Das so erhaltene

Jodmethylat des Piperidyldimethylacetessigesters

schmilzt zwischen 169—170°.

0.2369 g Sbst.: 8.8 ccm N (24°, 750 mm).

0.5018 g Sbst.: 0.3226 g AgJ.

$C_{13}H_{24}NO_3J$. Ber. N 3.80, J 34.37.
Gef. » 4.14, » 34.74.

Derselbe Piperidyldimethylacetessigester entsteht aus 1 Mol.-Gew. Bromdimethylacetessigester und 2 Mol.-Gew. Piperidin. Nur ist hier die Reaction bedeutend energischer, sodass, um ein Verspritzen zu vermeiden, mit stark verdünnten und gut abgekühlten, ätherischen Lösungen gearbeitet werden muss.

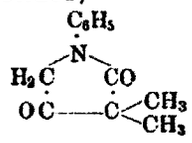
4. Einwirkung von Anilin auf Cyandimethylacetessigester.

Anilin und Cyandimethylacetessigester vereinigen sich unter Entwickelung von Blausäure zu

Anilidodimethylacetessigester,

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOCH_3,$$

der sich aber unter Abspaltung von Methylalkohol weiter zu Phenyldimethylketopyrrolidon,



condensirt.

Die Eigenschaften und das Verhalten dieser Körper werden in einer späteren Mittheilung über die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf γ-Bromdimethylacetessigester beschrieben werden.

Die im Vorhergehenden geschilderten Vorgänge zeigen deutlich, dass der Cyandimethylacetessigester sich nicht wesentlich von dem bromirten Ester unterscheidet. Möglicherweise verhält sich der Cyanacetessigester dem Bromacetessigester analog, sodass auch eine Umwandlung des α-Cyanacetessigesters in eine γ-Cyanverbindung vermuthet werden darf, wie sie beim α-Bromacetessigester dargethan ist. Zu dieser Anschauung gelangt man durch die bemerkenswerthen Ergebnisse, zu denen die Untersuchungen von Haller und Held [1]) geführt haben. Als dieselben in der Hoffnung, eine gute Ausbeute von γ-Cyanacetessigester zu erzielen, den γ-Bromacetessigester mit Cyankalium behandelten, erhielten sie zu ihrer Ueberraschung keine Spur Cyanester, sondern nur Succinylbernsteinsäureester, während sie aus α-Chlor- oder Brom-Acetessigester, neben dem α-Cyanester, stets grössere oder geringere Mengen von γ-Verbindung nachweisen konnten. Es sei ferner noch darauf hingewiesen, dass im Gegensatz zu dem gleichartigen Verhalten des γ-Brom- und Cyan-Dimethylacetessigesters gegen Piperidin und Anilin der Bromessigester und der Cyanessigester gegen diese Agentien verschieden reagiren, insofern der eine Phenylamidoessigester bezw. Piperidylessigester, der andere dagegen Cyanacetylanilin bezw. Cyanacetylpiperidin liefert.

5. Einwirkung von Säuren und Basen auf Cyandimethylacetessigester.

Als Haller und Held [2]) auf die Lösung des γ-Cyanacetessigesters in absolutem Alkohol Salzsäuregas in der Kälte einwirken liessen, erhielten sie ein krystallinisches Reactionsproduct, das nach seinen Eigenschaften das Chlorhydrat vom Imidoäther des Acetondicarbonsäureesters darstellt, aus dem sich auch leicht durch Wasser unter Abspaltung von Chlorammonium Acetondicarbonsäureester bildet. Es bestand also die Aussicht, vom Cyandimethylacetessigester aus zur asymmetrischen Dimethylketoglutarsäure zu gelangen, die nach der von v. Pechmann [3]) ausgearbeiteten Synthese mehrfach alkylsubstituirter Acetondicarbonsäureester nicht zu gewinnen ist. Wir erhielten aber beim Einleiten von trockner Salzsäure in die alkoholische Lösung des Cyandimethylacetessigesters ein chlorhaltiges Oel, das wir, da es nicht fest werden wollte und bei der Destillation sich zersetzte, nicht weiter untersuchten. Wir erhitzten nun den Cyandimethylacetessigester mit etwas mehr, als seinem gleichen Volum concentrirter Salzsäure im zu-

[1]) Compt. rend. 114, 398. [2]) Compt. rend. 111, 647.
[3]) Diese Berichte 18, 2289.

geschmolzenen Rohr $1^1/_2$ — 2 Stunden auf 130 — 140°. Nach dieser Zeit war die ölige Schicht fast vollständig verschwunden und die erkaltete Flüssigkeit mit Krystallen erfüllt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein ziemlicher Druck von entweichenden Gasen (Kohlendioxyd, Chlormethyl und Blausäure). Der gesammte Röhreninhalt wurde zur Trockne verdampft und der Trockenrückstand durch mehrmaliges Auskochen mit Essigester vom Salmiak befreit. Auf diesem Wege erhielten wir eine weisse, krystallinische, bei 214° schmelzende Säure in einer Ausbeute von 50 pCt. des angewandten Esters.

Als wir den Cyandimethylacetessigester mit einem Gemisch von gleichen Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser im Rohr 2—3 Stunden auf 140° erhitzten, bekamen wir, neben nicht weiter untersuchten Nebenproducten, dieselbe bei 214° schmelzende Säure in etwa der gleichen Ausbeute.

Beim Erhitzen des Cyandimethylacetessigesters mit Barytwasser löste sich derselbe alsbald auf, und aus der wässrigen Lösung, die deutlich nach Ammoniak roch, schied sich nach mehrstündigem Kochen eine beträchtliche Menge von schwer löslichen Baryumverbindungen aus. Das Filtrat hiervon wurde vorerst nicht weiter untersucht. Den Niederschlag lösten wir in überschüssiger Salzsäure, wobei sich Kohlensäure entwickelte. Aus der zur Trockne verdampften salzsauren Lösung konnten wir durch mehrmaliges Auskochen mit siedendem Essigester wieder die bei 214° schmelzende Säure extrahiren.

Zur Feststellung der empirischen Formel dieser Verbindung wurden natürlich Präparate von den verschiedenen Darstellungsarten analysirt.

I. 0.1110 g Sbst.: 0.1968 g CO_2, 0.0578 g H_2O.
II. 0.1040 g Sbst.: 0.1851 g CO_2, 0.0553 g H_2O.
III. 0.1061 g Sbst.: 0.1879 g CO_2, 0.0562 g H_2O.

$C_7H_{10}O_5$. Ber. C 48.26, H 5.79,
Gef. » 48.36, 48.55, 48.31, » 5.83, 5.95, 5.93.

Ihre Entstehung kann demnach in ganz einfacher Weise durch die Gleichung:

$$CN.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3 + HCl + 3H_2O = C_7H_{10}O_5 + NH_4Cl + CH_3.OH$$

ausgedrückt werden, und es läge nahe, die Substanz als $\alpha\alpha$-Dimethylacetondicarbonsäure anzusehen. Da aber die Acetondicarbonsäure und deren Substitutionsproducte sehr unbeständiger Natur sind, sodass sogar deren Ester beim Erwärmen mit wässrigen Säuren oder Basen unter Abspaltung von Kohlensäure sich zersetzen, so kann diese Formel nicht weiter in Betracht kommen. Lawrence will die Verbindung vorerst als $\alpha\alpha$-Dimethyl-β-oxyglutaconsäure, $COOH.C(CH_3)_2.C(OH):CH.COOH$, auffassen.

Da aber die Verbindung beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Salpetersäure unverändert bleibt, von Kaliumpermanganat bei 60° noch nicht angegriffen wird und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt, so hegt er selbst Zweifel an der Richtigkeit dieser Formel. Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche dürften geeignet sein, genügenden Aufschluss über die Constitution der fraglichen Substanz zu geben. Es hat sich gezeigt, dass die Säure mit Baryumcarbonat ein Salz von der Formel $Ba(C_7H_9O_5)_2$ liefert, während beim Erhitzen mit Barytwasser ein anderes von der Zusammensetzung $BaC_7H_{10}O_6$ entsteht. Mit Essigsäureanhydrid erhielten wir ein Acetat $C_7H_9O_5 . CO CH_3$, bei der Reduction mit Jodwasserstoff eine Säure $C_7H_{10}O_4$. Versuche, aus dem Baryumsalz $C_7H_{10}O_6Ba$ durch Salzsäure die Säure $C_7H_{12}O_6$ freizumachen, waren insofern erfolglos, als sofort wieder die ursprüngliche Säure sich zurückbildete. Hieraus erhellt, dass der Cyandimethylacetessigester durch Erhitzen mit Säuren oder Basen sich in das

Monolacton der $\alpha\alpha$-Dimethyl-$\beta\gamma$-dioxyglutarsäure,

$$\begin{array}{l} COOH . CH . CH(OH) . C(CH_3)_2, \\ \quad\;\; O \text{ ------ } CO \end{array}$$

umwandelt, das isomer ist mit dem Monolacton der $\alpha\gamma$-Dioxydimethylglutarsäure [1]).

Die Bildung des Lactons der $\alpha\alpha$-Dimethyl-$\beta\gamma$-dioxyglutarsäure ist leicht verständlich, wenn man den Cyandimethylacetessigester als das Nitril einer ungesättigten Oxysäure von der Formel

$$CN . CH : C(OH) . C(CH_3)_2 . COOCH_3$$

auffasst. Hierfür spricht eine Beobachtung von Haller und Held [2]). Diese beiden Forscher geben an, dass durch Sättigung der methylalkoholischen Lösung des γ-Cyanacetessigsäureäthylesters mit trockner Salzsäure ein krystallinisches Product, $C_8H_{15}Cl_2NO_4$, erzeugt wird, das mit Silbernitrat die Hälfte des Chlors abgiebt, während die andere Hälfte erst nach vorausgehendem Kochen mit Kali herausgenommen wird. Nach unserer Auffassung geht die Reaction im Sinne der Gleichung:

$$CN . CH : C(OH) . CH_2 . COOC_2H_5 + CH_3 . OH + 2\,HCl$$
$$= \begin{matrix} HCl . HN \\ H_3CO \end{matrix} > C . CHCl . CH(OH) . CH_2 . COOC_2H_5$$

vor sich. Ebenso wie sich Salzsäure zu Cyanacetessigester addirt, können auch die Bestandtheile des Wassers sich anlagern. Diese Annahme wird noch dadurch unterstützt, dass nach Fittig die $\beta\gamma$-un-

[1]) Diese Berichte 23, 1614; 24, 4006; 25, 3243.
[2]) Compt. rend. 111, 647.

gesättigten Säuren sich leicht in γ-Lactone überführen lassen. Die Entstehung der Säure $C_7H_{10}O_5$ erhält demnach durch folgendes Schema einen deutlichen Ausdruck:

a) $CN.CH:C(OH).C(CH_3)_2.COOCH_3 + H_2O$
$= CN.CH(OH).CH(OH).\underset{\cdot}{C}(CH_3)_2$
$\underset{\cdot}{COOCH_3}$,

b) $CN.CH(OH).CH(OH).\underset{\cdot}{C}(CH_3)_2 + 2\,H_2O + HCl$
$\underset{\cdot}{COOCH_3}$
$= COOH.\underset{\cdot}{CH}.CH(OH).\underset{\cdot}{C}(CH_3)_2 + NH_4Cl + CH_3.OH.$
$\underset{O}{\cdot} \quad \underset{CO}{\cdot}$

6. Eigenschaften und Verhalten von αα-Dimethyl-βγ-dioxyglutarsäurelacton.

Das Lacton löst sich in siedendem Essigester, Aethyl- und Methyl-Alkohol, weniger leicht in Aether, fast garnicht in Petroläther. Aus heisser, wässriger Lösung krystallisirt es beim langsamen Erkalten in grossen, wasserhellen, gut ausgebildeten Prismen. Es schmilzt bei 214° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 320—330°.

Das Calciumsalz, durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat dargestellt, scheidet sich beim Einengen in weissen, warzenförmig gruppirten Nadeln ab. Es ist in absolutem Alkohol etwas löslich; beim vollständigen Verdunsten der wässrigen Lösung bildet das Salz eine firnissartige Masse. Die Krystalle wurden im lufttrocknen Zustande analysirt.

0.1927 g Sbst.: 0.2629 g CO_2, 0.1010 g H_2O, 0.024 g CaO.

$Ca(C_7H_9O_5)_2 + 4$ aq. Ber. C 36.67, H 5.72, Ca 8.73.
Gef. » 37.22, » 5.87, » 8.90.

0.1844 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0268 g CaO.

$Ca(C_7H_9O_5)_2$. Ber. Ca 10.36. Gef. Ca 10.38.

Die neutral reagirende Lösung des Calciumsalzes giebt mit Kupferacetat, Zinkacetat und Silbernitrat keine Fällung. Eisenchlorid ruft weder eine Fällung noch eine Färbung hervor.

Das Silbersalz bildet sich beim Erhitzen einer wässrigen Lösung der Säure mit Silbercarbonat und scheidet sich beim Einengen krystallinisch aus. Das im Vacuumexsiccator getrocknete Salz ergab:

0.1480 g Sbst.: 0.1612 g CO_2, 0.0442 g H_2O, 0.0568 g Ag.

$AgC_7H_9O_5$. Ber. C 29.90, H 3.23, Ag 38.41.
Gef. » 29.71, » 3.34, » 38.38.

Das Baryumsalz, durch Neutralisation der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt, ist in Wasser leicht löslich. Aus der syrupdicken Lösung wird es auf Zusatz von Alkohol und Aether gefällt.

0.2430 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0997 g $BaCO_3$.

$Ba(C_7H_9O_5)_2$. Ber. Ba 28.36. Gef. Ba 28.53.

Das Baryumsalz der Dioxydimethylglutarsäure,

$$\begin{array}{l} CH(OH).CH(OH).C(CH_3)_2 \\ COO \quad\quad Ba - OCO \end{array},$$

scheidet sich bei längerem Erhitzen der Lactonsäure mit Barytwasser als eine schwer lösliche, krystallinische Verbindung aus.

I. 0.2710 g Sbst.: 0.1632 g $BaCO_3$.
II. 0.1967 g Sbst.: 0.1840 g CO_2, 0.0564 g H_2O.

$BaC_7H_{10}O_6$. Ber. C 25.68, H 3.08, Ba 41.89.
Gef. » 25.52, » 3.21, » 41.88.

Das Anilinsalz der Lactonsäure fällt als krystallinischer Niederschlag aus, wenn zur kalten Lösung der Säure in Essigester Anilin im Ueberschuss hinzugefügt wird. Das durch Nachwaschen mit Essigester und Aether gereinigte Salz schmilzt bei 141°.

0.1042 g Sbst.: 0.2225 g CO_2, 0.0625 g H_2O.
0.2091 g Sbst.: 9.4 ccm N (6°, 759 mm).

$C_{13}H_{17}NO_5$. Ber. C 58.39, H 6.41, N 5.26.
Gef. » 58.25, » 6.71, » 5.47.

Das Acetat der Lactonsäure,

$$\begin{array}{l} COOH.CH.CH.C(CH_3)_2, \\ \quad\quad\quad\quad O\text{———}CO \end{array}$$

wurde durch Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid erhalten. Wird das entstandene syrupartige Reactionsproduct in Wasser gelöst und eingeengt, so scheiden sich nach einiger Zeit gut ausgebildete, harte Krystalle aus, die bei 135° schmelzen. Sie sind in Aether und Alkohol leicht löslich.

0.1114 g Sbst.: 0.2027 g CO_2, 0.0550 g H_2O.

$C_9H_{12}O_6$. Ber. C 49.98, H 5.60.
Gef. » 49.63, » 5.53.

Als wir die Lactonsäure mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid 2 Stunden im Rohr auf 160° erhitzten und das Reactionsgemisch dann zur Trockne verdampften, konnten wir durch Auskochen des Rückstandes mit siedendem Essigester ein in Nadeln krystallisirendes Natriumsalz des Acetats der Lactonsäure extrahiren.

0.1756 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0519 g Na_2SO_4.

$NaC_9H_{11}O_6$. Ber. Na 9.68. Gef. Na 9.59.

Reduction der Lactonsäure mittels Jodwasserstoff.

1 g des Lactons der Dioxydimethylglutarsäure wurde mit 10 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war ein geringer Druck wahrnehmbar. Der Röhreninhalt hinterliess beim Verdunsten eine feste Masse, die durch mehrmaliges Lösen in siedendem Essig-

ester oder Wasser in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen, die bei 153° schmelzen, erhalten werden konnte.

0.1089 g Sbst.: 0.2123 g CO_2, 0.0622 g H_2O.

Es lag also das Lacton der Oxydimethylglutarsäure,

$$COOH.\overset{\cdot}{C}H.CH_2.\overset{\cdot}{C}(CH_3)_2,$$
$$O \text{———} CO$$

vor.

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.15, H 6.38.
Gef. » 53.18, » 6.39.

Durch Neutralisation der wässrigen Lösung dieser Säure mit Baryumcarbonat erhielten wir das Baryumsalz. Dasselbe kann aus der concentrirten, wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol und Aether gefällt werden.

0.2198 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0956 g $BaCO_3$.

$Ba(C_7H_9O_4)_2$. Ber. Ba 30.37. Gef. Ba 30.25.

Unsere Versuche, das Lacton der Oxydimethylglutarsäure durch weitere Reaction in die von Tiemann[1]) erhaltene $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure umzuwandeln, sind bisher nicht geglückt.

Wir gedenken das Verhalten des Cyandimethylacetessigesters noch weiter zu studiren, sind aber gerne bereit, Hrn. Lawrence die Bearbeitung der übrigen aus Cyandialkylacetessigestern zu gewinnenden Lactonsäuren zu überlassen.

[1]) Diese Berichte 28, 2176; 29, 3021.

Berichtigung.

Jahrgang 32, Heft 1. S. 10 lies in der Ueberschrift: »Labhardt« statt »Gebhardt«.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 23. Januar 1899.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vicepräsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt sodann mit, dass die Gesellschaft seit ihrer letzten Sitzung ein langjähriges, früheres Mitglied verloren hat. Am 12. Januar d. J. verschied:

Wilhelm Merck,

Senior-Chef der chemischen Fabriken E. Merck in Darmstadt.

Der Verstorbene, welcher um die Entwickelung der chemischen Industrie Deutschlands viele Verdienste sich erworben hat, war geboren am 11. October 1833 zu Darmstadt. Anfänglich zum Landwirth bestimmt, wurde ihm bald durch die Verhältnisse der väterlichen Fabrik der Weg zur Chemie gewiesen, in welche ihn Remigius Fresenius einführte. Seine weitere Ausbildung erhielt er durch C. Löwig in Breslau, sodann durch A. W. Hofmann in London und schliesslich durch A. Würtz in Paris. Nach mehrjährigen Studien trat er 1860 in das Darmstädter Haus ein und übernahm in Gemeinschaft mit seinen älteren Brüdern Karl und Georg die Leitung desselben. Nachdem im Jahre 1873 Georg und 1885 auch Karl Merck gestorben war, führte von da an Wilhelm Merck an der Seite seiner Neffen die Geschäfte der Firma weiter. Wie sehr diese Thätigkeit von Erfolg begleitet war, geht aus der Thatsache hervor, dass die Zahl der Beamten und Arbeiter des Hauses, welche 1860 nur 60 betrug, gegenwärtig auf 1000 angewachsen ist, und dass die Firma nunmehr Zweigniederlassungen in New-York, London und Moskau besitzt. Neben diesem erspriesslichen Wirken fand W. Merck aber immer noch Zeit, die Entwickelung seiner Vaterstadt zu unterstützen, deren Stadtverordneten er 25 Jahre lang angehörte. Ebenso hat er in seiner Eigenschaft als langjähriger Präsident der Handelskammer in Darmstadt sich hervorragende Verdienste erworben.

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

Der Schriftführer verliest zunächst den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 11. Januar 1899, darauf das folgende Rundschreiben, welches von der Leitung des

»Verbandes der Laboratoriumsvorstände an deutschen Hochschulen« eingegangen ist.

Seit einigen Jahren machten sich aus den Kreisen der chemischen Praxis Stimmen geltend, welche zwecks grösserer Garantien über das Wissen und Können der an unsern Hochschulen ausgebildeten Chemiker die Einführung einheitlicherer Prüfungen verlangten, als sie die bisherigen Doctor- und Diplom-Examina an Universitäten und technischen Hochschulen boten. Andererseits wurde aber von maassgebender Seite (besonders von A. v. Baeyer-München sowie W. Ostwald-Leipzig auf der Hauptversammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft zu München 1897) betont, dass die Ueberlegenheit der Deutschen chemischen Industrie über die ausländische zum grossen Theil dem Umstande zu danken sei, dass bisher an Stelle des Examensdrills die freie wissenschaftliche Forschung Hauptprincip der Erziehung Deutscher Chemiker gewesen sei. Um nun einerseits die Gefahren, die in einer allzu starken Uniformirung des chemischen Unterrichts für die Wissenschaft und die Praxis liegen würden, zu vermeiden, andererseits aber auch die unleugbaren Uebelstände einer allzu einseitigen Specialausbildung zu beseitigen, wurde unter Vorsitz von Prof. A. v. Baeyer am 19. September 1897 zu Braunschweig der »Verband der Laboratoriumsvorstände an deutschen Hochschulen« gegründet. Demselben gehören fast sämmtliche Vorstände der staatlichen Unterrichtslaboratorien an den reichsdeutschen Universitäten und technischen Hochschulen an. Der Zweck des Verbandes ist laut Statut (abgedruckt in dem soeben erschienenen[1]) Heft 1 der »Berichte« des Verbandes) Pflege und Förderung des chemischen Unterrichts an den deutschen Universitäten und technischen Hochschulen. Er hat zunächst gemeinsame Maassnahmen zur Sicherung einer gründlichen Ausbildung der Studirenden in den chemischen Elementarkenntnissen getroffen. Dieselben bestanden in der Einrichtung der Verbandsprüfung nach dem Muster der Anforderungen, welche seit einer langen Reihe von Jahren im Münchener Universitätslaboratorium mit bestem Erfolge gestellt wurden.

Wie die soeben erschienenen Berichte des Verbandes über die im Sommersemester 1898 bis jetzt bereits an zwanzig Hochschulen abgelegten 224 Verbandsprüfungen und die Aeusserungen auf der jüngsten Verbandsversammlung am 18. September d. J. zu Düsseldorf lehren, hat sich diese Einrichtung, welche seit dem 1. April 1898 an fast allen Hochschulen des deutschen Reiches besteht, vortrefflich bewährt und dient hoffentlich dazu, den ungewöhnlich hohen Stand der chemischen Industrie in Deutschland noch weiter zu fördern, als es die freie wissenschaftliche Ausbildung der Chemiker in Deutschland bisher schon gethan hat.

Beachtenswerth ist ferner das bei dieser Gelegenheit erzielte einheitliche Zusammengehen der Universitäten mit den technischen Hochschulen. Es ist ein gutes Omen, dass gerade auf dem für die Stellung Deutschlands im Welthandel so eminent wichtigen Gebiete der Chemie eine Form der gemeinsamen Thätigkeit der Schwesteranstalten gefunden

[1]) Dasselbe ist auf Wunsch von der Schriftleitung des Verbandes, Prof. W. Ostwald, Leipzig, Linnéstr. 2—3, gratis zu beziehen.

worden ist, und man kann nur wünschen, dass die Stimmen der einsichtigen Männer beiderseits, welche sich für solche gemeinsame Arbeit ausgesprochen haben, durch diesen schönen Erfolg in weitesten Kreisen Gehör gewinnen.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende, auswärtige Mitglied, Hrn. Prof. Dr. W. Markownikoff aus Moskau.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Koch, R.,
Gminder, H., } Giessen;
Alioth, M.,
Staboczewicz, J., } Basel;
Bauer, W.,
Burkhardt, E.,
Hailer, E.,
Hanke, E.,
Höpfner, W.,
Klaiber, E.,
Lüth, F.,
Schlesinger, A.,
Thann, M.,
Wagner, H.,
} Tübingen;
Martens, P., Iquique;
Katzenellenbogen, A.,
Ehrlich, F.,
Maass, Th.,
} Berlin;
Berchelmann, Dr. W.,
v. Lutzau, G., } Braunschweig;
Gradenwitz, Dr. F., Greifswald;
Röttger, Dr. W.,
Noll, R.,
Bruhn, C.,
Neumann, E.,
} Göttingen;
Windaus, A.,
Wolff, K.,
v. Oordt, G.,
} Freiburg i. Br.;
Kramers, Dr. J., Mastricht;
Friedmann, A., Berlin;
Prins, J. A.,
Slothouwer, J. H., } Groningen;
Fries, Dr. A.,
Stevens, H., } Heidelberg;
Preuner, Dr. G., Kiel.
v. Heteren, W. J., Amsterdam.

de Kock, A. C., Haarlem.
Iglauer, F.,
Jaeger, C.,
Dörr, G.,
Lossow, E.,
} München;
Bodart, A.,
Zechner, E.,
Zipser, A.,
} Graz;
Neuberg, C., Berlin;
Gerlings, Dr. N. J., Leiden;
Klopfer, V.,
Kegel, E.,
Strohbach, E.,
} Dresden;
Beinecke, Dr. B., New Haven;
Lowry, T. M., London;
Simonis, Dr. H., Charlottenburg;
Böters, Contre-Admiral C., Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Dafert, Dr. phil. F. W., Director der k. k. Landwirthschaftlich-Chemischen Versuchsstation, Wien II, Trunnerstr. 3 (durch E. Fischer und P. Jacobson);

Naphtali, Dr. Max, Charlottenburg, Carmerstr. 18 (durch F. Sachs und F. Weigert);

Lang, Dr. Walter, Giessen, Bleichstr. (durch K. Elbs und P. Jacobson);

Schtschawinsky, Wassily, dipl. Chem., St. Petersburg, Ligowka 285, Stearinfabrik Shukoff (durch A. Shukoff und A. Wolkoff);

Hirn, Taavi, Helsingfors, Chem. Lab. d. Polytechn. (durch E. Hjelt und G. Komppa);

Drechsel, Johann, Erlangen, Pharm. Inst. d. Univ. (durch C. Paal und H. Apitzsch);

Möller, Joh., Braunschweig, Techn. Hochschule (durch Rich. Meyer und J. Biehringer);

Bückel, C., Heidelberg, Anlage 33 (durch E. Knoevenagel und P. Jannasch);

Wehmer, Prof. Dr., Hannover, Lehzenstr. 2a (durch W. Eschweiler und P. Jacobson);

Franke, Dr. B., Grünau bei Berlin (durch M. Kerschbaum und J. Marwedel);

Gans, Ludwig Wilhelm, Frankfurt a. M., Taunusanlage 15 (durch W. Hess und H. Lubberger).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge; herausg. von F. B. Ahrens. III. Bd., Heft 11—12: G. Bodländer, Ueber langsame Verbrennung. Stuttgart 1899.

959. Bleier, Otto. Neue gasometrische Methoden und Apparate. Wien 1898.

960. Remsen, Ira. Anorganische Chemie. Nach der 2. Auflage bearbeitet von Karl Seubert. Tübingen 1899.

Der Vorsitzende: E. Fischer.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 11. Januar 1899.

Anwesend die HH. Vorstandsmitglieder H. Landolt, E. Buchner, E. Fischer, S. Gabriel, J. F. Holtz, G. Kraemer, A. Pinner, C. Scheibler, H. Thierfelder, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

3. Der Vorstand cooptirt als auswärtiges Ausschuss-Mitglied für die Jahre 1899 und 1900 Hrn. W. Haarmann (Holzminden) an Stelle von Hrn. J. Stroof (Griesheim), welcher die in der General-Versammlung vom 16. December 1898 auf ihn gefallene Wahl wegen Ueberbürdung mit Arbeiten abgelehnt hat.

4. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die HH. H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner und H. Wichelhaus, zum Vorstands-Delegirten für die Angelegenheiten der Redaction der »Berichte« Hr. F. Tiemann wiedergewählt.

5. Pro 1899 werden

für den Gehülfen der Redaction des Handbuchs der organischen Chemie	2100 ℳ,
für den Gehülfen der Redaction der »Berichte«	1500 ℳ,
» » » des Schatzmeisters	1500 ℳ,
» » » der Geschäftsstelle	1200 ℳ

bewilligt. Die Remunerationen sind vierteljährlich pränumerando zu zahlen.

8. Zur Ergänzung von Lücken der Bibliothek werden dem Bibliothekar pro 1899 wiederum 300 ℳ zur Verfügung gestellt.

11. Der Vorstand nimmt Kenntniss von der Anzeige der Gründung einer »Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen«, G. m. b. H., Neu-Babelsberg, welche für die Zwecke der Waffen-, Munition- und Sprengstoff-Industrie in's Leben gerufen ist.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Mittheilungen.

24. Frédéric Reverdin und Franz Düring: Ueber einige Chlor-, Brom- und Nitro-Phenetidine und einige daraus hergestellte Azofarbstoffe.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Es ist bekannt, dass der Eintritt einer Nitrogruppe in das zu diazotirende Amin einen wesentlichen Einfluss auf die Nuance und die anderen Eigenschaften der daraus hergestellten Azofarbstoffe ausübt, und dass hierbei auch die Stellung der Amidogruppe zu dieser hinzutretenden Nitrogruppe im Benzolkern von besonderer Wichtigkeit ist.

So liefert, wie man weiss, das *m*-Nitranilin, diazotirt und mit Salicylsäure gekuppelt, einen gelberen Farbstoff, als das entsprechende *p*-Nitranilin; ebenso ergab sich, dass die Diazoverbindung eines *o*-Nitro-*p*-phenetidins[1]) von der Formel:

$$C_6H_3(OC_2H_5).(NO_2).NH_2 \quad (1.3.4)$$

auf der mit β-Naphtolnatrium gebeizten Faser eine rothviolette Ausfärbung erzeugt, während unter denselben Bedingungen ein *m*-Nitro-*p*-phenetidin (oder das *o*-Nitro-*p*-amidophenetol) der »Höchster Farbwerke« von der Formel $C_6H_3(OC_2H_5).(NO_2).NH_2$ (1.2.4) einen werthvollen Orangefarbstoff liefert[2]).

Schliesslich seien hier noch die laut dem französischen Patent No. 271 908 vom 4. November 1897 von der »Fabrique de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse« gemachten Erfahrungen er-

[1]) Oder nach der Benennung, die wir in unserer Arbeit sonst durchgehends anwandten: das *m*-Nitro-*p*-Amidophenetol.

[2]) Pat. Anm. F. 10058 vom 19. 7. 97 — 15. 11. 97 und 10903 vom 16. 4. 98 — 10. 10. 98.

wähnt[1]), nach denen sich das *p*-Nitro-*o*-anisidin (oder 5-Nitro-2-amidoanisol), $C_6H_3(OCH_3).(NH_2).NO_2$ (1.2.5), von der bezüglichen *m*-Verbindung $C_6H_3(OCH_3).(NH_2).NO_2$ (1.2.4) dadurch in wesentlicher Weise unterscheidet, dass der daraus dargestellte Diazokörper auf der mit β-Naphtol gebeizten Baumwollfaser gekuppelt, ein blaustichiges Roth erzeugt. Das *m*-Nitro-*o*-anisidin lieferte unter gleichen Umständen ein Orangegelb.

Da man nun wiederholt fand, dass die Einführung von Chlor oder Brom in ein diazotirbares Amin ebenfalls einen Einfluss auf die Natur der daraus hergestellten Azofarbstoffe ausübt, so versuchten wir mit untenstehender Arbeit:

1. einige zur Gewinnung von Azofarbstoffen geeignete Chlor- und Brom-Phenetidine darzustellen und

2. hierbei den Einfluss zu studiren, den das in *o*-, *m*- oder *p*-Stellung zur Amidogruppe befindliche Chlor- oder Brom-Atom auf die Nuance und die anderen Eigenschaften der Azofarbstoffabkömmlinge auszuüben im Stande ist.

Wir fanden uns veranlasst, die analogen Nitrophenetidine der von der »Fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse« beschriebenen Nitroanisidine darzustellen, um die Nuancen der Azoderivate derselben vergleichen zu können.

I. Chlorphenetidine.

1. *p*-Chlor-*o*-amidophenetol,
$C_6H_3(OC_2H_5)(NH_2).Cl$ (1.2.4), Schmp. 42°.

Als Ausgangsmaterial diente *p*-Phenetidin, das in üblicher Weise diazotirt wurde. Die Diazolösung wurde in kochende, 10-procentige, Sandmeyer'sche Kupferchlorürlösung getropft, und das gebildete *p*-Chlorphenetol daraus als farbloses Oel mit Wasserdämpfen überdestillirt[2]). Dasselbe wurde unter Abkühlen in die doppelte Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.485 (87.7 pCt.) eingetragen, darauf in Wasser gegossen, und das abgeschiedene *o*-Nitro-*p*-chlorphenetol nach dem Waschen mit Wasser und Sodalösung aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 61° erhalten[3]).

Aus den Mutterlaugen wurden tief gelbe Nadeln eines bei der Nitration entstehenden Nebenproductes erhalten, das bei 80° schmolz und durch sein röthliches Kaliumsalz, sein Silbersalz (lange rothe

[1]) Chem.-Ztg. 22, 273. Deutsch. Pat. F. 10233 vom 4. 10. 97 — 14. 3. 98.

[2]) Beilstein und Kurbatow, Ann. d. Chem. 176, 31 aus *p*-Chlorphenol und Jodäthyl. W. Authenrieth, diese Berichte 28, Ref. 612 aus *p*-Chlorphenetol und Phosphorsäureanhydrid.

[3]) Faust und Saame, Ann. d. Chem., Spl. 7, 190.

Nadeln) und seine bei 137° schmelzende Anilinverbindung als das bereits mehrfach beschriebene[1]) 4-Chlor-2.6-dinitrophenol erkannt wurde.

$C_6H_3O_5N_2Cl$. Ber. N 12.75. Gef. N 12.72.

Die Reduction des *o*-Nitro-*p*-chlorphenetols ging beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure energisch vor sich. Das resultirende, schwer lösliche Zinndoppelsalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und das erhaltene, bisher noch nicht beschriebene *p*-Chlor-*o*-amidophenetol in Form seines Chlorhydrates durch Wiederlösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser (mit Salzsäure daraus fällbar) und giebt mit Eisenchlorid einen blaugrünen, mit Bichromat einen gelbgrünen Niederschlag. Alkali fällt aus der Lösung die freie Base als Oel, das nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Sie schmilzt bei 42°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und von anisartigem Geruch. Sie ist löslich in Aether, Alkohol, Ligroïn, Chloroform, sehr schwer in Wasser, und wurde nach dem Reinigen durch Ueberdestilliren mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln erhalten.

Ihr Pikrat, feine, gelbe, seidenglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol), schmilzt bei 132.5° unter Zersetzung und ist in Alkohol ziemlich löslich. Das Sulfat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Das Acetylderivat krystallisirte aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden Blättchen und schmolz bei 110°.

Dieselbe Base wurde auch durch Behandeln von Acet-*o*-amidophenetol mit Natriumchlorat und Salzsäure in essigsaurer Lösung und nachheriges Verseifen gewonnen. Diese Chlorirung geschah unter denselben Bedingungen wie beim Acet-*p*-amidophenetol (s. u.). Vortheilhafter ist jedoch die Chlorirung mit heiss chlorirter Natronlauge nach der Methode von Hodureck (s. u.). Die nach diesen Methoden erhaltenen Basen wurden durch Uebereinstimmung ihrer eigenen Schmelzpunkte (42°), sowie der ihrer Pikrate und Acetylderivate als *p*-Chlor-*o*-amidophenetol identificirt.

2. Dichlor-*p*-amidophenetol, $C_6H_2 . (OC_2H_5) . (NH_2) . Cl_2$ (1.4 ??).

36 g *p*-Phenacetin wurden in 200 ccm Eisessig gelöst, 17 g $NaClO_3$ in wenig Wasser hinzugegeben und 60 ccm concentrirte Salzsäure unter Wasserkühlung auf einmal zugesetzt. Nach einigen Minuten wurden unter gutem Umrühren 300 ccm Wasser zugefügt,

[1]) Smith und Peirce, diese Berichte 18, 35.

der ausgefällte Krystallbrei am nächsten Tage abfiltrirt und aus demselben nach 3-maligem Umkrystallisiren mit Alkohol weisse, derbe Nadeln vom Schmp. 162° erhalten. Dieses Chlorphenacetin ist in Wasser fast ganz unlöslich, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Alkohol.

$C_{10}H_{11}O_2NCl_2$. Ber. N 5.88, Cl 28.63.
Gef. » 6.25, » 28.38.

Bei der Reaction entstehen Nebenproducte, die namentlich bei Variirung der Mengen der Chlorirungsmittel und der Temperatur in grosser Menge auftreten. Es wurden ein bei 145° und ein bei 132° schmelzender, chlorhaltiger Körper isolirt; vom ersteren nur sehr wenig; letzterer ist, wie spätere Untersuchungen ergaben, das Mono-*o*-chlor-*p*-phenacetin.

Das obige Dichlorphenacetin vom Schmp. 162° wurde zur Verseifung mit der 10-fachen Menge concentrirter Salzsäure ca. 3 Stunden auf freier Flamme am Rückflusskühler gekocht. Das erhaltene Dichlor-*p*-Phenetidinchlorhydrat dissociirte beim Eindampfen der wässrigen Lösung und enthielt dann gewisse Mengen der in Wasser unlöslichen Base. Es ist in Wasser nicht leicht löslich und wird daraus mit concentrirter Salzsäure vollständig gefällt. Leicht löslich in Essigsäure und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Ligroïn.

Die freie Base, die sich schon beim Kochen mit Wasser aus dem Chlorhydrat bildet, wurde durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie bildet dann weisse Prismen, schmilzt bei 63.5—64.5° und ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Ligroïn, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Wasser. Bichromat und Salzsäure erzeugen in der Lösung einen erst dunkelgrünen, dann indigblau und rothviolet werdenden Niederschlag, Eisenchlorid nach einiger Zeit, gleich aber beim Erwärmen, einen rothen Niederschlag.

Das Sulfat ist in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol, und bildet weisse Blättchen. Das Pikrat, lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol), schmilzt bei 149—150°.

Durch Einwirkung von SO_2Cl_2 auf *p*-Phenacetin in Eisessiglösung wurde ebenfalls das Dichlorphenacetin vom Schmp. 162°, aber nicht in reinerer Form, erhalten.

3. *o*-Chlor-*p*-Amidophenetol, $C_6H_3.(OC_2H_5).(Cl).NH_2$ (1 2.4). Schmp. 66°.

a) Aus *o*-Phenetidin.

o-Phenetidin wurde wie üblich diazotirt; die erhaltene Diazolösung, auf siedende, 10-procentige Kupferchlorürlösung getropft, ergab das *o*-Chlorphenetol, ein schwachgelbes Oel, das aus dem Reactions-

kolben mit Wasserdämpfen überdestillirte und bei ca. 208° fractionirt wurde[1]).

Es wurde zur Nitrirung in die doppelte Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.38 unter guter Abkühlung getropft, die braune Reactionsmasse in Wasser gegossen und nach einiger Zeit ein braunes Harz abfiltrirt. Nach dem Reinigen mit Wasser und Sodalösung und Umkrystallisiren aus Alkohol und Ligroïn erhielt man schwach gelbliche Nadeln, die bei 82° schmolzen, das *p*-Nitro-*o*-Chlorphenetol[2]).

Dieser Nitrokörper, mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, ergab ein schwer lösliches Doppelsalz, nach dessen Zersetzung mit Schwefelwasserstoff das Chlorhydrat des *o*-Chlor-*p*-Amidophenetols in weissen Nadelbüscheln auskrystallisirte.

Das freie Phenetidin destillirte hieraus nach dem Versetzen mit Alkali mit Wasserdampf über; es bildet ein weisses Oel, das bald krystallinisch erstarrt; man erhält es nach Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol in rein weissen Nädelchen, die dem aus *p*-Phenacetin bereiteten Dichlor-*p*-Phenetidin sehr ähnlich sind (Schmp. 63.5—64.5°); es schmilzt auch nur wenig höher, nämlich bei 66°. Die Base ist jedoch weit beständiger, und ihr Chlorhydrat dissociirt beim Kochen oder Eindampfen mit Wasser nicht. Mit Bichromat und Salzsäure giebt sie nicht erst einen grünen Niederschlag wie das Dichlorderivat, sondern gleich einen rothvioletten. Das bei 167—170° schmelzende Pikrat (mikroskopisch kleine Nadeln) ist leichter löslich in Alkohol.

Das sowohl aus der freien Base, als auch aus dem Chlorhydrat unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat mittels Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylderivat, lange, weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol), schmilzt bei 132°.

b) Aus *p*-Phenacetin.

Es gelang ferner, dieses *o*-Chlor-*p*-Amidophenetol (Schmp. 66°) nach derselben Methode, nach welcher Hodureck das analoge *o*-Brom-*p*-Amidophenetol darstellte[3]), durch Einwirkung von Chlorlauge auf *p*-Phenacetin zu gewinnen.

50 g Phenacetin wurden in 500 ccm Eisessig und 130 ccm Salzsäure gelöst und unter Abkühlung mit einer Chlorlauge versetzt, die durch Sättigen von 64 ccm 40-procentiger, heisser Natronlauge bereitet

[1]) L. Gattermann, diese Berichte 28 (1895), 2873.

[2]) Der Schmelzpunkt stimmt nicht ganz überein mit dem des bereits von Hallock (Amer. chem. Journ. 3, 21. Diese Berichte 14 (1881), 37) durch Behandeln von Aethyl-4-Nitrophenyläther mit $KClO_3$ und Salzsäure erhaltenen 2-Chlor-4-Nitrophenoläthers (Schmp. 78°), welcher vielleicht noch unrein war.

[3]) Hodureck, diese Berichte 30 (1897), 478.

war. Das Chlorphenacetin scheidet sich sofort krystallinisch aus und wird mit 500 ccm Wasser vollständig ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 60-procentigem Alkohol wurden grosse, breite Nadeln vom Schmp. 132°, demselben des aus obigem *o*-Chlor-*p*-Amidophenetol dargestellten Acetylderivates, gewonnen.

Das Chlorphenacetin wurde durch 3-stündiges Kochen mit der 4-fachen Menge Salzsäure verseift und das erhaltene Chlorhydrat mit Alkali zersetzt. Die freie Base destillirte mit Wasserdämpfen als farbloses Oel, welches bald erstarrte, über. Aus Alkohol wurden breite, lange, weisse Nadeln erhalten, die denselben Schmelzpunkt von 66° wie das aus *o*-Phenetidin erhaltene *o*-Chlor-*p*-Amidophenetol zeigten.

Die Base gab ferner dieselben Farbenreactionen mit Eisenchlorid und Kaliumbichromat, das in Alkohol leicht lösliche Sulfat und das bei 168—170° schmelzende Pikrat.

War für das aus *o*-Phenetidin erhaltene Chlorphenetidin das Chloratom als in ortho zur Phenolgruppe stehend bestimmt, so war für letztere, aus Acet-*p*-Phenetidin hergeleitete Chlorverbindung die *p*-Stellung der Amidogruppe festgesetzt, sodass nunmehr die Constitution dieser beiden Chlorphenetidine als *o*-Chlor-*p*-Amidophenetol von der Formel:

$$C_6H_3 . (OC_2H_5) . (Cl) . NH_2 (1.2.4),$$

bestimmt war.

4. *p*-Chlor-*m*-Amidophenetol, $C_6H_3 . (OC_2H_5) . (NH_2) . Cl (1.3.4)$.

Zur Darstellung dieser Base wurde im *m*-Nitro-*p*-Amidophenetol[1]) (Schmp. 113°) nach der Sandmeyer'schen Methode die Amidogruppe durch Chlor ersetzt. Das erhaltene *p*-Chlor-*m*-Nitrophenetol bildet, mehrmals aus Alkohol krystallisirt, lange, schwach gelblich gefärbte Nadeln und ist mit Ausnahme von Wasser in allen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_8H_8O_3NCl$. Ber. N 7.00. Gef. N 7.67.

Dieses Nitrochlorphenetol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Chlorhydrat der Base mit concentrirter Salzsäure aus der Zinnlösung abgeschieden und nach Uebersättigen mit Natronlauge mit Wasserdampf überdestillirt.

Das dabei erhaltene Oel wird weder bei — 12° noch nach tagelangem Stehen im Exsiccator fest. Das Acetylderivat, farblose Blätter (aus Alkohol), schmilzt bei 106°, das in Alkohol etwas lösliche Pikrat, feine, hellgelbe Nadeln, bei 111°.

[1]) Beilstein, Handbuch II, 732. Privatmitth.

5. 2-Chlor-5-Amidophenetol, $C_6H_3.(OC_2H_5).(Cl).NH_2(1.2.5)$.

Als Ausgangsproduct diente das weiter unten beschriebene 2-Amido-5-Nitrophenetol, welches aus *o*-Phenacetin durch Nitrirung mittels Salpetersäure von 41° Bé. erhalten worden war. Es wurde diazotirt, und die Diazogruppe alsdann nach der Sandmeyer'schen Reaction durch Chlor ersetzt. Das erhaltene 2-Chlor-5-Nitrophenetol ist stark mit Harz verunreinigt und nur mit grossen Verlusten nach Aufkochen mit Thierkohle in Acetonlösung und Krystallisation aus Ligroïn zu reinigen. Es bildet schwach gelbe Nadeln, die bei ca. 64° schmelzen, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind und in Aether, Aceton, Benzol und Alkohol leicht, in Ligroïn schwerer und in Wasser fast garnicht löslich sind.

Die Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure ergab nach Entfernung des Zinns ein sich leicht oxydirendes Chlorhydrat, aus dem die Base nicht erst isolirt wurde.

Bei dieser Chlorirung nach Sandmeyer entsteht ferner als Nebenproduct, das von obigem, bei 64° schmelzendem Chlornitrokörper durch seine weit geringere Löslichkeit in Aceton getrennt wird, ein Nitrokörper, der nach seiner Reduction mit $SnCl_2 + HCl$ eine mit Wasserdämpfen flüchtige, sehr leicht oxydirbare Base ergab. Diazotirt und auf der mit β-Naphtol gebeizten Baumwollfaser ausgefärbt, gab sie ein tiefes Violet.

II. Bromphenetidine.

1. *o*-Brom-*p*-Amidophenetol, $C_6H_3.(OC_2H_5).(Br).NH_2(1.2.4)$. Schmp. 47°.

Zur Darstellung dieser Base wurde nach den Angaben von Hodureck[1]) *p*-Phenacetin in Eisessiglösung unter Zusatz von Salzsäure mit einer Bromlauge, die durch Eintragen von Brom in heisse Natronlauge dargestellt wurde, bromirt, und das erhaltene *o*-Bromphenacetin mit concentrirter Salzsäure verseift. Die freie Base schmolz bei 47°. Das zum Vergleich mit den übrigen Bromphenetidinen dargestellte Salz der Pikrinsäure, mikroskopisch kleine, gelbe Nädelchen, schmolz bei 178—179°.

Dieselbe Base erhielten wir, wie weiter unten angeführt wird, auch durch Reduciren von *o*-Brom-*p*-Nitrophenetol, welches sich in Folge einer Atomwanderung beim Nitriren von *p*-Bromphenetol bildet.

---

[1]) Hodureck, diese Berichte 30 (1897), 478.
Städel, Ann. d. Chem. 217, 67.

2. *p*-Brom-*o*-Amidophenetol, $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).Br(1.2.4)$. Schmp. 53°.

a) Darstellung aus *o*-Phenetidin.

Acet-*o*-phenacetin.

80 g Phenetidin wurden mit 60 g Essigsäureanhydrid drei Stunden lang auf freiem Feuer am Rückflusskühler erhitzt und darauf fractionirt. Nach Abdestilliren der gebildeten Essigsäure und des überschüssigen Anhydrides ging das Acetylderivat oberhalb 250° über. Der beim Erkalten erhaltene Krystallkuchen wurde auf Thontellern von etwas Oel getrennt und aus 60-procentigem Alkohol oder aus Ligroïn in rein weissen Blättchen vom Schmp. 79° erhalten. Die Analyse ergab auf das Monoderivat stimmende Zahlen:

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. N 7.82. Gef. N 8.14.

p-Brom-Acet-*o*-Amidophenetol.

50 g obigen *o*-Phenacetins wurden in 500 ccm Eisessig gelöst, 125 ccm Salzsäure hinzugegeben und unter Abkühlung mit einer durch Eintragen von 60 g Brom in 65 ccm kochende Natronlauge (40 proc.) bereiteten Bromlauge versetzt, dann gleich mit 600 ccm Wasser ausgefällt. Aus der weissen, krystallinischen Masse wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ein bromhaltiges Acetylderivat vom Schmp. 133° gewonnen. Es krystallisirt aus 60-procentigem Alkohol in silberglänzenden Blättchen, die in Alkohol und Essigsäure ziemlich leicht, in Wasser fast ganz unlöslich sind. (In den Mutterlaugen befinden sich noch bedeutende Mengen niedriger schmelzender Nebenproducte.)

Die Stickstoffbestimmung stimmte auf ein Monobromderivat:

$C_{10}H_{12}O_2NBr$. Ber. N 5.42. Gef. 5.74.

p-Brom-*o*-Amidophenetol.

Das Acetylderivat vom Schmp. 133° wurde durch 3-stündiges Erhitzen mit der 4-fachen Menge Salzsäure auf dem Wasserbade leicht verseift, und nach dem Erkalten das in Salzsäure fast unlösliche Chlorhydrat der Base in kleinen, weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln erhalten, die beim Trocknen auf dem Wasserbade etwas dissociirten. Die freie Base, hieraus mit Alkali abgeschieden, destillirte mit Wasserdampf glatt über und lieferte nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein weisse Nadeln vom Schmp. 53°.

Sie ist beständiger, als das isomere *o*-Brom-*p*-amidophenetol (Schmp. 47°), reducirt im Gegensatz zu letzterem in alkoholischer Lösung Silbernitrat auch beim Erhitzen nicht und bildet ferner ein

auch in Schwefelsäure lösliches Sulfat. Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln und schmilzt schon bei 135—137° unter Zersetzung; es sublimirt beim Trocknen auf dem Wasserbade, ohne jedoch zu zerfallen.

Die Constitution dieser Base als *p*-Brom-*o*-Amidophenetol, $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).Br(1.2.4)$, ergiebt sich aus ihrer Darstellung aus *o*-Amidophenetol und aus ihrer Identificirung mit der unten beschriebenen, ebenfalls bei 53° schmelzenden, aus *p*-Bromphenetol erhaltenen Base. Sie ist vielleicht ebenfalls identisch mit der von Städel (Ann. d. Chem. **217**, 62) beschriebenen, der ihr den Schmelzpunkt 57° giebt.

b) Darstellung aus *p*-Bromphenetol.

Das *p*-Bromphenetol wurde nach der Methode von Sandmeyer durch Diazotirung von *p*-Phenetidin und Eintropfen der Diazolösung in eine auf dem Wasserbade erhitzte 10-procentige Kupferchlorür-Lösung dargestellt und unter Einleiten von schwefliger Säure bei 227° als hellgelbes Oel destillirt. Die Ausbeute ist gut.

Nitriren des *p*-Bromphenetols (Wanderung des Bromatomes).

Es wurde wie bei Nitrirung des *p*-Chlorphenetols 1 Theil des Phenetols in 2 Theile Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.485 unter beständigem Umrühren eintropfen gelassen; da aber die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur, sowie beim Kühlen mit Wasser scheinbar noch zu heftig vor sich ging, wurde die Salpetersäure bis auf —10° abgekühlt. Auch bei dieser Temperatur gehalten, geht die Reaction energisch unter Braunfärbung der Flüssigkeit vor sich. Nach Beendigung des Eintropfens wird sofort in Eiswasser gegossen. Am anderen Tage wurde abgesogen, wobei ein schweres, gelbes Oel mitabfliesst und eine hellgelbe, weiche Masse zurückbleibt.

Diese, etwa der Hälfte der angewandten Bromphenetolmenge entsprechend, wurde mit Alkali von etwas bei der Reaction entstandenem Nitrophenol und durch Ausbreiten auf Thontellern von dem noch anhaftenden Oel befreit. Aus der Lösung in 5 Theilen Alkohol krystallisirten feine, schwefelgelbe Nadeln, die nach nochmaliger Umkrystallisation bei 98° schmelzen und fast weiss aussehen. Die Stickstoffbestimmung stimmte auf ein Mononitroderivat.

$C_8H_8O_3NBr$. Ber. N 5.70. Gef. N 6.12.

Die Mutterlaugen dieses bei 98° schmelzenden Nitrobromphenetols enthielten noch grössere Mengen eines ebenfalls schwefelgelben, in Blättchen krystallisirenden, schwer zu reinigenden Nitrobromproductes, dessen Schmelzpunkt bei ca. 66° lag und das, wie weiter unten ersichtlich, grösstentheils aus *p*-Brom-*o*-nitrophenetol bestand.

o-Brom-*p*-amidophenetol.

13 g des Bromnitrophenetols vom Schmp. 98° wurden nach und nach in ein auf freier Flamme zum Kochen erhitztes Gemenge von 45 g Zinnchlorür und 56 ccm Salzsäure eingetragen. Das schon in der Hitze ausfallende Zinndoppelsalz wird nach dem Erkalten abfiltrirt, und hieraus durch einiges Erwärmen mit Natronlauge die freie Base zunächst als braunes Oel abgeschieden. Sie destillirte mit Wasserdampf nur schlecht und wurde deshalb von der Zinn-Natronlauge-Lösung durch Abfiltriren auf ein nasses Filter getrennt und mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieben 7 g brauner Krystalle, die, mit Ligroïn unter Zusatz von Thierkohle ½ Stunde aufgekocht, harte, breite, weisse Blätter ergaben, die bei 47° schmolzen.

Da dieser Schmelzpunkt genau mit dem des von Hodureck (l. c.) dargestellten *o*-Brom-*p*-amidophenetols übereinstimmte, wurden die Eigenschaften beider Basen verglichen, und es ergab sich in der That eine vollständige Uebereinstimmung derselben:

1. Die alkoholische Lösung der Base reducirt Silberlösung bereits in der Kälte unter Bildung eines Silberspiegels.

2. Das Sulfat ist in Schwefelsäure unlöslich.

3. Das aus der Base durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dargestellte Acetylderivat, weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol), zeigte den Schmelzpunkt 114°. Hodureck giebt 107° an, wir fanden jedoch auch für unser nach Hodureck bereitetes *o*-Brom-*p*-amidophenetol den Schmelzpunkt 112—113°.

4. Das pikrinsaure Salz, hellgelbe Nadeln aus Alkohol, schmolz wie das gleichzeitig bereitete der Hodureck'schen Base bei 178—179° unter Zersetzung und Schwärzung.

5. Die Diazoverbindungen beider Basen, auf der mit β-Naphtol gebeizten Baumwollfaser gekuppelt, gaben beide dasselbe, etwas gelbstichige Roth.

Die Base muss also, trotz ihrer Darstellung aus *p*-Bromphenetol, als das *o*-Brom-*p*-amidophenetol der Formel:

$$C_6H_3.(OC_2H_5).(Br).NH_2(1.2.4)$$

angesehen werden. Es tritt also hier im Laufe der Nitrirung eine Wanderung des Bromatoms von der *p*-Stellung nach der *o*-Stellung ein [1]). Der bei 98° schmelzende Nitrokörper ist also als das bereits

[1]) Beim Nitriren des *p*-Bromanisols hatten wir seiner Zeit keine Wanderung des Bromatoms beobachten können. (Diese Berichte 29 (1896), 2598.) Diese Wanderung bei dem *p*-Bromphenetol veranlasste uns, die Nitrirung des *p*-Bromanisols noch einmal unter sorgfältiger Prüfung der Nebenproducte zu untersuchen.

Beim Nitriren mittels eines Gemenges von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur erhielten wir wie früher

von Städel (Ann. d. Chem. 217, 67) beschriebene 2-Brom-4-nitrophenetol anzusehen, welches ebenfalls bei 98° schmolz.

Wir gewannen auch denselben Körper aus *o*-Bromphenetol durch Nitriren desselben mit einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.485 bei —10°, ein neuer Beweis für seine Constitution.

Reduction des öligen Nitrokörpers.

Das Nebenproduct der Nitrirung des *p*-Bromphenetols, das von dem Gemenge der Nitrobromkörper vom Schmp. 98° und 66° abgesogene Oel, wurde zur Entfernung der Phenole im Scheidetrichter mit Sodalösung ausgeschüttelt, bis letztere fast farblos ablief. Aus derselben wurden nach Fällen mit Salzsäure aus verdünntem Alkohol kleine, gelbe, in Wasser etwas lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 114° erhalten, vielleicht identisch mit dem bei 118.2° schmelzenden Bromdinitrophenol Körner's [1]), $C_6H_2.(OH).(Br).(NO_2)_2(1.2.4.6)$.

---

als Hauptproduct *o*-Nitro-*p*-bromanisol vom Schmp. 85°, doch fanden wir unter den Nebenproducten ein bei 117° schmelzendes Phenol, wahrscheinlich das *o*-Bromdinitrophenol Körner's, $C_6H_2.(OH).Br.(NO_2)_2(1.2.4.6)$, (Jahresberichte Fittica 1875, 337) und ferner eine bromhaltige stickstofffreie Verbindung, feine, farblose, bei 59° schmelzende Nadeln, die wahrscheinlich das ebenfalls bei 59° schmelzende Dibromanisol Körner's vorstellen: $C_6H_3.(OCH_3).(Br_2)(1.2.4)$ (Ann. d. Chem. 137. 205).

Bei Nitration des *p*-Bromanisols mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.485 bei —10° erhielten wir ein Gemenge von Nitrokörpern, aus dem durch Umkrystallisation aus Ligroïn das *o*-Nitro-*p*-bromanisol vom Schmp. 85° gewonnen wurde. Das Isomere, das sich im Falle einer Wanderung hätte bilden können, fand sich nicht vor, wohl aber dasselbe Phenol wie oben: $C_6H_2.(OH).(Br).(NO_2)_2(1.2.4.6)$. Desgleichen fand bei Reduction eines öligen Nebenproductes die Abscheidung eines nicht reducirbaren Körpers statt, der aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirte, bei 87° schmolz und das von Reinecke (diese Berichte 7 (1866), 366) beschriebene Tribromanisol, $C_6H_2.(OCH_3).Br_3(1.2.4.6)$, vom gleichen Schmelzpunkte zu sein schien.

Der reducirte Theil lieferte das *o*-Amido-*p*-bromanisol vom Schmp. 97° (Städel, Ann. d. Chem. 217, 59) und eine stickstoff- und brom-haltige Base, deren lange, farblose Nadeln (aus Ligroïn) bei 60° schmolzen; ihr Acetylderivat zeigte den Schmelzpunkt 127°.

Das durch Reduction von *p*-Nitro-*o*-bromanisol zur Controlle dargestellte *p*-Amido-*o*-bromanisol, weisse Blättchen und nicht ein »rothbraunes Oel«, wie Städel (Ann. d. Chem. 217. 68) angiebt, schmilzt bei 64°, sein Acetylderivat bei 111°.

Es erhellt also aus diesen Untersuchungen, dass, wenn die Bromwanderung beim Nitriren des *p*-Bromanisols auch minder leicht, als beim *p*-Bromphenetol von Statten geht, sie dennoch eintritt, wie aus den Nebenproducten, die Derivate des *o*-Bromanisols sind, ersichtlich ist.

[1]) Jahresberichte Fittica 1875, 337.

Versuche, durch Krystallisation aus Alkohol, Aether oder Ligroïn aus dem öligen Nitrokörper einen festen Körper zu erhalten, misslangen. Er wurde deshalb langsam in ein auf dem Wasserbade erhitztes Gemenge von Zinn und Salzsäure zur Reduction eingetragen. Der grössere Theil wurde reducirt, ein anderer schied sich als schwarzes Oel ab, von dem die Zinndoppelsalz-Lösung leicht abfiltrirt werden konnte.

Das Oel selbst gab nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol nach Kochen mit Thierkohle grosse, rein weisse Nadeln, die bei 71° schmolzen. Sie enthalten viel Brom und keinen Stickstoff, sind auch weder in Alkali noch in Säuren löslich und dürften vielleicht das Tribromphenetol Varda's, $C_6H_2.(OC_2H_5).Br_3(1.2.4.6)$, vom Schmp. 69° oder 72—73° sein[1]).

Das Hauptproduct der Reduction, obiges Zinndoppelsalz, wurde mit Alkali zersetzt und gleich mit Wasserdampf überdestillirt. Das erhaltene farblose Oel wird bald fest und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 53°. Die Base, weisse Nadeln, ist löslich in Aether, Alkohol, Ligroïn, sowie etwas auch in Wasser.

Diese Eigenschaften wiesen darauf hin, dass diese Base mit dem aus *o*-Phenacetin und Bromlauge dargestellten Brom-*o*-Amidophenetol, das ebenfalls bei 53° schmilzt, identisch ist. Zur näheren Identificirung wurden das Acetylderivat und das Pikrat dargestellt. Letzteres krystallisirt in gelben Nadeln und besitzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 135—137°, genau wie das aus Brom-*o*-Amidophenetol bereitete.

Das Acetylderivat, durch $1\frac{1}{2}$-stündiges Erhitzen auf 100° mit Essigsäureanhydrid gewonnen, in Wasser gegossen und aus 50-procentigem Alkohol in weissen Nadeln erhalten, schmolz bei 133°, dem Schmelzpunkte des aus *o*-Phenacetin bereiteten Brom-*o*-Amidophenacetins.

Es sind somit diese beiden, bei 53° schmelzenden Bromamidophenetole als mit einander identisch anzusehen. Für das aus *o*-Phenacetin mit Bromlauge bereitete war die Ortho-Stellung der Amidogruppe erwiesen, für letzteres Bromamidophenetol durch seine Darstellung aus *p*-Bromphenetol die Para-Stellung des Bromatoms, sodass also beide Basen als

p-Brom-*o*-Amidophenetol, $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).Br(1.2.4)$,

anzusehen sind.

Diese nämliche Base erhielten wir ebenfalls durch Reduction des bei ca. 66° schmelzenden Productes, welches sich in ziemlicher Menge

[1]) Varda, Gazetta 23, 2, 494.

beim Nitriren des *p*-Bromphenetols gebildet hatte, und sich von dem bei 98° schmelzenden *o*-Brom-*p*-Nitrophenetol durch grössere Löslichkeit in Alkohol trennen liess. Durch Umkrystallisiren war keine constant schmelzende Verbindung zu erzielen, erst bei der Reduction zeigte es sich, dass das Gemenge zum grösseren Theil aus *p*-Brom-*o*-Nitrophenetol besteht. Eine Verbindung dieser Constitution ist von Hallock (Amer. 3, 20) und von Städel (Ann. 217, 57) mit dem Schmp. 47° und 43° beschrieben worden.

III. Nitrophenetidine.

1. *p*-Nitro-*o*-Amidophenetol, $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).NO_2(1.2.4)$. Schmp. 97°.

Diese Verbindung wurde wie das analoge *m*-Nitro-*p*-Amidoanisol nach dem französischen Patent No. 271 908 vom 4. November 1897 der Chemischen Fabrik Thann-Mühlhausen dargestellt.

In eine Auflösung von 10 g *o*-Phenacetin (Acet-*o*-Amidophenetol) in 40 g concentrirter Schwefelsäure von 66° Bé. und 10 g Eisessig wurde bei 0° allmählich ein Gemenge von 8.4 Salpetersäure (40° Bé.) und 16.8 concentrirter Schwefelsäure (66° Bé.) eingetropft, und das erhaltene braune Oel in Wasser gegossen. Die abgeschiedene, gelbe, fein-krystallinische Substanz wird abfiltrirt, mit Soda gewaschen und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, gelben Nadeln vom Schmp. 196° erhalten. Die Analyse ergab die auf ein Mono-Nitrophenacetin stimmenden Zahlen:

$C_{10}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 12.50. Gef. N 12.49.

Zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe wurde dieses Acetylderivat verseift, diazotirt und verkocht; man erhielt so das *p*-Nitrophenetol vom Schmp. 58—59°[1]).

Die durch Verseifung des wie oben angeführt gewonnenen Nitrophenacetins erhaltene Base ist also das *p*-Nitro-*o*-Amidophenetol. Sie bildet orangefarbene Nadeln oder gelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol), ist in Aether, Alkohol, Aceton leicht, in Ligroïn und Wasser schwer löslich, schmilzt bei 97° und bildet ein leicht lösliches, schwefelsaures Salz. Dasselbe ist im Unterschied zu untenstehendem Isomeren ziemlich beständig und in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich.

2. *m*-(5)-Nitro-*o*-(2)-Amidophenetol,
$C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).NO_2(1.2.5)$,

wurde ebenfalls nach den im obigen französischen Patent für das Anisol angegebenen Vorschriften dargestellt. 13 g *o*-Phenacetin wur-

[1]) Willgerodt, diese Berichte 15, 1002. Fritsche, Ann. d. Chem. 110, 166.

den allmählich in 200 g Salpetersäure von 41° Bé. bei einer Temperatur von 25—40° eingetragen, darauf in Wasser gegossen und filtrirt. Nach dem Waschen mit Sodalösung und Wasser gelang es, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aceton und Alkohol nur geringe Mengen des bei 165° schmelzenden 2-Acetamido-5-Nitrophenetols zu gewinnen. Die Hauptmenge blieb vielmehr in den Mutterlaugen, mit den Isomeren ein ziemlich constant bei 150° schmelzendes Gemenge bildend. Aus demselben wurde mittels des in dem Patent für die analogen Anisidine angegebenen Verfahrens nach der Verseifung das 5-Nitro-2-Amidophenetol als in 12-procentiger Schwefelsäure unlösliches Sulfat gefällt.

Die bei 165° schmelzende Acetylverbindung, gelbe, in Alkohol lösliche Nadeln, wurde analysirt:

$C_{10}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 12.50. Gef. N 13.08.

Die Verseifung mit concentrirter Salzsäure ergab das Chlorhydrat der bei 90° schmelzenden, aus verdünntem Alkohol in tief gelben Nadeln krystallisirenden Base. Diese ist in Alkohol, Aether, Aceton leicht, in Wasser und Ligroïn schwer löslich und bildet, wie bereits erwähnt, im Unterschied vom *p*-Nitro-*o*-Amidophenetol ein schwer lösliches Sulfat, das beim Erhitzen wenig beständig ist.

Die wie oben bei dem Isomeren ausgeführte Eliminirung der Amidogruppe ergab das bei 34° schmelzende *m*-Nitrophenetol[1]). Andererseits giebt die Nitrobase bei ihrer Reduction ein *p*-Diamin, ebenso wie das auf dieselbe Art dargestellte Anisidin, sodass hiermit die Constitution als $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).NO_2(1.2.5)$ bewiesen ist.

Die verschiedenen, oben beschriebenen Basen wurden einerseits zur Erzeugung von Farbstoffen auf der mit β-Naphtol gebeizten Faser benutzt, andererseits wurden aus ihnen einige Azofarbstoffe dargestellt, hierunter insbesondere die Combinationen mit Salicylsäure, mit Naphtolsulfosäure-1.4, mit »R«-Salz, mit Amidonaphtolsulfosäure »G« und mit Chromotropsäure.

Ohne auf die Einzelheiten der Druck- und Färbe-Versuche, die von den »Höchster Farbwerken« ausgeführt wurden, näher einzugehen, können wir aus den Mittheilungen, die uns freundlicher Weise von diesen Werken zugingen, die folgenden Schlüsse ziehen:

1. Beim Druck besitzt der auf der Faser mittels der oben beschriebenen Chlorderivate entwickelte β-Naphtolazokörper eine orangerothe Nuance, gelber, minder lebhaft und weniger lichtbeständig, als der mit den Bromderivaten als Ausgangsproduct erhaltene Azokörper.

---

[1]) Bantlin, diese Berichte 11, 2100.

Derjenige der Base $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).Cl(1.2.4)$ ist ein wenig mehr violet, als der der Base $C_6H_3.(OC_2H_5).(Cl).NH_2(1.2.4)$.

Der Azofarbstoff des *p*-Brom-*o*-Amidophenetols ist von einer schwach gelberen Nuance, als der des *o*-Brom-*p*-Amidophenetols. Er wird noch gelber durch Kochen mit Seife.

2. Vergleicht man die mittels der Diazokörper dieser Basen durch Entwickeln auf der mit β-Naphtol gebeizten Baumwollfaser erhaltenen Ausfärbungen unter einander, so findet man, was die Chlorderivate anbetrifft, dass dasjenige des *o*-Amidophenetols, $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).Cl(1.2.4)$, die violetteste Nuance liefert, darauf folgt die *o*-Chlorverbindung des *p*-Amidophenetols und endlich die beiden des *m*-Amidophenetols: $C_6H_3.(OC_2H_5).(Cl).NH_2(1.2.5$ und $1.4.5)$, welche die am stärksten orangefarbene Nuance aufweisen.

Dasselbe zeigt sich auch bei den beiden Bromderivaten, die wir prüften: $C_6H_3.(OC_2H_5).(Br).NH_2(1.2.4$ und $1.4.2)$; sie gaben im Uebrigen mehr violette Nuancen, als die entsprechenden Chlorverbindungen. Ferner bemerkte man, dass das Chlorderivat, dessen Ausfärbung am meisten nach Orange hin schlug, ja sogar eine lebhafte Orange-Nuance aufwies, nämlich: $C_6H_3.(OC_2H_5).(Cl).NH_2(1.4.5)$, dasjenige ist, in welchem das Chloratom der Amidogruppe am nächsten steht.

Das *o*-Amidophenetol selbst giebt eine violettere Nuance, als sein in *p*-Stellung zur OC_2H_5-Gruppe gechlortes Derivat; dasselbe liefert jedoch noch ein violettes Roth. Es scheint, dass die Einführung des Chloratoms die sonst allein durch die Amidogruppe bestimmte Nuance modificirt, und dies um so stärker, je mehr es in deren Nachbarschaft steht.

Die weitere Thatsache, dass nach den Färbeversuchen die Verbindung: $C_6H_3.(OC_2H_5).(Cl).NH_2(1.2.4)$ eine weniger braune Nuance, als das nicht substitutirte *p*-Amidophenetol giebt, rührt vielleicht ebenfalls von einer theilweisen Neutralisirung der Amidogruppe unter dem Einfluss des Chlors her. — Bei den Nitroderivaten ist es die Verbindung: $C_6H_3.(OC_2H_5).(NO_2).NH_2(1.3.4)$, welche die violetteste Nuance liefert, während die Verbindung: $C_6H_3.(OC_2H_5).(NO_2).NH_2(1.2.4)$ eine orangerothe Nuance giebt. (P. A. der Farbwerke Höchst 10058 und 10908.) Hinzugefügt sei noch, dass die Verbindung: $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).NO_2(1.2.5)$, die wir ebenfalls darstellten, eine etwas weniger violette Nuance giebt, als das *m*-Nitro-*p*-amidophenetol, während: $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).NO_2(1.2.4)$ ein Orangeroth zeigt. Dies wurde übrigens für das entsprechende Nitroanisidin bereits in einem Patent der Fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse (P. A. F. 10233) angekündigt. Die bei den Chlor- und Brom-Derivaten gemachten Beobachtungen können also hier keine Anwendung finden. Was man von unseren Färbeversuchen ableiten kann, ist nur die

Thatsache, dass die Verbindung: $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).NO_2(1.2.4)$ eine weit stärker orangefarbene Nuance giebt, als die correspondirenden Verbindungen, die an Stelle der Nitrogruppe ein Chlor- oder Brom-Atom besitzen.

3. Was die Azofarbstoffe ganz im Allgemeinen anbetrifft, so gleichen die Derivate der Salicylsäure sehr dem Alizaringelb, die der Naphtolsulfosäure-1.4 und des »R«-Salzes sind mit dem Victoriascharlach G und R, dem Neu-Coccin O oder dem Anthracenroth vergleichbar; der aus Chromotropsäure mit *o*-Chlor-*p*-amidophenetol erhaltene Azofarbstoff hat dieselbe Nuance wie Chromotrop 6 B.

Der Unterschied in der Nuance der verschiedenen Derivate ist nicht besonders stark.

a) Farbstoffe mit dem »R«-Salz.

Die Derivate der Brombasen: $C_6H_3.(OC_2H_5).(Br).NH_2(1.2.4$ und $1.4.2)$ besitzen eine mehr violette und lebhaftere Nuance, als die der entsprechenden Chlorbasen und der Dichlorbase.

Die Derivate der Basen, in denen das Halogen sich in *p*-Stellung befindet, zeigen violettere Nuancen, als diejenigen, in denen das Halogen sich in *o*-Stellung zur OC_2H_5-Gruppe befindet.

b) Farbstoffe mit der Naphtolsulfosäure-1.4.

Das Derivat der Base: $C_6H_3.(OC_2H_5).(Br).NH_2(1.2.4)$ besitzt dieselbe Nuance, wie das der entsprechenden Chlorbase. Die Base, in der sich das Chlor in *p*-Stellung befindet, liefert einen Farbstoff von violetterer Nuance, als diejenige, bei der dasselbe in *o*-Stellung zur OC_2H_5-Gruppe steht.

c) Farbstoffe mit Amidonaphtolsulfosäure »G«.

Es zeigte sich nur ein ganz geringer Unterschied zwischen den in saurer und alkalischer Lösung dargestellten Farbstoffen; man konnte nur feststellen, dass die Bromderivate Farbstoffe von etwas braunerer Nuance lieferten.

4. Was schliesslich das Widerstandsvermögen gegen Waschen, Seifen und Walken anbetrifft, so zeigte sich kein merklicher Unterschied zwischen den verschiedenen Farbstoffen.

Die von den Brombasen abgeleiteten Farbstoffe widerstanden besser der Einwirkung des Lichtes, als die der Chlorderivate.

Genf, 9 rue du Stand.

25. Martin Freund: Untersuchungen über das Thebaïn.

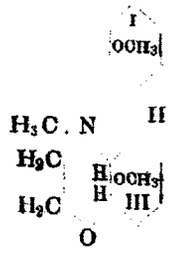
(Zweite Abhandlung, von M. Freund und Carl Holthof.)

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

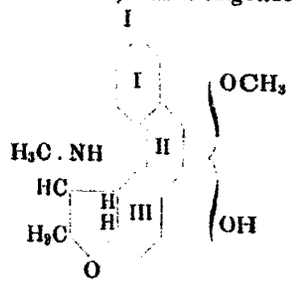
(Eingegangen am 10. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

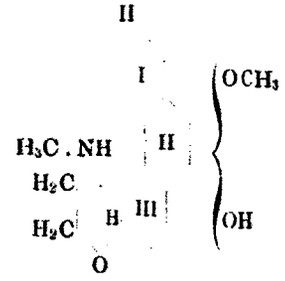
I. Thebenin und seine Derivate.

In der ersten Abhandlung[1]) habe ich die Gründe entwickelt, welche dazu führten, dem Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$, die Constitution

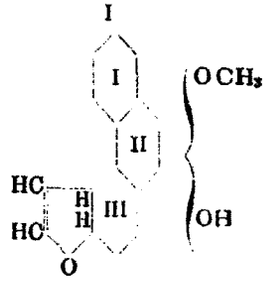


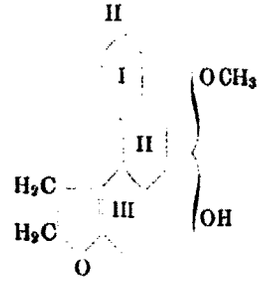
zuzuschreiben. Für das Thebenin, $C_{18}H_{19}NO_3$, einer secundären Base, welche aus dem Thebaïn durch Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht, kamen folgende beiden Formeln





in Frage; für das bei erschöpfender Alkylirung entstehende Thebenol wurden die Formeln





[1]) Diese Berichte 30, 1357.

in Betracht gezogen, von welchen die eine ebenso gut wie die andere den Uebergang dieser Verbindung in den Kohlenwasserstoff Pyren zu erklären vermag.

Es schien nicht ohne Interesse, die eigenartige Reaction, welche sich beim Uebergang des Thebaïns in das Thebenin vollzieht, etwas eingehender zu studiren. Zu diesem Zwecke haben wir die Einwirkung alkoholischer Lösungen von Chlorwasserstoff auf das Alkaloïd untersucht. Bei Anwendung von methylalkoholischer Salzsäure unter Druck wurde ein mit dem Thebaïnchlorhydrat isomeres Salz,

$$C_{19}H_{21}NO_3 . HCl,$$

erhalten. In der neuen Verbindung sind, wie eine Bestimmung nach der Zeisel'schen Methode ergab, die beiden Methoxylgruppen des Thebaïns unverändert enthalten, sodass diese Formel aufgelöst werden kann zu

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{17}H_{15}NO . HCl.$$

Das Verhalten gegen Jodmethyl beweist, dass die neue Base eine secundäre ist und eine Methylgruppe am Stickstoff enthält. Man kann also die obige Formel noch weiter entwickeln zu:

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{16}H_{11}O - N < \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} .$$

womit die Bildung des Jodmethylats von der Zusammensetzung

$$C_{21}H_{26}NO_3J = \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{16}H_{11}ON < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ J \end{matrix}$$

und der glatte Zerfall des letzteren in Jodwasserstoff, Trimethylamin und einen stickstofffreien Körper:

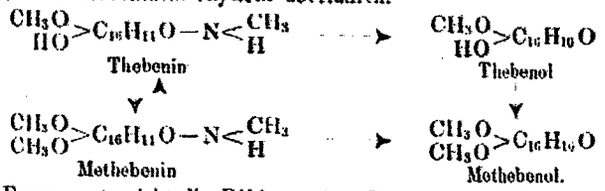
$$C_{18}H_{16}O_3 = \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{16}H_{10}O,$$

leicht zu erklären ist.

Diese Reactionen entsprechen vollkommen dem Abbau des Thebenins zum Thebenol, und es lag daher die Vermuthung nahe, dass, während wässrige Salzsäure bei der Einwirkung auf Thebaïn Abspaltung einer Methoxylgruppe und Isomerisirung des tertiär-basischen Complexes zu einem secundär-basischen bewirkt, die methylalkoholische Salzsäure nur die letztere zur Folge hat. Dieser Auffassung gemäss wäre also die neue Base als ein methylirtes Thebenin anzusprechen, und ihr durch erschöpfende Methylirung gewonnenes stickstofffreies Abbauproduct als ein Methylthebenol. In der That erwies sich letzteres als vollkommen identisch mit der früher von Freund durch Methylirung des Thebenols erhaltenen Verbindung.

Auch liess sich die neue Base, die wir »Methebenin« nennen wollen, durch Kochen mit Salzsäure in das Thebeninchlorhydrat

und letzteres umgekehrt, durch Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure, in Methebeninchlorhydrat überführen.



Ferner entspricht die Bildung eines Diacetylmethebenins,

$$C_{19}H_{19}NO_3(C_2H_3O)_2,$$

genau der von Freund und Michaels beobachteten und in der ersten Abhandlung discutirten Entstehung des Triacetylthebenins. Ebenso bestätigt die Unlöslichkeit der aus den Salzen ausgeschiedenen freien Base in überschüssigem Alkali gegenüber der leichten Löslichkeit des Thebenins die oben erwähnte Formel.

Nach diesen Beobachtungen war zu erwarten, dass bei der Einwirkung von äthylalkoholischer Salzsäure auf Thebaïn dasselbe Product wie bei der Anwendung einer Lösung von Chlorwasserstoff in Methylalkohol gebildet werden würde. Diese Vermuthung erwies sich jedoch als hinfällig; es entstand eine neue Verbindung, welcher auf Grund der analytischen Werthe die Zusammensetzung

$$C_{20}H_{23}NO_3 . HCl$$

zugeschrieben werden muss. Die darin vorhandene Base konnte wiederum durch ihr um zwei Kohlenstoffatome reicheres Jodmethylat,

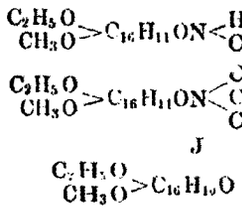
$$C_{22}H_{28}NO_3J,$$

das durch Alkali glatt gespalten wird in HJ, $(CH_3)_3N$ und

$$C_{19}H_{13}O_4,$$

als eine secundäre charakterisirt werden.

Bei der sonst bis in's Einzelne beobachteten Analogie der neuen Verbindung mit dem Methebenin ergab sich als plausibelste Erklärung für den Mehrgehalt von CH_2 die Annahme, dass bei der Einwirkung äthylalkoholischer Salzsäure auf Thebaïn nicht allein Isomerisirung erfolgt, sondern auch eine der beiden an Sauerstoff gebundenen Methylgruppen durch ein Aethylradical ersetzt wird. Die angeführten Verbindungen würden alsdann zu den aufgelösteren Formeln



zu entwickeln sein.

Da es uns gelang, durch Einwirkung von Jodäthyl und Alkali auf Thebenol, $\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}>C_{16}H_{10}O$, synthetisch einen Körper zu gewinnen, der sich in jeder Beziehung mit dem stickstofffreien Abbauproducte identisch zeigte, so sind die obigen Formulirungen ausser Zweifel gestellt. Wir wollen die neue Base »Aethebenin« und ihr stickstofffreies Spaltproduct »Aethebenol« nennen.

Volle Bestätigung hat diese Auffassung auch durch die Resultate gefunden, welche die Untersuchung der analogen Verbindungen in der Propylreihe ergeben hat.

Bei der Einwirkung propylalkoholischer Salzsäure bildet sich das Chlorhydrat einer Base

$$C_{21}H_{25}NO_4 . HCl = \begin{matrix}CH_3O\\C_3H_7O\end{matrix}>C_{16}H_{11}ON<\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix},$$

deren Jodmethylat

$$C_{23}H_{30}NO_3J = \begin{matrix}CH_3O\\C_3H_7O\end{matrix}>C_{16}H_{11}ON<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\\ J$$

wiederum die secundäre Natur der Base beweist und bei der Zersetzung mit Alkali neben $N(CH_3)_3$ den stickstofffreien Körper

$$C_{21}H_{20}O_3 = \begin{matrix}CH_3O\\C_3H_7O\end{matrix}>C_{16}H_{10}O$$

liefert.

Derselbe zeigte wieder vollkommene Uebereinstimmung mit dem synthetisch durch Einwirkung von Jodpropyl und Alkali aus dem Thebenol dargestellten Körper.

Für die Propylverbindung möchten wir den Namen »Prothebenin«, für das stickstofffreie Product die Beziehung »Prothebenol« vorschlagen.

Das Prothebeninchlorid lässt sich, wie durch einen besonderen Versuch dargethan wurde, auch durch Einwirkung von propylalkoholischer Salzsäure auf Thebeninchlorhydrat gewinnen.

Es vollzieht sich demnach, beim Erhitzen von Thebaïn mit alkoholischen Lösungen von Chlorwasserstoff, die Reaction in zwei Phasen. Zunächst tritt, ebenso wie bei Anwendung von verdünnter, wässriger Salzsäure, Bildung von Thebenin ein, dessen Phenolhydroxyl hierauf durch die Einwirkung des Alkohols und Chlorwasserstoffes verestert wird.

Ueber derartige, durch alkoholische Salzsäure herbeigeführte Aetherificirungen von Phenolhydroxylen liegen in der Litteratur mehrere Beobachtungen vor. So erhielten Liebermann[1]) und Hagen durch Erhitzen von α- und β-Naphtol mit Alkohol und Salzsäure im

[1]) Diese Berichte 15, 1427.

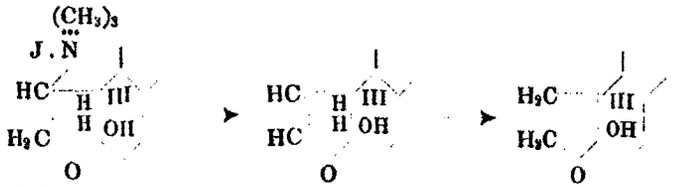
zugeschmolzenen Rohr auf 150° den α- und β-Naphtoläther, ebenso aus Dioxynaphtalin den Diäthyläther. Anthrol konnte sogar schon durch blosses Kochen einer concentrirten, alkoholischen Anthrollösung mit dem halben Volumen 20-procentiger Salzsäure verestert werden, während Phenol allen Aetherificirungsversuchen dieser Art wiederstand.

Will[1]) und Albrecht beobachteten beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Phloroglucin mit Salzsäure die Bildung des Diäthylphloroglucins.

Nach allen diesen Ergebnissen konnte man erwarten, dass auch das Thebenol sich durch alkoholische Salzsäure würde verestern lassen. Merkwürdiger Weise aber blieben dahin zielende Versuche erfolglos. Wenn eine zwanglose Deutung für diese auffallende Verschiedenheit in dem Verhalten von Thebenin und Thebenol vorläufig auch nicht gegeben werden kann, so möchten wir doch Folgendes bemerken.

In der von Freund für das Thebaïn aufgestellten Formel sind die beiden an Sauerstoff gebundenen Methylgruppen auf die Benzolringe I und III vertheilt. Die naheliegende Frage, welche von beiden bei der Thebeninbildung abgespalten wird, ist mit Sicherheit nur auf Grund eines weiteren Abbaus des Thebenins oder seiner Derivate zu beantworten. Doch wird man nicht fehl gehen, wenn man die Annahme macht, dass die in III vorhandene Methylgruppe in Folge der daselbst herrschenden eigenthümlichen Bindungsverhältnisse eher zur Abspaltung geneigt ist, wie die Gruppe in I, welche voraussichtlich ebenso fest haftet, wie das Methyl im Ester des α-Naphtols.

Nun wurde in der ersten Abhandlung bereits darauf hingewiesen, dass die heisse, starke Kalilauge, welche bei der Thebenoldarstellung zur Spaltung des Thebeninmethinjodmethylates verwendet wird, ausser der Loslösung des Trimethylamins vielleicht eine Bindungsverschiebung bewirken können, z. B.



Jodmethylat. Thebenol.

Wahrscheinlich ist eine derartige Verschiebung der Grund für das verschiedene Verhalten der Hydroxylgruppe im Thebenin und Thebenol.

[1]) Diese Berichte 17, 2098.

II. Morphothebaïn und seine Derivate.

Die Beobachtung, dass im Molekül des Thebaïns zwei Methoxylgruppen vorhanden sind, verdanken wir Roser und Howard[1]). Durch Einwirkung stark concentrirter Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoff-Säure auf das Alkaloïd gewann letzterer[2]) eine neue Base von der Zusammensetzung

$$C_{17}H_{17}NO_3,$$

welche er als die dem Thebaïn zu Grunde liegende Dihydroxylverbindung ansprach und als »Morphothebaïn« bezeichnete:

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{17}H_{15}NO \qquad \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > C_{17}H_{15}NO$$

Thebaïn. Morphothebaïn.

Nach dem so vielfach erbrachten Beweise, dass verdünnte, wässrige Salzsäure und ebenso Auflösungen von Chlorwasserstoff in verschiedenen Alkoholen auf den Complex des Thebaïns unter Bildung secundärer Basen isomerisirend einwirken, schien es von Interesse, zu prüfen, ob concentrirte Halogenwasserstoffsäuren, wie sie zur Darstellung des Morphothebaïns erforderlich sind, eine derartige Umlagerung in der That nicht hervorzubringen vermögen.

Von diesem Gesichtspunkte aus, haben wir die von Roser und Howard beschriebenen Producte einer nochmaligen Untersuchung unterworfen. Die zunächst mit mehreren Salzen des Morphothebaïns ausgeführten Analysen fielen für die von Howard aufgestellte Formel zu hoch aus, lieferten aber unter sich scharf übereinstimmende Werthe, die besser auf eine um CH_2 reichere Formel

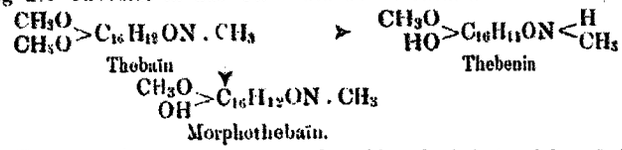
$$C_{18}H_{19}NO_3$$

zu stimmen schienen. Bei Zugrundelegung dieser Formel ergab sich zu ihrer Interpretation als nächstliegendste Vermuthung, dass bei der Bildung des Morphothebaïns, ebenso wie bei der des Thebenins, nur eine Methoxylgruppe abgespalten wird.

In der That liessen mehrere mit dem Chlor-, Brom- und Jod-Hydrat, sowie dem Jodmethylat nach der Zeisel'schen Methode ausgeführte Methoxylbestimmungen keinen Zweifel darüber, dass das eine der beiden im Thebaïn vorhandenen Methoxyle auch dem Morphothebaïn erhalten geblieben ist. Da nun die Base, wie Howard und Roser angeben und wir vollauf bestätigen können, tertiären Charakter besitzt, war die Möglichkeit in's Auge zu fassen, dass bei der Bildung des Morphothebaïns nichts weiter erfolgt, als Abspaltung einer Methylgruppe. Dieser Auffassung gemäss, wäre also

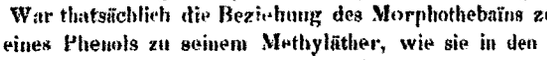
[1]) Diese Berichte 19, 1596.
[2]) Diese Berichte 17, 527 und Inaug.-Diss., Marburg 1885.

das Morphothebaïn gewissermaassen als Zwischenproduct beim Uebergang des Thebaïns in das Thebenin zu betrachten:

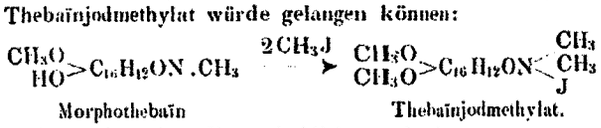


Es war also zu erwarten, dass Morphothebaïn sich würde in Thebenin überführen lassen, während es nicht Wunder nehmen konnte, dass sich Thebenin nicht in Morphothebaïn verwandeln lässt, was Howard, freilich von anderen Voraussetzungen ausgehend, erfolglos versucht hatte. Allein weder durch Kochen mit wässriger Salzsäure, noch durch Einwirkung von mit Salzsäure gesättigtem Alkohol unter Druck konnte der äusserst beständige Complex des Morphothebaïns angegriffen werden.

War thatsächlich die Beziehung des Morphothebaïns zum Thebaïn die eines Phenols zu seinem Methyläther, wie sie in den Formeln



zum Ausdruck kommt, so war zu erwarten, dass man durch Einwirkung von Jodmethyl bei Gegenwart von Alkali vom Morphothebaïn zum Thebaïnjodmethylat würde gelangen können:



Auch ein derartiger Versuch blieb resultatlos.

Ebenso verlief die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Morphothebaïn in ganz anderem Sinne, als es die Annahme einer so engen Verwandtschaft mit dem Thebaïn voraussehen lässt. Während letzteres in Acetylthebaol und Methyloxäthylamin gespalten wird, erleidet das Morphothebaïn keine so weitgehende Zerlegung; es liefert dabei ein Triacetylderivat,

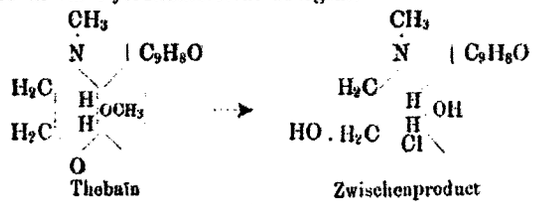
$$C_{18}H_{16}NO_3(C_2H_3O)_3.$$

Auch das ganz verschiedene Verhalten der Jodmethylate beider Basen gegen Alkali ist mit der oben gemachten Annahme durchaus nicht in Einklang zu bringen. Unter den Bedingungen, unter denen Thebaïnjodmethylat glatt Tetramethyläthylendiamin abspaltet, wird das Morphothebaïnjodmethylat überhaupt nicht verändert. Erst beim Schmelzen mit Alkali tritt unter tiefgreifender Zersetzung ein Gemisch von Basen auf.

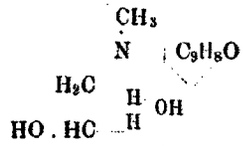
Aus allen diesen Beobachtungen darf mit ziemlicher Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass beim Uebergang des Thebaïns in das Morphothebaïn nicht nur Abspaltung einer Methylgruppe eintritt, sondern dass auch der Morpholincomplex des Thebaïns eine Umwandlung erleidet. Es ist nicht ganz ausgeschlossen, dass das Product,

welches sich bei der Morphothebaïndarstellung zunächst abscheidet und das Howard als ein saures Salz ansprach, da es zwei Moleküle Chlorwasserstoff auf ein Molekül Base enthält, eine gewisse Rolle bei diesem Isomerisirungsprocess spielt.

Man könnte z. B. annehmen, dass die Sauerstoffbindung im Morpholincomplex durch Addition von Salzsäure gelöst wird und die hier entstehende Verbindung sehr leicht unter Wiederabspaltung von Salzsäure in ein Pyrrolidinderivat übergeht:

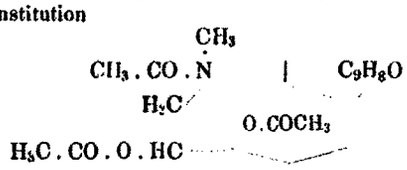


Thebaïn — Zwischenproduct



Morphothebaïn.

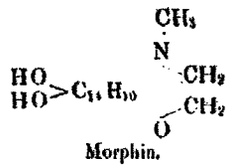
Eine solche Formulirung würde sowohl der grossen Beständigkeit des Morphothebaïnjodmethylates gegen Alkali wie auch dem Umstande Rechnung tragen, dass während Thebaïn beim Kochen mit Essigsäureanhydrid leicht Methyloxäthylamin abspaltet, aus Morphothebaïn unter gleichen Bedingungen ein Triacetylderivat entsteht, für welches die Constitution



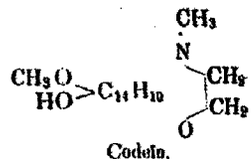
in Betracht gezogen werden könnte. Für die Anlagerung einer Acetylgruppe an das Stickstoffatom spricht auch der neutrale Charakter der Verbindung.

III. Ueber Dihydrothebaïn und seine Derivate.

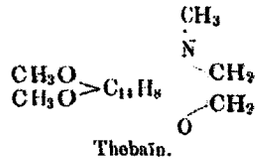
In der ersten Abhandlung ist wiederholt auf die Beziehungen von Thebaïn zu Morphin und Codeïn hingewiesen worden. Alle drei sind Phenanthrenderivate; Thebaïn ist von einem dihydrirten, die beiden anderen Alkaloïde dagegen sind von einem tetrahydrirten Kohlenwasserstoff abzuleiten, in welchen unter Bildung des Morpholincomplexes der Rest des Methyloxäthylamins, $CH_3 . \overset{|}{N} . CH_2 . CH_2 . \overset{|}{O}$, eingetreten ist:



Morphin.



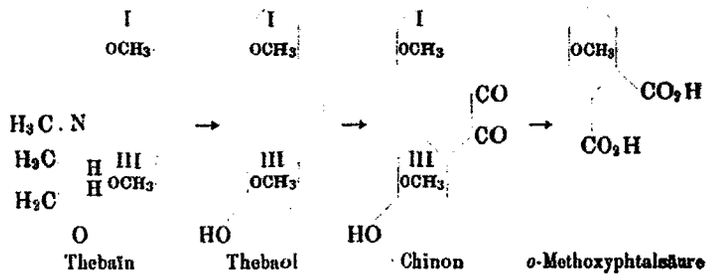
Codeïn.



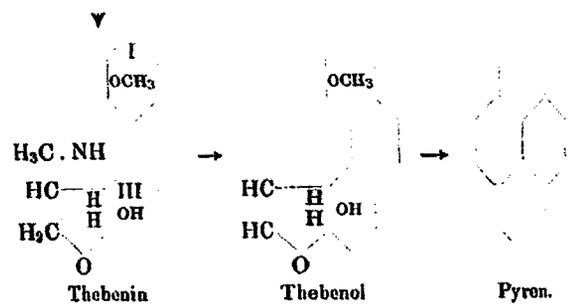
Thebaïn.

Der Ort, an welchem diese Substitution sich vollzogen hat, ist bisher nur für das Thebaïn — und zwar durch Abbau desselben zum Pyren — mit einiger Sicherheit ermittelt worden.

Auch über die Stellung der Hydroxylgruppen des Morphins war — zur Zeit als diese Versuche ausgeführt wurden — noch nichts bekannt; es war nicht einmal ein Anhalt zur Beurtheilung der Frage gegeben, ob sich beide in einem Benzolkern des Phenanthrencomplexes befinden oder ob sie auf verschiedene Kerne vertheilt sind. Für das Thebaïn hingegen hat Freund, durch Oxydation des Thebaolchinons zur *o*-Methoxyphtalsäure, den Beweis erbracht, dass eines der Methoxyle im Kern I, das andere im Kern III enthalten ist, wie folgende Formeln es darthun:

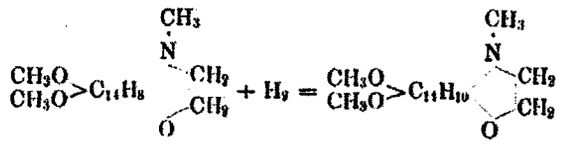


Thebaïn — Thebaol — Chinon — *o*-Methoxyphtalsäure



Thebenin — Thebenol — Pyren.

Gelang es, durch Addition von zwei Wasserstoffatomen zum Thebaïn, den noch unbekannten Dimethylester des Morphins oder dieses selbst resp. Codeïn darzustellen:



Thebaïn — Dimethylester des Morphins, (unbekannt)

so war die Brücke zwischen beiden Alkaloïden geschlagen und das beim Abbau des Thebaïns gewonnene Ergebniss auch auf die beiden anderen Pflanzenbasen übertragbar.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, wurde die Reduction des Thebaïns unternommen, welche in saurer Lösung, weil dabei das Alkaloïd leicht umgewandelt und zersetzt wird, keine Aussicht auf Erfolg darbot. Dagegen wurde durch Einwirkung von Natrium und Alkohol eine um zwei Wasserstoffatome reichere, gut krystallisirte Verbindung — das Dihydrothebaïn — gewonnen. Dasselbe enthält zwei Methoxyle und ist eine tertiäre Base, mit einer Methylgruppe am Stickstoff:

$$C_{19}H_{23}NO_3 = \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{16}H_{14}ON \,.\, CH_3.$$

Durch Einwirkung von Jodmethyl entsteht nämlich glatt die Verbindung

$$C_{20}H_{26}NO_3J = \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{16}H_{14}ON - \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ J \end{matrix},$$

welche gegen Alkali verhältnissmässig beständig ist, durch verdünnte Säuren aber, unter gleichzeitiger Bildung einer Hydroxylgruppe, in eine tertiäre Base,

$$C_{19}H_{23}NO_3 = \begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix} > C_{16}H_{13}O \,.\, N < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix},$$

übergeht. Dieselbe ist isomer mit Dihydrothebaïn und daher »Isodihydrothebaïn« benannt worden. Mit Jodmethyl vereinigt sie sich wieder glatt zu einem Methylat,

$$C_{20}H_{26}NO_3J = \begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix} > C_{16}H_{13}ON < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ J \end{matrix},$$

welches beim Kochen mit Alkali Trimethylamin abspaltet. Das zu erwartende, stickstofffreie Product konnte nicht gefasst werden.

Das Dihydrothebaïn verhält sich demnach bei der erschöpfenden Methylirung anders als das Thebaïn — dessen Jodmethylat Tetra-

methyläthylendiamin liefert — und analog dem Codeïn, das ebenfalls über das Jodmethylat in eine tertiäre Base übergeführt werden kann, welche nach nochmaliger Addition von Jodmethyl Trimethylamin abspaltet.

Versuche zum Abbau des Dihydrothebaïns mittels Essigsäureanhydrid scheiterten an der ungemein leicht eintretenden, tiefgreifenden Zersetzung der Base durch saure Agentien. Während dieselbe gegen Alkali durchaus beständig ist, wird sie durch verdünnte Säuren bereits in der Kälte zersetzt, sodass es nicht einmal gelingt, aus der Lösung in Weinsäure durch sofortigen Zusatz von Ammoniak die Base unverändert wieder abzuscheiden. Isolirt wurde dabei eine kleine Menge einer schlecht charakterisirten Verbindung, welche, den Analysen und einer Methoxylbestimmung zu Folge, durch Abspaltung einer Methylgruppe entstanden ist, sodass die Formel $C_{18}H_{21}NO_3$ aufgelöst werden kann zu

$$\begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix} > C_{17}H_{17}\dot{N}O.$$

Die Verbindung ist wenig beständig und hierdurch sowohl wie in allen anderen Punkten scharf von dem isomeren Codeïn unterschieden.

Das Codeïn ist bekanntlich ein Phenolmethylester und die in seinem Molekül noch vorhandene, freie Hydroxylgruppe hat alkoholartigen Charakter; es war daher zu erwägen, ob die Isomerie der von uns erhaltenen Verbindung, welche wir »Isocodeïn« benennen möchten, nur auf der verschiedenen Stellung der Methylgruppe beruhe, das Isocodeïn somit den Alkoholester des Morphins repräsentire. Diese Frage glauben wir verneinen zu dürfen; die Methoxylgruppe im Codeïn ist fest gebunden, und diese Base wird durch verdünnte Säuren in der Kälte nicht verändert; sollte sich der aus Morphin bisher nicht dargestellte Dimethylester in dieser Beziehung anders verhalten und eine der Methylgruppen besonders leicht abspalten, so würde es voraussichtlich diejenige des alkoholischen Hydroxyls sein; man müsste also die Bildung von Codeïn erwarten.

Die eben entwickelten Gründe sprechen also gegen die ursprünglich gehegte Vermuthung, dass in dem Dihydrothebaïn der Dimethylester des Morphins vorliege. Mit völliger Sicherheit geht die Verschiedenheit beider Basen aus einer kürzlich erfolgten Veröffentlichung seitens Vongerichten's[1]) hervor. In derselben Weise wie Freund früher den Nachweis geführt hat, dass im Thebaïn die beiden Methoxyle auf Kern I und III des Phenanthrencomplexes vertheilt sind, hat Vongerichten gezeigt, dass im Morphin beide Hydroxyle in einem Kern, und zwar in III haften. Ob die Ver-

[1]) Diese Berichte 31, 3198.

schiedenheit der Körper der Dihydrothebaïngruppe und derjenigen der Morphingruppe nur auf die verschiedene Stellung jener beiden Hydroxyle zurückzuführen ist, lässt sich vorläufig nicht beurtheilen. Selbst wenn — was noch zu beweisen ist — Morphin und Thebaïn in Bezug auf den Ort der Anlagerung des Morpholinringes an den Phenanthrencomplex übereinstimmten, könnte doch die Vertheilung der additionellen Wasserstoffatome eine verschiedene sein.

Experimenteller Theil.

I. Thebenin und seine Derivate.

A. Einwirkung methylalkoholischer Salzsäure auf Thebaïn. Methebenin-Chlorhydrat,

$$C_{19}H_{21}NO_3 . HCl = \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{16}H_{11}ON < \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} . HCl.$$

10 g Thebaïn wurden mit 30 ccm Methylalkohol, der mit gasförmiger Salzsäure gesättigt war, 2—3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Oeffnen und Ausgiessen der dunkelbraun gefärbten, bläulich fluorescirenden Flüssigkeit begann alsbald die krystallinische Abscheidung des Reactionsproductes, die durch Reibung und Eiskühlung beschleunigt wurde. Bei späteren Darstellungen erwies es sich als vortheilhaft, die methylalkoholische Salzsäure weniger concentrirt anzuwenden — auf je 10 g Thebaïn wurden 15 ccm salzsäuregesättigter Methylalkohol mit 15 ccm reinem Methylalkohol verdünnt — und vor dem Zuschmelzen des Rohres das Thebaïn durch gelindes Erwärmen völlig in Lösung zu bringen, wodurch nicht so viel Substanz verharzt. Der erhaltene Krystallbrei wurde alsdann auf Thon gebracht, mit wenig Alkohol gewaschen und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute aus je 10 g Thebaïn konnte nicht über 5 g des neuen Chlorhydrats gesteigert werden, was ungefähr 45 pCt. der Theorie bedeutet. Aus wässrigem Alkohol krystallisirt die Verbindung in Nadeln, die in dicken Bündeln zusammenliegen und unter dem Mikroskop als quadratische Säulen erscheinen, die an beiden Enden durch eine vierseitige Pyramide begrenzt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 245°.

Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats wird durch Natronlauge, Soda und Ammoniak eine auch im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Base gefällt. Dieselbe kam aus Alkohol, in welchem sie sich ziemlich schwer löst, anscheinend krystallinisch heraus und schmolz bei 165—167°, nachdem sie bei 155° begonnen hatte, zu sintern.

Die Analysen der bei 110° getrockneten Substanz ergaben folgende Werthe:

0.1909 g Sbst.: 0.4576 g CO_2, 0.1182 g H_2O.
0.1725 g Sbst.: 0.4150 g CO_2, 0.1016 g H_2O.
0.1945 g Sbst.: 0.4654 g CO_2, 0.1140 g H_2O.
0.2178 g Sbst.: 0.5232 g CO_2, 0.1234 g H_2O.
0.2268 g Sbst.: 0.5439 g CO_2, 0.1334 g H_2O.
0.1778 g Sbst.: 5.8 ccm N (20°, 754 mm).
0.1934 g Sbst.: 6.4 ccm N (20°, 756 mm).
0.2513 g Sbst.: 0.3452 g AgJ (Zeisel).

$C_{19}H_{21}NO_3 . HCl$. Ber. C 65.61, H 6.33, N 4.03, 2 CH_3O 17.84.
Gef. C 65.37, 65.61, 65.26, 65.51, 65.40.
H 6.88, 6.54, 6.51, 6.29, 6.53, N 3.71, 3.76.
2 CH_3O 18.16.

Einwirkung von wässriger Salzsäure. Ca. 1 g des Chlorhydrates wurde in 50 ccm 20-procentiger Salzsäure bis zur Lösung, die ziemlich schwer erfolgt, erhitzt, alsdann von wenig ungelöstem Rückstand abfiltrirt und auf Eis gestellt. Dabei schied sich am Boden des Gefässes ein öliges Product ab, das nach dem Abgiessen der Mutterlauge und Anreiben mit wenig Wasser allmählich fest wurde. Aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet, zeigte die Verbindung den von Freund und Michaels für das Thebeninchlorhydrat angegebenen Schmelzpunkt 231—235°. Durch Abspaltung der einen Methoxylgruppe wird also das Methebenin-Chlorhydrat in das Thebeninchlorhydrat übergeführt. Damit in vollem Einklang steht auch die überaus grosse Löslichkeit des erhaltenen Thebeninchlorhydrats vom Schmp. 230—235° in Alkali gegenüber der Unlöslichkeit des Ausgangproductes.

Methebeninjodhydrat, $C_{19}H_{21}NO_3 . HJ$.

Das Jodhydrat des Methebenins wurde aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats durch Versetzen mit wässriger Jodkaliumlösung gewonnen. Dabei fiel dasselbe zunächst ölig aus, erstarrte aber alsbald namentlich beim Anreiben mit wenig Wasser; einmal aus Wasser und einmal aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, erscheinen die Krystalle unter dem Mikroskop als scharf ausgebildete, rhombische Täfelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 195—198° (bei 190° beginnt die Substanz, zu sintern).

Die Analyse ergab folgende Zahlen für die bei 105° getrocknete Substanz:

0.1879 g Sbst.: 0.3613 g CO_2, 0.0889 g H_2O.
0.2616 g Sbst.: 0.5013 g CO_2, 0.1218 g H_2O.

$C_{19}H_{21}NO_3 . HJ$. Ber. C 51.99, H 5.02.
Gef. » 52.44, 52.26, » 5.26, 5.17.

Diacetyl-Methebenin,

$$C_{19}H_{19}NO_3(C_2H_3O)_2 = \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{16}H_{10}(C_2H_3O)ON < \begin{matrix} CH_3 \\ COCH_3 \end{matrix}.$$

2 g des Chlorhydrates wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat 3 Stunden am Rückfluss-

kühler auf dem Sandbade erhitzt. Das Reactionsproduct wurde alsdann mit viel Wasser versetzt, wobei sich die Acetylverbindung zunächst ölig abschied, um beim Stehen über Nacht zu einer festen, grauweissen Masse zu erstarren. Nach dem Zerreiben der zusammengeballten Klumpen wurde die Masse auf Thon gebracht und zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, aus dem die Verbindung in schneeweissen, in strahligen Bündelchen angeordneten Nadeln herauskommt; diese erscheinen unter dem Mikroskop als langgestreckte, rhombische Blättchen und schmelzen bei 176°. In kalter, verdünnter Kalilauge ist die Acetylverbindung unlöslich; auch beim Erwärmen findet nur sehr schwierig Lösung statt.

0.1208 g Sbst. (bei 107° getrocknet): 0.3102 g CO_2, 0.0731 g H_2O.
0.1364 g Sbst. (bei 107° getrocknet): 0.1150 g AgJ.

$C_{23}H_{25}NO_5$. Ber. C 69.87, H 6.33, $2CH_3O$ 15.69.
Gef. » 70.03, » 6.72, » 15.68.

Methebinmethinmethyljodid,

$$C_{21}H_{26}NO_3J = \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{16}H_{11}ON < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ J \end{matrix}.$$

3 g des Chlorhydrates wurden in siedendem Alkohol gelöst, die zur Abscheidung der Base erforderliche Menge Natrium (0.2 g), gelöst in absolutem Alkohol (10 ccm), sowie etwas Jodmethyl im Ueberschuss hinzugefügt und eine halbe Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt; darauf wurde nochmals 0.2 g Natrium zugegeben und wiederum ca. 1/2 Stunde unter Rückfluss digerirt. Aus der filtrirten und alsdann stark eingedampften Flüssigkeit schied sich beim Stehen das Jodmethylat krystallinisch ab. Bei der Krystallisation aus wässrigem Alkohol wurden mikroskopische, sechsseitige Säulen gewonnen, deren Schmelzpunkt bei 215° lag.

Die Analyse ergab für die bei 107° getrocknete Substanz folgende Werthe:

0.1227 g Sbst.: 0.2416 g CO_2, 0.0652 g H_2O.
0.1239 g Sbst.: 0.2464 g CO_2, 0.0663 g H_2O.
0.1482 g Sbst.: 0.2953 g CO_2, 0.0817 g H_2O.
0.1788 g Sbst.: 0.3511 g CO_2, 0.0956 g H_2O.

$C_{21}H_{26}NO_3J$. Ber. C 53.96, H 5.57.
Gef. C 53.70, 54.24, 54.34, 53.55, H 5.90, 5.94, 6.12, 5.94.

Methebenol, $C_{18}H_{16}O_3 = \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{16}H_{10}O$.

3 g des Methebeninmethinmethyljodids wurden mit 30 ccm 15-procentiger Kalilauge unter Umschütteln im Kölbchen erhitzt, welches durch einen Kühler mit einer Volhard'schen Vorlage verbunden

war. Die Vorlage wurde zur Bindung der entwickelten Basen mit verdünnter Salzsäure beschickt.

Das Jodmethylat ging zunächst unter starker Aminabscheidung mit gelbbrauner Farbe in Lösung; aus dieser kam alsbald eine dunkelbraun gefärbte, ölige Masse heraus, die beim Erkalten fest wurde. Um sicher zu gehen, dass aller Stickstoff abgespalten, wurden nochmals 20 ccm concentrirte Kalilauge hinzugefügt und einige Zeit erhitzt. Das zu einem festen Klumpen erstarrte, stickstofffreie Spaltproduct wurde mit wenig Wasser unter Erwärmen angerieben und auf Thon gebracht. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig zeigten die graugefärbten Krystalle den Schmp. 133 - 134°.

Die Analyse gab folgende Werthe:

0.1961 g Sbst.: 0.5514 g CO_2, 0.0945 g H_2O.

0.2559 g Sbst.: 0.4280 g AgJ.

$C_{18}H_{16}O_3$. Ber. C 77.14, H 5.71, 2 CH_3O 22.14.

Gef. » 76.65, » 5.35, » 22.11.

Die in der Vorlage enthaltene Aminlösung wurde bis zur Syrupdicke eingedampft und mit Goldchloridlösung versetzt. Das ausgeschiedene Aurat wurde mehrmals aus Wasser und wässrigem Alkohol krystallisirt und zeigte dann die charakteristischen farnkrautartigen Krystallgebilde und den Schmelzpunkt des Trimethylamingoldsalzes (253°).

B. Einwirkung äthylalkoholischer Salzsäure auf Thebaïn. Aethebenin-Chlorhydrat,

$$C_{20}H_{23}NO_3 . HCl = \begin{matrix} CH_3O \\ C_2H_5O \end{matrix} > C_{16}H_{11}ON < \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} . HCl.$$

10 g Thebaïn wurden im Einschmelzrohr mit 15 ccm Alkohol und 15 ccm mit Salzsäure gesättigtem Alkohol unter gelindem Erwärmen und Umrühren versetzt, bis alles Thebaïn in Lösung gegangen war. Nach dem Zuschmelzen wurde das Rohr 1—2 Stunden auf 100° erhitzt. Die meist schon im Rohr beim Erkalten beginnende Krystallisation setzte sich beim Ausgiessen und namentlich beim Reiben durch die ganze Masse fort. Der abgeschiedene Krystallbrei wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit wenig Alkohol nachgewaschen und auf Thon gebracht. Die Ausbeute an Rohproduct betrug aus 30 g Thebaïn 16 g getrocknetes Chlorhydrat, was ungefähr 45 Procent der Theorie entspricht. Die aus wässrigem Alkohol erhaltenen Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als sechsseitige Blättchen und Säulchen. Bei 100° getrocknet, zeigten sie den Schmp. 248°, nachdem sie bei 245° begonnen weich zu werden. Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats fällen Ammoniak, Soda und Natronlauge eine gelblich gefärbte, amorphe Base, die auch im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslich ist.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.1901 g Sbst. (bei 110—115° getrocknet): 0.4638 g CO_2, 0.1184 g H_2O.
0.2765 g Sbst. (105° geb.): 0.6765 g CO_2, 0.1685.
0.2089 g Sbst. (105° geb.): 0.2520 g AgJ.

$C_{20}H_{23}NO_3 . HCl$. Ber. C 66.54, H 6.64, 2 CH_3O 17.15.
Gef. » 66.73, 66.73, » 6.92, 6.77, » 16.34.

Die Methoxylbestimmung fiel für die auf 2 Alkyloxyle als (CH_3O) berechnete Zahl etwas zu niedrig aus, was vielleicht auf eine schwieriger erfolgende Abspaltung der Aethoxylgruppe zurückzuführen ist.

Aethebeninjodhydrat, $C_{20}H_{23}NO_3 . HJ + H_2O$.

Aus der wässrigen Lösung des einmal umkrystallisirten Chlorhydrats wurde durch Zusatz von wässriger Jodkaliumlösung das Jodhydrat gefällt, wobei es zunächst ölig ausfiel, um alsbald, namentlich bei gelindem Erwärmen, zu erstarren. Aus Wasser wie aus Alkohol krystallisirt es in stark das Licht brechenden, rhombischen Täfelchen. Das bei 110—112° getrocknete Präparat zeigte den Schmp. 206—207°, nachdem es bei 200° begonnen zu sintern. Aus Wasser krystallisirt das Jodhydrat mit einem Molekül Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

0.2954 g Sbst. (schon mehrere Stunden bei 60—70° getr.) verloren bei 3-stündigem Trocknen bei 110—112° 0.0112 g Wasser.

0.4427 g Sbst. (lufttrocken) verloren nach zweistündigem Erhitzen bei 110—115° 0.0164 g Wasser.

$C_{20}H_{23}NO_3 . HJ . H_2O$. Ber. 1 H_2O 3.82.
Gef. » 3.79, 3.70.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

a) für die bei 110—112° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz:

0.2469 g Sbst.: 0.4795 g CO_2, 0.1221 g H_2O.
0.2957 g Sbst.: 0.1558 g AgJ (Jodbestimmung).

b) für die bei 60—70° getrocknete Substanz:

0.3129 g Sbst.: 0.5894 g CO_2, 0.1576 g H_2O.
0.3274 g Sbst.: 0.2906 g AgJ (CH_3O) und 0.1240 g (NCH_3).

a) $C_{20}H_{23}NO_3 . HJ$. Ber. C 52.98, H 5.29, J 28.03
Gef. » 52.96, » 5.49, » 28.47.

b) $C_{20}H_{23}NO_3 . HJ . H_2O$. Ber. C 50.95, H 5.52, 2CH_3O 13.16, NCH_3 3.18.
Gef. » 51.37, » 5.59, » 11.71, » 2.43.

Auch hier ist der Werth für 2 Alkyloxyde, berechnet auf CH_3O, aus dem oben erwähnten Grunde zu niedrig ausgefallen.

Diacetylätheben in, $C_{20}H_{21}NO_3(C_2H_3O)_2$.

4 g des getrockneten Rohchlorhydrates wurden mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat zwei Stunden auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Das Reactionsproduct wurde

über Nacht mit Wasser stehen gelassen, wobei die zuerst als ölige Emulsion abgeschiedene Acetylverbindung zu einer festen Masse erstarrte. Dieselbe wurde mit Wasser zerrieben, auf Thon gebracht und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 163°. Die Analyse ergab für die bei 107° getrocknete Substanz:

0.1209 g Sbst.: 0.3126 g CO_2, 0.0771 g H_2O.
0.0954 g Sbst.: 0.2465 g CO_2, 0.0628 g H_2O.

$C_{34}H_{27}NO_5$. Ber. C 70.41, H 6.60,
Gef. » 70.52, 70.47, » 7.08, 7.25.

Aethebeninmethinmethyljodid,

$$C_{22}H_{28}NO_3 . J = \begin{matrix} C_2H_5O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{16}H_{11}ON < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}, \quad J$$

wurde genau in derselben Weise wie die entsprechende Methebeninverbindung hergestellt.

Aus Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisirt, schmolz das bei 110—115° getrocknete Präparat bei 215°, nachdem es bei 210° begonnen, weich zu werden. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als langgestreckte, dicke, sechsseitige Täfelchen, deren Ecken so abgestumpft sind, dass die ganze Begrenzungslinie wie eine krumme Linie erscheint. Das Jodmethylat ist in verdünnter Natronlauge und ebenso, wenn auch schwerer, in Ammoniak löslich.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

0.2056 g Sbst.: 0.4130 g CO_2, 0.1120 g H_2O.
0.2182 g Sbst.: 0.4344 g CO_2, 0.1198 g H_2O.

$C_{22}H_{28}NO_3J$. Ber. C 54.88, H 5.82,
Gef. » 54.78, 54.29, » 6.05, 6.10.

$$\text{Aethebenol, } C_{19}H_{18}O_3 = \begin{matrix} CH_3O \\ C_2H_5O \end{matrix} > C_{16}H_{10}O,$$

entsteht beim Kochen des soeben beschriebenen Jodmethylates mit Alkali, wobei dieselben Bedingungen wie bei der Darstellung des Methebenols innegehalten wurden.

Zweimal aus Eisessig, in welchem es in der Wärme leicht löslich ist, umkrystallisirt, schmolz die Verbindung, bei 60—70° getrocknet, bei 103—105°. Aus Eisessig kam sie in derben, stark das Licht brechenden, rhombischen Täfelchen heraus. Auch aus Alkohol und Ligroïn, in denen sie übrigens bedeutend schwerer löslich ist, konnte sie umkrystallisirt werden.

Die Analyse der bei 60—70° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

0.2111 g Sbst.: 0.5976 g CO_2, 0.1191 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_3$. Ber. C 77.55, H 6.12.
Gef. » 77.17, » 6.26.

Das bei der Zersetzung des Aethebeniumethinmethyljodids abgespaltene Amin wurde in der oben beschriebenen Weise auf das Goldsalz verarbeitet. Dreimal aus Wasser umkrystallisirt, zeigte dasselbe unter dem Mikroskop wiederum die charakteristischen, farnkrautartigen Krystallgebilde des salzsauren Trimethylamingoldsalzes und schmolz scharf unter Zersetzung bei 253°. Die Goldbestimmung ergab für die vacuumgetrocknete Substanz folgende Werthe:

0.3433 g Sbst.: 0.1700 g Au.
0.2449 g Sbst.: 0.1214 g Au.

$N(CH_3)_3 . HCl . AuCl_3$. Ber. Au 49.37. Gef. Au 49.52, 49.57.

Darstellung von Aethebenol aus Thebenol.

1 g einmal aus Eisessig krystallisirtes Thebenol (bei 100° getrocknet) wurde in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 0.086 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol und überschüssigem Jodäthyl (Sdp. 72°) versetzt und ca. 1 Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Verjagen des Alkohols schied sich ein graugefärbtes, krystallinisches Product ab, das auf Thon gebracht wurde. Aus Eisessig krystallisirt es in ganz denselben rhombischen, derben, lichtbrechenden Täfelchen wie das Abbauproduct und schmilzt wie dieses bei 103—105°, sodass an der Identität der beiden Verbindungen nicht zu zweifeln ist.

Ein Versuch, durch Erhitzen von Thebenol mit äthylalkoholischer Salzsäure unter Druck zum Aethylthebenol zu gelangen, ergab das angewandte Thebenol unverändert zurück.

C. Einwirkung propylalkoholischer Salzsäure auf Thebaïn.

Prothebenin-Chlorhydrat,

$$C_{21}H_{25}NO_3 . HCl = \begin{matrix} CH_3O \\ C_3H_7O \end{matrix} > C_{16}H_{11}ON < \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \; HCl.$$

10 g Thebaïn wurden im Einschmelzrohr mit 15 ccm reinem Propylalkohol und 15 ccm salzsäuregesättigtem Propylalkohol unter gelindem Anwärmen und Umrühren versetzt, bis alles in Lösung gegangen war. Nach dem Zuschmelzen wurde das Rohr 1—2 Stunden auf 100° erhitzt.

Das Reactionsproduct schied sich z. Th. schon im Rohr beim Erkalten krystallinisch ab und erstarrte beim Ausgiessen und Anreiben zu einem Krystallbrei, der, abgesogen und mit ganz wenig Alkohol gewaschen, auf Thon gebracht wurde. Die Ausbeute an Rohproduct betrug aus 10 g Thebaïn 5—6 g des Chlorhydrats. Dasselbe ist in Wasser äusserst leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol, aus dem es krystallisirt. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als sechsseitige Blättchen, die manchmal auch etwas länger gestreckt sind. Zweimal aus Alkohol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet, schmolz das Chlorhydrat bei 220—221°, nachdem es bei 215° zu sintern begonnen.

Mit Ammoniak, Soda und Natronlauge fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats eine gelblich gefärbte, auch im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Base.

Das Jodhydrat, $C_{21}H_{25}NO_3 . HJ$,

wurde aus der wässrigen Lösung des Rohchlorhydrates mit Jodkaliumlösung gefällt, wobei es zunächst ölig ausfiel, um alsbald krystallinisch zu erstarren. Der ausgeschiedene Krystallbrei wurde aus Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisirt. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als rhombische Blättchen und Säulchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 212—213° (bei 210° weich werdend).

Die Analyse ergab für die bei 100° getrocknete Substanz folgende Werthe:

0.2414 g Sbst.: 0.4741 g CO_2, 0.1200 g H_2O.

0.2707 g Sbst.: 0.1340 g AgJ (Jodbestimmung).

$C_{21}H_{25}NO_3 . HJ$. Ber. C 53.96, H 5.57, J 27.19.
Gef. » 53.56, » 5.52, » 26.75.

Die freie Base fiel aus der wässrigen Lösung des reinen Jodhydrats auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak krystallinisch aus. Dieselbe wurde durch Absaugen getrennt, auf Thon gebracht und aus Alkohol umkrystallisirt, was bei dem Propylderivat ohne alle Schwierigkeiten geht, während Methebenin und Aethebenin nur schwer krystallisiren. Unter dem Mikroskop strahlige Bündel von Nädelchen. Schmp. (bei 100° getrocknet) 172—173°, nachdem sie bei 167° zu sintern begonnen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0.2109 g Sbst.: 0.5715 g CO_2, 0.1405 g H_2O.

$C_{21}H_{25}NO_3$. Ber. C 74.33, H 7.37.
Gef. » 73.90, » 7.40.

Prothebenin-methin-methyljodid,

$$C_{23}H_{30}NO_3 . J = \begin{matrix} CH_3O \\ C_3H_7O \end{matrix} > C_{16}H_{11}O\underset{J}{N} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

3 g des einmal umkrystallisirten Jodhydrats wurden mit 30 ccm Alkohol und 10 ccm absolutem Alkohol versetzt, in denen die einem Atom äquivalente Menge Natrium (0.15 g) gelöst war, überschüssiges Jodmethyl zugefügt und ungefähr $^1/_4$ Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade erwärmt. Nach nochmaligem Zusatz von einem Aequivalent Natrium (0.15 g in 10 ccm Alkohol) wurde noch weitere 15 Minuten erwärmt, alsdann der Alkohol verjagt, der beim Erkalten ausgeschiedene Krystallbrei mit ganz wenig Wasser angerieben und auf Thon gebracht. Aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, erscheinen die Krystalle unter dem Mikroskop als sechsseitige Täfelchen. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Substanz liegt bei 202° (bei 200° weich werdend). Das Jodmethylat ist in Alkohol leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. Auch in verdünnter Natronlauge löst es sich leicht und ebenso in Ammoniak, namentlich bei gelindem Erwärmen.

Die Analyse der bei 100—102° getrockneten Substanz gab folgende Werthe:

0.2012 g Sbst.: 0.4124 g CO_2, 0.1149 g H_2O.
0.2809 g Sbst.: 0.5739 g CO_2, 0.1688 g H_2O.

$C_{23}H_{30}NO_3J$. Ber. C 55.76, H 6.06.
Gef. » 55.89, 55.72, » 6.34, 6.67.

Prothebenol, $C_{20}H_{20}O_3 = \begin{matrix} CH_3O \\ C_3H_7O \end{matrix} > C_{16}H_{10}O.$

Durch Einwirkung von Alkali auf das Jodmethylat dargestellt, schmilzt nach mehrmaligem Krystallisiren aus Eisessig bei 103—105°, indem es schon bei 99° erweicht. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als rhombische Täfelchen, die bald durch Einschnürungen der Kanten in sternförmig ausgezackte Gebilde übergehen. Die Analyse ergab folgende Werthe für die bei 70° getrocknete Substanz:

0.3018 g Sbst.: 0.8584 g CO_2, 0.1798 g H_2O.

$C_{20}H_{20}O_3$. Ber. C 77.92, H 6.49.
Gef. » 77.57, » 6.62.

Das abgespaltene Amin wurde in der oben beschriebenen Weise auf sein Goldsalz verarbeitet und durch Schmelzpunkt wie Krystallform als salzsaures Trimethylamingoldchlorid identificirt.

0.1922 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.0952 g Au.

$(CH_3)_3N . HCl . AuCl_3$. Ber. Au 49.37. Gef. Au 49.58.

Prothebenol aus Thebenol.

1 g einmal aus Eisessig krystallisirtes Thebenol wurde in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit der einem Atom äquivalenten Menge Natrium (0.086 g) in 10 ccm absolutem Alkohol und einigen Cubikcentimetern Propyljodid (Sdp. 102°) versetzt und etwa ½ Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verjagen des Alkohols schied sich beim Erkalten und Reiben ein graubraunes Product krystallinisch aus. Auf Thon gebracht und zweimal aus Eisessig umkrystallisirt, schmolz dasselbe bei 103—105° (bei 97° weich werdend) und zeigte unter dem Mikroskop dieselben rhombischen, sternförmigen Krystallgebilde wie das Spaltproduct, sodass dieselben als identisch zu betrachten sind.

Auffallend ist das Zusammenfallen der Schmelzpunkte für das Aethebenol und Prothebenol, die beide bei 103—105° schmelzen.

Einwirkung propylalkoholischer Salzsäure auf Thebeninchlorhydrat.

1 g Thebeninchlorhydrat wurde mit 2 ccm Propylalkohol und 4 ccm salzsäuregesättigtem Propylalkohol im Einschmelzrohr 2—3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohres wurde von dem am Boden sitzenden, anscheinend unangegriffenen Rückstand abgegossen. Aus der Lösung schied sich beim allmählichen Verdunsten und beim Reiben ein krystallinisches Product ab, das auf Thon gebracht und aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt (220—221°) und die Krystallgestalt (sechsseitige Blättchen) des Prothebeninchlorhydrats zeigte. Zur weiteren Identification wurde das Chlorhydrat mit wässriger Jodkaliumlösung in das Jodhydrat umgesetzt. Dasselbe, aus wässrigem Alkohol krystallisirt, zeigte unter dem Mikroskop dieselben rhombischen Blättchen und Säulchen, wie das Prothebeninjodhydrat und schmolz genau wie dieses (bei 100° getrocknet) bei 212—213°. Zum Unterschiede von dem in verdünnter Natronlauge glatt löslichen Thebeninchlorhydrat wird aus der wässrigen Lösung des erhaltenen Chlor- und Jod-Hydrats mit Natronlauge die Base gefällt.

Der ungelöst gebliebene Rückstand zeigte den Schmelzpunkt des Thebeninchlorhydrats 230—235° (bei 100° getrocknet).

II. Morphothebaïn und seine Derivate.

Morphothebaïnchlorhydrat,

$$C_{18}H_{19}NO_3 . HCl = \begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix}\!\!>C_{16}H_{12}ON(CH_3) . HCl.$$

10 g Thebaïn wurden nach Howard's Vorschrift mit 50 g reiner, concentrirter Salzsäure (1.19) im zugeschmolzenen Rohr ½—1 Stunde im Wasserbade erhitzt. Die beim Erkalten aus der dunkelbraun ge-

färbten Flüssigkeit im Rohr sich ausscheidende Krystallmasse wurde abgesaugt, mit concentrirter Salzsäure nachgewaschen und auf Thon gebracht. Das so gewonnene, von Howard als saures Chlorhydrat angesprochene, aus fast farblosen Nädelchen bestehende Product wurde alsdann auf dem Wasserbade mit Alkohol unter Rückfluss erwärmt, wobei es in Lösung geht, um sofort als neutrales Chlorid sich wieder auszuscheiden. Aus Wasser umkrystallisirt, erscheinen die Krystalle unter dem Mikroskop als in dicken Bündeln zusammenlagernde Nadeln. Schmp. 256—260°.

Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel, mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt, ergab:

0.1705 g Sbst.: 0.1210 g AgJ.

$C_{18}H_{19}NO_3 . HCl$. Ber. 1 CH_3O 9.29. Gef. 1 CH_3O 9.36.

Auf eine Kohlenwasserstoffbestimmung wurde verzichtet, weil die Differenzen für die beiden Formeln beim Jodhydrat grösser sind.

Morphothebaïnjodhydrat,

$$C_{18}H_{19}NO_3 . HJ = \begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix} > C_{16}H_{12}ON(CH_3) . HJ.$$

Das Jodhydrat wurde aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats mit wässriger Jodkaliumlösung gefällt, auf Thon gebracht und aus Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisirt. Unter dem Mikroskop: In concentrischen Büscheln angeordnete Nädelchen, die bei 243—244° schmelzen, nachdem sie bei 237° begonnen, weich zu werden.

Die Analyse des bei 107° getrockneten Productes ergab folgende Werthe:

0.1920 g Sbst.: 0.3572 g CO_2, 0.0873 g H_2O.
0.2271 g Sbst.: 0.4256 g CO_2, 0.1035 g H_2O.
0.2885 g Sbst.: 0.5396 g CO_2, 0.1215 g H_2O.
0.2964 g Sbst.: 0.1668 g AgJ (Zeisel).

$C_{18}H_{19}NO_3 . HJ$. Ber. C 50.82, H 4.71, 1 CH_3O 7.29.
Gef. » 50.73, 51.11, 51.01, » 5.05, 5.06, 4.68, » 7.43.
$C_{17}H_{17}NO_3 . HJ$ (Howard). Ber. C 49.63, H 4.33.

Morphothebaïnbromhydrat,

$$C_{18}H_{19}NO_3 . HBr = \begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix} > C_{16}H_{12}ON(CH_3) . HBr.$$

5 g Thebaïn wurden nach Howard's Vorschrift mit 15 ccm Bromwasserstoffsäure (1.49) im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Das durch Kochen mit Alkohol erhaltene neutrale Bromid wurde aus Wasser umkrystallisirt, aus dem es in schönen, fast weissen Nädelchen herauskam, die getrocknet bei 270—275° schmolzen.

Die Analyse des erst bei 100°, dann bei 140° getrockneten Productes ergab:

0.2862 g Sbst.: 0.6013 g CO_2, 0.1413 g H_2O.

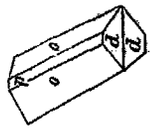
0.2110 g Sbst.: 0.1446 g AgJ (Zeisel).

$C_{18}H_{19}NO_3 . HBr$. Ber. C 57.14, H 5.29, 1 CH_3O 8.20.
Gef. » 57.29, » 5.48, » 9.03.

$C_{17}H_{17}NO_3 . HBr$ (Howard). Ber. C 56.4, H 4.94.

Morphothebaïn, $C_{18}H_{19}NO = \begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix} > C_{16}H_{12}ON . CH_3$.

Den Angaben von Roser und Howard über diese Verbindung haben wir wenig hinzuzufügen. Sie wurde aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats rein weiss und amorph durch Soda gefällt, abgesaugt und auf Thon gebracht. Aus Methylalkohol krystallisirte dieselbe in millimeterlangen, wunderschön ausgebildeten, etwas bläulich gefärbten Krystallen des rhombischen Systems, die sich auffassen lassen als ein aus dem Makrodoma d und dem Brachydoma o gebildetes Oblongoktaëder, dessen Kanten o/o durch das basische Pinakoïd p abgestumpft sind.



In Methylalkohol und Benzol ist die Base schwer löslich, leichter in Xylol und namentlich in Nitrobenzol, aus denen allen sie weiss und krystallisirt wieder herauskommt. In überschüssiger Natronlauge ist die Base leicht löslich und kann aus dieser Lösung mit verdünnten Mineralsäuren und Ammoniumsalzen gefällt werden. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie keine Farbreaction. Der Schmelzpunkt der umkrystallisirten Base liegt bei 192—193° (nach Howard bei 191°).

Triacetylmorphothebaïn, $C_{24}H_{25}NO_6$.

2 g des Chlorhydrats wurden mit geschmolzenem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid 2 Stunden unter Rückfluss auf dem Sandbade erhitzt. Das Reactionsproduct wurde einige Male mit Alkohol eingedampft, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu verjagen. Beim Versetzen mit Wasser fiel alsdann die unlösliche Acetylverbindung aus. Dieselbe wurde nach dem Abgiessen der Mutterlauge auf Thon gebracht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz wurde bei 193—194° gefunden, während Howard für sein Monacetylderivat 183° angiebt.

Die Analyse der bei 107° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

0.2054 g Sbst.: 0.5120 g CO_2, 0.1109 g H_2O.
0.1477 g Sbst. (100°): 0.3682 g CO_2, 0.0801 g H_2O.
0.3200 g Sbst.: 9.2 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{24}H_{25}NO_6$. Ber. C 68.08, H 5.91, N 3.31.
Gef. » 67.97, 67.98. » 5.99, 6.03. » 3.29.

$C_{17}H_{16}NO_3(C_2H_3O)$ (Howard). Ber. C 70.01, H 5.7.

In mässig verdünnter Salzsäure ist die Acetylverbindung erst nach längerem Kochen löslich. Beim Erkalten der Lösung beginnt eine ölige Ausscheidung, die bald und namentlich beim Reiben fest und krystallinisch wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt das Product bei 165° unter Zersetzung (bei 150° beginnt Sinterung), ist also kein Morphothebaïn-Chlorhydrat. Das Product, das in Folge seines Chlorgehaltes als ein Chlorhydrat anzusprechen ist, ist im Gegensatz zu dem Acetylkörper in Natronlauge leicht löslich. Beim Kochen der Acetylverbindung mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen Alkohol konnte die Abspaltung von Essigsäure an dem auftretenden Estergeruche deutlich beobachtet werden. Das Product wurde nicht näher untersucht.

Morphothebaïnjodmethylat,

$$C_{19}H_{22}NO_3J = \begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!\!>C_{16}H_{12}ON\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\J\end{matrix}.$$

5 g der freien amorphen Base wurden nach der Vorschrift von Howard und Roser in Methylalkohol gelöst und ca. eine Stunde mit überschüssigem Jodmethyl unter Rückfluss auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schied sich das Jodmethylat in schön ausgebildeten, quadratischen Täfelchen ab, die mehrmals aus concentrirter Essigsäure umkrystallisirt wurden. Schmp. 221—222°. Die Analyse gab folgende Zahlen für die bei 107° getrocknete Substanz:

0.2624 g Sbst.: 0.5009 g CO_2, 0.1215 g H_2O.
0.2426 g Sbst.: 0.4638 g CO_2, 0.1131 g H_2O.
0.2218 g Sbst.: 0.4272 g CO_2, 0.1047 g H_2O.
0.1998 g Sbst.: 0.3847 g CO_2, 0.0945 g H_2O.
0.3850 g Sbst.: 0.1795 g AgJ (Zeisel).
0.3985 g Sbst.: 0.2352 g (OCH_3), 0.3889 g (NCH_3).

$C_{19}H_{22}NO_3.J$. Ber. C 51.94, H 5.01, 2 NCH_3 6.83, 1 OCH_3 7.06.
Gef. C 52.06, 52.14, 52.52, 52.51.
H 5.14, 5.18, 5.24, 5.24.
2 NCH_3 6.22.
1 OCH_3 7.07, 7.78.

Die Bestimmung der Stickstoff-Methyle hat Hr. Prof. Dr. Herzig nach der von ihm in Gemeinschaft mit Meyer angegebenen eleganten Methode gütigst ausgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

Das Jodmethylat löst sich in verdünntem Alkali leicht auf; diese Lösung entwickelt beim Erwärmen kein Amin; ebenso wenig wurde eine Aminabspaltung beim Kochen der Verbindung mit concentrirtem Alkali beobachtet. Erst beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd trat Aminentwickelung auf.

2 g des Jodmethylats wurden auf diese Weise verarbeitet. Das aus der salzsauren Lösung der überdestillirten basischen Dämpfe gefällte Goldsalz war kein einheitliches Product. Durch wiederholtes Umkrystallisiren konnte daraus Trimethylamingoldchlorid isolirt werden, welches durch Zersetzungspunkt und Krystallform identificirt wurde. Aus der Mutterlauge wurde noch ein bei 185° schmelzendes, in derben Tafeln krystallisirendes Goldsalz abgeschieden, in welchem vielleicht Dimethylaminaurat vorlag.

III. Dihydrothebaïn und seine Derivate.

Dihydrothebaïn, $C_{19}H_{23}NO_3 = \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{16}H_{11}ON \,.\, CH_3$.

Als endgültige Darstellungsmethode des Dihydrothebaïns ergab sich folgendes Verfahren: je 20 g Thebaïn wurden in einem 1—2 L fassenden Kolben in 300 ccm Alkohol gelöst. Der Kolben wurde, mit einem langen Rückflusskühler versehen, in ein Oelbad gebracht, dessen Temperatur auf 110—130° erhalten wurde und alsdann in die stark siedende Lösung im Verlauf von 3—4 Stunden ca. 70 g Natrium in dünnen Scheibchen eingetragen. Begann die Wasserstoffentwickelung träger zu werden, so wurde Alkohol nachgegeben, sodass bis zur Beendigung der Reduction die gesammte Alkoholmenge ungefähr 1 L betrug. In die so erhaltene Lösung wurde unter Zugabe von wenig Wasser etwa eine Stunde ein kräftiger Kohlensäurestrom eingeleitet. Der ausgeschiedene Brei konnte ohne Schwierigkeit durch einen Leinwandbeutel colirt werden. Die letzten, noch anhaftenden Laugen wurden mit der Filterpresse abgepresst. Das Filtrat, nochmals durch ein Faltenfilter gegeben, stellt eine klare, durch Luftoxydation sich oft roth färbende Flüssigkeit dar, die nun im Vacuum bis auf 50 ccm eingedampft wurde. Nachdem der letzte Alkohol auf dem Wasserbade verjagt war, hinterblieb eine dick-zähe, schmierige, braune Masse, die mit Wasser zerdrückt und über Nacht stehen gelassen, zu festen Klumpen erstarrte. Mehrmals mit wenig Wasser fein zerrieben, lieferten dieselben einen schwach gelblich gefärbten Brei, der auf Thon gebracht wurde. Die so gewonnene Substanz wurde in ganz wenig Benzol, in welchem sie sich ebenso wie in Alkohol, Chloroform und Aceton leicht löst, in Lösung gebracht und diese bis zur gerade beginnenden Trübung mit Ligroïn versetzt. Alsbald begann die Ausscheidung von dicken, nierenförmigen Krystallaggregaten, die aus lauter concentrisch angeordneten Nädelchen bestehen und unter

dem Mikroskop als quadratische Prismen erscheinen. In derselben Weise nochmals aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt, zeigte die getrocknete Substanz den Schmp. 154°, nachdem sie bei 150° zu erweichen angefangen. Auch aus Essigester lässt sich dieselbe umkrystallisiren.

Die Analyse ergab für die bei 90—100° getrocknete Substanz folgende Werthe:

I. 0.2892 g Sbst.: 0.7754 g CO_2, 0.1948 g H_2O.
II. 0.1995 g Sbst.: 0.5322 g CO_2, 0.1352 g H_2O.
III. 0.2206 g Sbst.: 0.5912 g CO_2, 0.1512 g H_2O.
IV. 0.1620 g Sbst.: 0.4340 g CO_2, 0.1171 g H_2O.
V. 0.4088 g Sbst.: 15.8 ccm N (19°, 756 mm).
VI. 0.2277 g Sbst.: 0.3412 g AgJ (Zeisel).

$C_{19}H_{23}NO_3$. Ber. C 72.84, H 7.35, N 4.47, 2 CH_3O 19.81.
Gef. » 72.84, 73.12, 72.75, 73.09, 73.06.
H 7.35, 7.48, 7.53, 7.61, 8.03, N 4.47, 4.42.
2 CH_3O 19.81, 19.77.

Gegen Alkali ist die Reductionsbase äusserst beständig. Sie wurde mit 30-procentiger Kalilauge eingekocht, bis geschmolzenes Alkali vorhanden war. Dabei verwandelte sich dieselbe in eine halbfeste, ölige Masse, welche plötzlich während des Kochens erstarrte. Die feste Masse wurde mechanisch vom Alkali getrennt und auf Thon gepresst; sie schmolz bei 265°. Mit etwas Wasser und Ammoniumchlorid erwärmt, lieferte diese Substanz wieder die bei 150—154° schmelzende Base. Vielleicht ist der bei 265° schmelzende Körper das Kaliumsalz einer durch Aufspaltung aus dem Dihydrothebaïn entstandenen Verbindung.

Die Dihydrobase ist in Alkali etwas löslich. Reibt man sie mit verdünntem Alkali zusammen und filtrirt vom ungelösten Rückstand ab, so giebt das Filtrat mit Ammoniumchlorid eine Fällung. Der Schmelzpunkt der auf Thon getrockneten Substanz ist der der unveränderten Base, 150—154°.

Dihydrothebaïnjodmethylat,

$$C_{20}H_{26}NO_3J = \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{16}H_{14}ON - \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ J \end{matrix}.$$

10 g der zweimal umkrystallisirten Dihydrobase wurden in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl versetzt. Das Gemisch erwärmt sich von selbst und beim Erkalten scheiden sich alsbald wunderschöne, vierseitige Prismen aus. Beim Reiben erstarrt die Lösung zu einem dicken Krystallbrei, der sofort mit wenig Alkohol digerirt, abgesaugt und auf Thon gebracht wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist der Schmelzpunkt des Jodmethylats 155—160°; die erhaltenen Nadeln

erscheinen unter dem Mikroskop als vierseitige Prismen. Die aus Wasser sich ausscheidenden Krystalle, mit blossem Auge gesehen strahlig angeordnete Nädelchen, geben sich unter dem Mikroskop als parallel gerieifte, balkenartige Krystallgebilde zu erkennen, ohne bestimmte Form. Der Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisirten Verbindung liegt bei 75—80°. Die Substanz enthält 3 Moleküle Krystallwasser, welche durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure entfernt werden können, wobei der Schmelzpunkt auf 150—160° ansteigt.

Wird die krystallwasserhaltige Substanz aus Alkohol krystallisirt, so geht sie wieder in das Jodmethylat vom Schmp. 155—160° über, das ein Molekül Krystallalkohol enthält. Durch blosses Trocknen konnte derselbe nicht entfernt werden, da sich dabei die Substanz zersetzte. Wohl aber konnte er durch die bei der Elementaranalyse sich ergebenden Differenzen und eine Methoxylbestimmung nachgewiesen werden. Die letztere ergab für die nur 2 Methoxyle enthaltende Substanz Zahlen, die auf den Austritt dreier Alkyloxyle stimmen. Ebenso konnte festgelegt werden, dass das aus Methylalkohol krystallisirte Jodmethylat, das fast ebenso wie das aus Aethylalkohol krystallisirte schmilzt (154°), ein Molekül Methylalkohol enthält. Das Jodmethylat geht auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Natronlauge zu der in Wasser suspendirten Substanz sofort in Lösung, während Dihydrothebaïn in Alkali nur wenig löslich ist. Aus der Lösung fällt Ammoniumchlorid das Jodmethylat wieder gut krystallinisch aus. Durch gelindes Erwärmen wird die alkalische Lösung nicht zersetzt.

Krystallwasserbestimmung.

0.4276 g	Sbst.	verloren	bei	24	Stunden	Stehen	im	Vacuum	0.0420 g H_2O.
0.7831 g	»	»	»	38	»	»	»	»	0.0800 g »
0.4666 g	»	»	»	24	»	»	»	»	0.0469 g »
0.3605 g	»	»	»	21	»	»	»	»	0.0353 g »
0.5186 g	»	»	»	25	»	»	»	»	0.0530 g »

$C_{19}H_{33}NO_3 . CH_3J . 3 H_2O$. Ber. $3 H_2O$ 10.61.
Gef. » 9.82, 10.22, 10.05, 9.79, 10.22.

Kohlenwasserstoffbestimmungen.

a) Sbst. kryst. aus Wasser, bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2615 g Sbst.: 0.5047 g CO_2, 0.1405 g H_2O.
0.2500 g Sbst.: 0.4866 g CO_2, 0.1340 g H_2O.
0.2617 g Sbst.: 0.5061 g CO_2, 0.1383 g H_2O.
0.2943 g Sbst.: 0.2940 g AgJ (Zeisel).

b) Sbst. kryst. aus Aethylalkohol (10 Min. bei 90° getrocknet).

0.2222 g Sbst.: 0.4296 g CO_2, 0.1314 g H_2O.
0.2402 g Sbst.: 0.4602 g CO_2, 0.1405 g H_2O.
0.3069 g Sbst.: 0.4100 g AgJ (Zeisel).

c) Stat. kryst. aus Methylalkohol (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet).

0.1625 g Sbst.: 0.3103 g CO_2, 0.0944 g H_2O.

a) $C_{19}H_{23}NO_3 . CH_3J$. Ber. C 52.75, H 5.71, 2 CH_3O 18.63.
Gef. » 52.63, 53.08, 52.74, » 5.97, 5.95, 5.87.
2 CH_3O 13.21.

b) $C_{19}H_{23}NO_3 . CH_3J + C_2H_6O$. Ber. C 52.69, H 6.39, 3 CH_3O 18.56.
Gef. » 52.73, 52.25, » 6.57, 6.49.
3 CH_3O 17.62.

c) $C_{19}H_{23}NO_3 . CH_3J + CH_4O$. Ber. C 51.74, H 6.16.
Gef. » 52.08, » 6.45.

Isodihydrothebaïn-Jodhydrat,

$$C_{19}H_{23}NO_3 . HJ = \begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix} > C_{16}H_{13}ON < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} . HJ.$$

Ca. 1 g des Jodmethylats vom Schmp. 155—160° wurde in 3—4 ccm Wasser gelöst, mit 3 ccm wässriger, schwefliger Säure versetzt, einige Minuten aufgekocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden war und dann auf einem Uhrglase vorsichtig eingedampft. Die Lösung, die ziemlich stark sauer reagirt, wurde dann tropfenweise mit Ammoniak versetzt. Noch ehe Neutralisation eintrat, begann beim Reiben die Ausscheidung schöner, weisser Nädelchen. Auf Thon gebracht und nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmolz die Substanz bei 230—235°. Die Verbindung ist ein Jodhydrat; aus der wässrigen Lösung fiel beim Zusatz von Ammoniak eine Base aus, die sofort krystallinisch wurde und bei 137—138° schmolz. Die Ausbeute aus je einem Gramm des Jodmethylats betrug 0.4—0.5 g des Jodhydrates.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Präparates ergab folgende Werthe:

0.1627 g Sbst.: 0.3088 g CO_2, 0.0861 g H_2O.
0.3581 g Sbst.: 0.1852 g AgJ.

$C_{19}H_{23}NO_3 . HJ$. Ber. C 51.70, H 5.44, 1 CH_3O 7.03.
Gef. » 51.76, » 5.87, » 6.82.

Aus der wässrigen Lösung des so gewonnenen Jodhydrates wurde durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak oder Soda, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist, weil sonst unter Zersetzung und Blaufärbung leicht Verharzung eintritt, die Base krystallinisch gefällt. Aus Ligroïn-Benzol umkrystallisirt, schmolz dieselbe bei 138°.

2 g dieser Isobase wurden mit Jodmethyl versetzt, wobei unter Erwärmung die Addition stattfindet, das überschüssige Jodmethyl wurde durch gelindes Erhitzen verjagt und der erhaltene feste Rückstand in Alkohol gelöst. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden auf

Thon gebracht und nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Schmp. 210—215°. Aus der wässrigen Lösung konnte mit Ammoniak keine Base mehr gefällt werden.

2 g dieses neuen Jodmethylats wurden mit 20 ccm. 25-procentiger Kalilauge 10 Minuten im Kölbchen gekocht, dann nochmals 20 ccm 25-procentiger Kalilauge zugegeben und bis zur Kalischmelze eingekocht. Das in einer mit verdünnter Salzsäure beschickten Volhard'schen Vorlage aufgefangene Amin wurde auf das Goldsalz verarbeitet. Aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet, schmolz dasselbe bei 253—254° und zeigte unter dem Mikroskop die bekannten farnkrautartigen Krystallgebilde des Trimethylaminogoldsalzes. Das stickstoffreie Spaltproduct konnte nicht gefasst werden.

Isocodeïn, $C_{18}H_{21}NO_3 = \begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix} > C_{17}H_{17}NO$. (?)

Ca. 1 g reinstes Dihydrothebaïn (154°) wurde in Wasser suspendirt, durch Zutropfen von kalter, verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und diese durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung wieder gefällt. Die zuerst ausfallenden Antheile wurden, so lange sie sich noch zu einer zähen, klumpigen, graugefärbten Masse zusammenballten, abfiltrirt. Aus dem Filtrat wurden noch zwei Fractionen abgeschieden unter der Vorsicht, dass immer noch etwas unzersetztes Chlorhydrat in der Lösung verblieb. Diese beiden Fractionen wurden auf Thon gegeben. Es gelang so, eine weisse, amorphe Base zu erhalten, die gegen 55—60° zu sintern anfing, zwischen 70 und 80° zu einer zähen, durchscheinenden Masse schmolz und zum Unterschiede von dem schwerlöslichen Dihydrothebaïn in Alkali sehr leicht löslich war. Beim Kochen mit Ligroïn schmolz die Substanz zusammen. Die darüber befindliche Lösung hinterliess beim Verdunsten eine schneeweisse, pulverige, amorphe Masse, die zwischen 70 und 80° schmolz. Mehrere mit dem so gereinigten Präparate ausgeführte Methoxylbestimmungen schienen für die Abspaltung einer Methoxylgruppe zu sprechen, gaben jedoch keine übereinstimmenden Resultate. (Für eine CH_3O-Gruppe berechnet 10.4 pCt.; gefunden 11.13 pCt.) Auch eine mit demselben Präparat ausgeführte Elementaranalyse gab darauf stimmende Werthe (berechnet für $C_{18}H_{21}NO_3$ 72.24 pCt. C und 7.02 pCt. H; gefunden 71.92 pCt. C, 7.37 pCt. H.)

26. Carl Bülow: Beitrag zur Kenntniss des [b.-Anilin-azo]-acetessigesters (Acetylglyoxylsäureester-α-phenylhydrazons, Benzolazoacetessigesters) und seiner Derivate.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eing. am 17. Januar 1899; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Während es in einzelnen Fällen mit Sicherheit bewiesen werden konnte, dass bei der Einwirkung von Diazokörpern auf solche aliphatische Verbindungen, deren CH_2-Gruppe zwischen zwei ausgesprochen sauren Gruppen steht, durch Atomverschiebung Hydrazone gebildet werden[1]), liess sich andererseits unzweifelhaft ermitteln, dass nicht immer bei dieser Reaction eine derartige Umlagerung stattfindet, sondern dass unter Umständen auch wirkliche fettaromatische Azoverbindungen entstehen[2]).

Zu denjenigen Combinationen, deren Molekularstructur bis jetzt noch nicht einwandfrei erkannt worden ist, gehören die des Acetessigesters. Victor Meyer und Züblin[3]) gaben dem durch Kuppelung von Diazobenzol mit ihm erzeugten »Benzolazoacetessigester« die Azoformel, welche der Erstere später[4]) auf Grund seiner Meinung, dass die Verbindung von Natronlauge nicht aufgenommen würde, verwarf, da »die Unlöslichkeit des entstehenden Körpers in Alkalien keinen Zweifel darüber lässt, dass die Verbindung kein Azokörper, sondern ein Phenylhydrazon von der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 . CO . C . COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad \overset{\|}{N} . NH . C_6H_5 \end{array}$$

ist, nach welcher es selbstverständlich erscheint, dass sie nicht im Stande ist, mit Metallen Salze zu bilden«.

Und dieser Anschauung blieb Meyer selbst dann noch treu, als er sich davon überzeugt hatte, dass sich jenes Combinationsproduct, genügend fein vertheilt, leicht in verdünnten Aetzlaugen löst und sich aus diesen Lösungen durch Säuren wieder unverändert abscheiden lässt[5]). Er folgert nun, der veränderten Sachlage entsprechend, »dass auch Hydrazone, wenn nur in ihnen die Gruppe $C_6H_5 . NH . N = C$ mit genügend negativen Radicalen in Verbindung stehe, saure Eigenschaften besitzen können«. Dieser Betrachtungsweise haben sich andere Forscher, wie Bamberger und Japp und Klingemann angeschlossen, während wieder Claisen und Beyer[6]) auf die alte Azo-

[1]) Diese Berichte 31, 1972; Ann. d. Chem. 247, 190 u. s. w.
[2]) Diese Berichte 25, 749. [3]) Diese Berichte 11, 1418.
[4]) Diese Berichte 21, 12. [5]) Diese Berichte 21, 2121.
[6]) Diese Berichte 21, 1697.

formel zurückgreifen. Speciell für die Acetessigestercombinationen sind definitive Beweise für die zuerst angenommene Hydrazonformel noch nicht erbracht worden.

Bei Gelegenheit der Untersuchung über die Einwirkung von Isodiazoverbindungen auf β-Diketone und verwandte Körper habe ich Beobachtungen gemacht, die für die Constitutionsfrage des »Benzolazoacetessigesters«, und als Beitrag zur Kenntniss dieses Körpers und seiner Derivate von einigem Interesse sein dürften.

Am einfachsten stellt man den Ester nach der Kjellin'schen Methode dar[1]), indem man die wässrige Lösung des Benzoldiazoniumsalzes zur alkoholischen des Acetessigesters hinzufügt und das Gemisch dann mit genügend Natriumacetat versetzt. Er lässt sich indessen auch gewinnen, wenn man das mit aromatischen Componenten, wie bekannt, nicht kuppelnde Isodiazobenzolnatrium in schwach alkalisch reagirender, wässriger Lösung mit Acetessigester zusammenlegt. Das so erhaltene Combinationsproduct ist, wie vorauszusehen, vollkommen identisch mit dem Kjellin'schen. Destillirt man beide mit Wasserdampf über, eine Methode, die zur Reinigung dieses Körpers noch nicht angewandt wurde, und krystallisirt den flüchtigen Theil aus Alkohol um, so bekommt man breite, derbe, schwefelgelbe Nadeln, die bei 73—74° schmelzen. Sie lösen sich in reiner, concentrirter Schwefelsäure gelb; Zusatz eines Oxydationsmittels ändert die Farbe nicht wesentlich.

0.1585 g Sbst.: 17.2 ccm N (746 mm, 19°).

$C_{12}H_{14}N_2O_3$. Ber. N 11.96. Gef. N 12.14.

»Benzolazoacetessigester« löst sich, namentlich in feiner Vertheilung, spielend leicht, selbst in eiskalter, 1-procentiger Natronlauge mit intensiv gelber Farbe auf, die besonders in Erscheinung tritt, wenn man eine verdünnt alkoholische Lösung, welche nur schwach gefärbt erscheint, mit Alkali versetzt. Durch Einleiten von genügend Kohlensäure verblasst das Gelb stark, und nach und nach scheidet sich dann wieder der unveränderte Ester als gelbliches Krystallpulver aus. Es liegen also in dieser Beziehung die Verhältnisse ganz ähnlich wie beim [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigester[2]), sodass auch hier, aus demselben Grunde wie dort, das Methinwasserstoffatom als der Träger saurer Eigenschaften anzusehen ist.

Es dürfte demnach die CH-Gruppe aliphatischer Verbindungen, wenn sie zusammenhängt mit dem chromophoren .N:N. und zwei negativen Radicalen, als eine auxochrome Gruppe der Fettreihe anzusehen sein, die in tinctorieller Beziehung den auxochromen NH_2 und OH der aromatischen Componenten an die Seite zu setzen ist.

[1]) Diese Berichte 30, 1965. [2]) Diese Berichte 31.

Dass nach dieser Richtung hin thatsächlich die weitgehendsten Analogien zwischen den gewöhnlichen aromatischen Azofarbstoffen und den fettaromatischen Azoverbindungen vorhanden sind, beweist auch der von mir und U. von Reden beschriebene: Acetessigester-[azo-3.9-Diamidodiphenyl-2.8-dicarbonsäure-azo]-Acetessigester [1]); denn er besitzt als Abkömmling eines *p*-Diamins der Diphenylreihe substantive Eigenschaften, d. h. er färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade waschecht (gelb) an und ist demnach den bekannten (aa)Disazofarbstoffen, speciell den α.OH(aa)α.OH Combinationen, wie z. B. dem α.Phenol.OH [azo-*o*-Diamidodiphensäure-azo] α.Phenol.OH unbedingt an die Seite zu stellen, von welchem er sich vortheilhaft durch seine grössere Säurebeständigkeit, nachtheilig durch geringere Färbeintensität unterscheidet.

In die Reihe der sauren Wollfarbstoffe gehören dahingegen alle jene Acetessigestercombinationen und ihre Derivate, die entstanden sind durch Zusammenlegung mit aromatischen Diazosulfosäuren in essigsaurer Lösung, Beweise genug für die Allgemeingültigkeit des obigen Satzes. Dass die Methingruppe den fettaromatischen Azoverbindungen keine besonders grosse Farbstärke verleiht, kann nicht auffallen, da sie in directer Verbindung mit der chromogenen steht. Sie lassen sich, mutatis mutandis, vergleichen mit den farbschwachen Diazoamidokörpern, deren Imidwasserstoff gleichwie der des Methins durch Metall vertretbar ist, und deren auxochrome Gruppe ebenfalls direct an die chromogene gebunden ist.

Indessen deuten nicht nur die genannten färberischen Eigenschaften des Natriumsalzes des »Benzolazoacetessigesters«, und ihre völlige Analogie mit bekannten, echten Azocombinationen, sondern auch die Nichtacetylirbarkeit, das indifferente Verhalten gegen Benzoylchlorid in alkalischer und die Nichtmethylirbarkeit mittels Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung, sowie die Indifferenz des Esters gegen die Einwirkung von Diazomethan auf die Azoformel hin. Diesen Thatsachen schliessen sich weiter unten andere ähnlicher Art an.

Einer kurzen Erörterung bedarf die Frage, ob nicht etwa die Enolformel:

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \,.\, \overset{\cdot\cdot}{C} \,.\, N : N \,.\, C_6H_5 \\ CH_3 \,.\, C \,.\, OH \end{array}$$

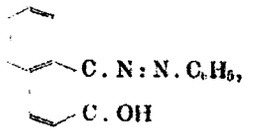
der Ketoformel

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \,.\, CH \,.\, N : N \,.\, C_6H_5 \\ CH_3 \,.\, C : O \end{array}$$

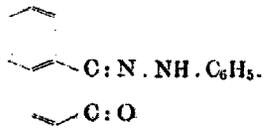
vorzuziehen sei, in welchem Falle die Verbindung als ein Repräsentant der Orthooxyazofarbstoffe anzusehen wäre.

[1]) Diese Berichte 31, 2579.

Nach den Untersuchungen Zincke's[1]) sind aber diese Körper so nicht zu betrachten, sondern aufzufassen als Monohydrazone von β-Chinonen (α-Diketone). Aus Diazobenzol und β-Naphtol sollte beispielsweise entstehen:



es bildet sich aber unter Atomverschiebung und Aufhebung der doppelten Bindung de facto die Combination:



Diesen Verhältnissen entsprechend ist zu folgern, dass demgemäss auch die obige Enolform des »Benzolazoacetessigesters« nicht existenzfähig wäre, sondern sich sofort in die Hydrazonform umlagern würde.

Da nun aber die nicht substituirten Orthooxyazofarbstoffe, ihrer Hydrazonnatur entsprechend, alkaliunlöslich sind, so sollte dann auch dem Azoester diese Eigenschaft zukommen. Das ist aber, wie erwiesen, nicht der Fall, und so dürfte aus diesem naheliegenden Vergleiche unmittelbar zu schliessen sein, dass ihm die Enol- und somit auch die Hydrazon-Formel nicht zukommen können.

Das Kuppelungsproduct von Diazoniumchlorid, bezw. Isodiazobenzolnatrium, mit Acetessigester muss alledem zu Folge als: [b. Anilinazo]-acetessigester bezeichnet werden.

Auf einfachere Weise, als nach dem Verfahren von Meyer und Züblin und fast in quantitativer Ausbeute gelangt man zum [b. anilinazo]-acetessigsauren Natrium, wenn man den Ester in der zwanzigfachen Menge Alkohol löst, zunächst Wasser bis zur stark milchigen Trübung und dann drei Moleküle Aetznatron in wässriger Lösung hinzufügt. Nach 24-stündigem Stehen bei 15—20° hat sich das Natriumsalz in haarfeinen Krystallen abgeschieden, die man aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so einen weissgelben Krystallfilz vom Schmp. 195°.

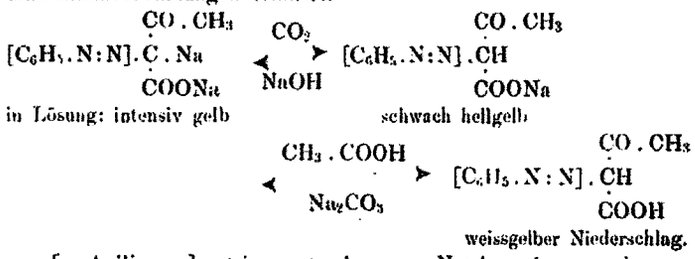
0.0950 g Sbst.: 10.8 cbm (721 mm, 18°).
0.0883 g Sbst.: 10.0 cbm (743 mm, 19°).
0.1140 g Sbst.: 0.0320 g Na_2SO_4, 0.01036 g Na.

$C_{10}H_9N_2O_3Na + 2aq$. Ber. N 10.60, Na 8.65.
Gef. 10.68, 10.44, » 9.03.

[1]) Diese Berichte 17, 3026 etc.

[b. Anilin-azo]-acetessigsaures Natrium ist sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, leicht löslich mit schwach gelblicher Farbe in Wasser; beim langsamen Verdunsten dieser Lösung scheidet es sich in breiten Blättern aus. Fügt man einige Tropfen verdünnte Natronlauge hinzu, so nimmt die Lösung eine intensiv reingelbe Farbe an, ein untrügliches Zeichen, dass noch ein weiteres Natriumatom in das Molekül des Salzes eingetreten ist und zwar an Stelle des Wasserstoffes der auxochromen Gruppe, welche die Löslichkeit des Esters in verdünnten Alkalilaugen bedingt.

Leitet man in die reingelbe Flüssigkeit genügend Kohlensäure, so erhält man unter starker Entfärbung die klare Lösung des [anilin-azo]-acetessigsauren Natriums, das durch Kohlensäure nicht weiter zerlegbar ist. Aus ihr scheidet Essigsäure die in kaltem Wasser sehr schwer, in kohlensaurem Alkali leicht lösliche [b. Anilin-azo]-acetessigsäure ab, ein Verhalten, welches in allen einzelnen Phasen an die Combinationen der Salicylsäure mit unsubstituirten, aromatischen Diazoniumverbindungen erinnert.



[b. Anilin-azo]-natriumacetessigsaures Natrium ist nur in verdünnt-alkalischen Lösungen beständig; denn wenn man die concentrirte des [b. anilin-azo]-acetessigsauren Natriums mit starker Lauge versetzt, so scheidet sich aus der chromgelben Flüssigkeit nicht jenes, sondern dieses in langen, hellgelben Krystallnadeln ab. Auch wenn man sie durch schnelles Erwärmen des Ganzen auf 50—60° wieder in Lösung bringt und dann langsam erkalten lässt, so krystallisirt doch, trotz grossen Alkaliüberschusses, nur, wie die folgende Natriumbestimmung erweist, das normale, oben beschriebene Mononatriumsalz vom Schmp. 195° heraus.

0.1847 g Sbst.: 0.0535 g Na_2SO_4, 0.01618 g Na.
$C_{10}H_9N_2O_3Na + 2aq$: Ber. Na 8.65. Gef. Na 8.77.

[b. Anilin-azo]-acetessigsäurephenylhydrazon (Acetylglyoxylsäureosazon, Di-phenylhydrazin-acetylglyoxylsäure, Benzolazoacetessigsäure-phenylhydrazon).

Japp und Klingemann[1]) erhielten das Hydrazon durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die alkoholische Lösung der

[1]) Ann. d. Chem. 247, 206.

[b. Anilin-azo]-acetessigsäure; Knorr[1]) stellte seine Verbindung dar aus der Rubazonsäure und alle drei betrachten es als ein Osazon. Vielleicht dürfte das Knorr'sche Product als ein solches aufzufassen sein, da es aus dem β-Phenylhydrazon der Acetylglyoxylsäure: $CH_3 . C(:N . NH . C_6H_5) . CO . COOH$, durch Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht; denn es unterscheidet sich von dem Japp und Klingemann'schen nicht nur durch den um 3° höher liegenden Schmelzpunkt, sondern auch durch sein Verhalten gegen Alkali, worin es sich leicht mit gelber Farbe, als echter gelber Farbstoff, lösen soll, während das Japp und Klingemann'sche nicht nur von Soda, sondern selbst von verdünntem Aetznatron fast völlig farblos aufgenommen wird. Erst durch längeres Stehenlassen der alkalischen Lösungen, oder schneller durch Kochen, werden sie schwach gelb gefärbt.

Dass die Lösung der »Di-phenylhydrazin-acetylglyoxylsäure« gelb gefärbt ist, muss von einer Osazoncarbonsäure erwartet werden; leicht erklärlich ist aber auch die fast farblose Lösung des [b. Anilin-azo]-acetessigsäurehydrazons. Die mit dem chromogenen .N:N. in Verbindung stehende Methingruppe erlangt eben nur dann auxochrome Eigenschaften, wenn ihre beiden, noch übrigen Valenzen an elektronegative Reste, wie in der [b. Anilin-azo]-acetessigsäure an Acetyl und Carboxyl, gekettet sind. Geht die erstere durch den Eintritt des zweiwerthigen Hydrazinrestes in das weit positivere Hydrazon über, so schwächt sich dadurch die vorher saure Natur des Methenylwasserstoffes so stark ab, dass es ein die Färbung bedingendes Natrium-Ion nicht mehr aufzunehmen im Stande ist. Diese Charakterveränderung der Verbindung muss naturgemäss auch die benachbarte Carboxylgruppe beeinflussen. Das geschieht; denn während das [b. anilin-azo]-acetessigsaure Natrium durch Kohlensäure nicht zerlegbar ist, scheidet sich aus der alkalischen Lösung das [b. Anilin-azo]-acetessigsäurephenylhydrazon durch Einleiten von überschüssiger Kohlensäure sofort ab. Daraus muss man, unter Berücksichtigung der chromogenen Azogruppe, für die Färbung der wässrigen Lösungen beider einatomiger Natriumsalze ohne Weiteres folgern, dass die elektronegativere Verbindung die stärker gefärbte sein muss, was ja auch mit den wirklichen Verhältnissen vollkommen übereinstimmt.

Noch glatter, als nach der Methode von Japp und Klingemann gewinnt man das [b. Anilin-azo]-acetessigsäurephenylhydrazon, wenn man zur wässrigen Lösung des [b. anilin-azo]-acetessigsauren Natriums die alkoholische Lösung der berechneten Menge Phenylhydrazin hinzugiebt und nun eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Lässt man erkalten, so kann man die freie Hydrazon-

[1]) Ann. d. Chem. 238, 195.

säure nicht nur mit Essigsäure, sondern auch mit verdünnter Mineralsäure, z. B. Salzsäure, ausfällen, ohne dass unter Wasserabspaltung Condensation zum 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon eintritt. Erst wenn man die saure Flüssigkeit längere Zeit erwärmt, oder fünf Minuten lang zum Sieden erhitzt, bildet sich der letztgenannte Körper. Man gewinnt ihn auch durch Einwirkung von Diazobenzol auf eine eisessigsaure Lösung von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon[1]), doch betrachtet Knorr ihn bald[2]) nach seiner Entdeckung nicht mehr als Azokörper, sondern als Hydrazon. Um aber seine Löslichkeit in verdünnter Natronlauge »mit der Hydrazonformel in Einklang zu bringen, ist man gezwungen, anzunehmen, dass unter dem Einfluss des Alkalis das Natriumsalz der Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure entsteht, und dass diese Säure, sobald sie aus dem Salz durch Ansäuern in Freiheit gesetzt wird, sich spontan in ihr inneres Anhydrid, das Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolon (1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon) wieder zurückverwandelt«.

Diese Annahme stimmt mit den Thatsachen nicht überein, denn das aus dem Pyrazolon zu gewinnende Natriumsalz hat durchaus nicht die gleichen, sondern wesentlich andere Eigenschaften, als dasjenige des [α. Anilin-azo]-acetylglyoxylsäure-β-phenylhydrazons. Während man aus der wässrigen Lösung des letzteren unschwer, wie vorstehend nachgewiesen wurde, selbst durch Mineralsäuren die freie Hydrazonsäure vom Schmp. 209° in Freiheit setzen kann, scheidet sich aus der des ersteren schon beim Einleiten von Kohlensäure das Pyrazolon ab, ein Beweis, dass es überhaupt nicht aufgespalten war, da man anderenfalls unzweifelhaft unter diesen Bedingungen, wie erwiesen, jene hätte erhalten müssen. Und mit diesem scharfen Unterschied zwischen den beiden genannten Natriumsalzen fällt denn auch der Hauptgrund Knorr's für seine Auffassung des 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolons als Hydrazon weg, und nach wie vor steht die Azoformel,

$$\begin{array}{l} CH_3 . C = N \\ C_6H_5 . N : N . CH^* \\ \qquad\qquad CO . N . C_6H_5 \end{array} ,$$

im besten Einklange mit der Natronlöslichkeit der Verbindung; es ist eben auch hier das mit einem Stern versehene auxochrome Methinwasserstoffatom des Pyrazolonringes dasjenige, welches der Verbindung den schwach sauren Charakter verleiht.

Zu den seither bekannt gewordenen, directen und indirecten Methoden zur Darstellung des 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-

[1]) Ann. d. Chem. 238, 183. [2]) Diese Berichte 21, 1202.

pyrazolons füge ich eine weitere, auf Spaltung des [α. Anilin-azo]-acetessigesters beruhende hinzu, die sich eng anschliesst an die von mir a. a. O. beschriebene Gewinnung von 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-pyrazolon: Kocht man [α. Anilin-azo]-acetessigester mit einem Gemisch von 10 Theilen concentrirter, alkoholischer Salzsäure und 10 Theilen 50-procentigem Alkohol drei Stunden lang am Rückflusskühler, so scheidet sich beim Erkalten ein Gemenge von rothen und gelben Krystallnadeln aus. Man trennt sie durch 7- bis 8-maliges Auskochen mit 10-procentigem Alkohol, wodurch die gelben allmählich herausgelöst werden. Sie erwiesen sich als [α. Anilin-azo]-acetessigsäure vom Schmp. 161°. Krystallisirt man den rothen Rückstand aus absolutem Alkohol um, so erhält man die bekannten, derben, bei 155° schmelzenden Nadeln des Pyrazolons.

Der Verlauf der Reaction ist, entsprechend anderweitigen Erfahrungen, folgendermaassen zu interpretiren: Ein Theil des [α. Anilin-azo]-acetessigesters spaltet Essigsäure und Alkohol ab unter Bildung des Glyoxylsäurephenylhydrazons, das, wie die meisten Hydrazone, unter dem Einfluss der kochenden Salzsäure in seine Componenten zerfällt:

$$\text{I.}\quad [C_6H_5 . N : N] . \overset{\overset{\displaystyle CO . CH_3}{|}}{CH} . COOH + H_2O = C_6H_5 . NH . N : CH . COOH + COOH . CH_3,$$

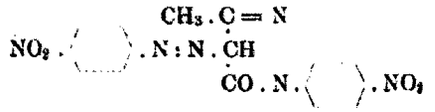
$$\text{II.}\quad C_6H_5 . NH . N : CH . COOH + H_2O = C_6H_5 . NH . NH_2 + HCO . COOH.$$

und das losgetrennte Phenylhydrazin geht dann, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, selbst in stark salzsaurer Lösung mit noch unverseiftem [α. Anilin-azo]-acetessigester unter Abspaltung von Wasser und Alkohol in das Pyrazolon über, während die durch Verseifung entstandene [α. Anilin-azo]-acetessigsäure an dieser Reaction nur in untergeordneter Menge theilnimmt.

Was die Angaben Knorr's über die Zusammensetzung desjenigen Körpers betrifft, der als hellgelb gefärbter Niederschlag entsteht, wenn man die concentrirte, salpetersaure Lösung des 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolons gelinde erwärmt, so bedürfen sie der Correctur. Er soll die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N_5O_3$ besitzen[1]), d. h. ein Mononitroproduct des Pyrazolons sein. Dem ist aber nicht so, sondern es liegt in ihm ein Dinitrokörper vor, und zwar derjenige, in welchem die beiden Nitrogruppen in Parastellung zu dem

[1]) Ann. d. Chem. 238, 184.

schon substituirten Wasserstoffatom der beiden Benzolkerne stehen, dem also die Formel



zukommt; denn er zeigt alle Eigenschaften des von mir aus [b.*p*-Nitranilin-azo]-acetessigester durch Kochen mit verdünnten Säuren erhaltenen 1-*p*-Nitrobenzol-3-methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-pyrazolons und ist also auch identisch mit der Substanz, welche man gewinnen kann, wenn man das 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-pyrazolon vom Schmp. 198° weiter nitrirt.

0.1016 g Sbst.: 0.1960 g CO_2, 0.0330 g H_2O.
0.1590 g Sbst.: 31.8 ccm N (16°, 732 mm).

$C_{16}H_{13}N_5O_3$ (Mononitro-). Ber. C 59.44, H 4.02, N 21.65.
$C_{16}H_{12}N_6O_5$ (Dinitro-). » » 52.18, » 3.26, » 22.83.
Gef. » 52.79, » 3.29, » 22.56.

[b.Anilin-azo]-acetessigsäureamid (Azobenzolacetessigsäureamid).

Vom [b.Anilin-azo]-acetessigester aus gelangten Leuckart und Holzapfel zum Amid vom Schmp. 145° [1]), indem sie gasförmiges Ammoniak in eine alkoholische Lösung des Esters einleiteten. Schneller, einfacher und in vollkommen quantitativer Weise erhält man es, wenn man zwei Gramm des letzteren in 30 ccm Alkohol löst und zur abgekühlten Lösung 50 ccm wässrige Ammoniakflüssigkeit hinzugiebt. Zunächst tritt milchige Ausscheidung ein, die beim Schütteln verschwindet, indem sich eine intensiv braungelb gefärbte, klare Lösung bildet, aus der sich das Säureamid nach wenigen Minuten als gelber Krystallbrei ausscheidet. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 145—145.5°.

I. 0.1494 g Sbst.: 0.3197 g CO_2, 0.0778 g H_2O.
II. 0.1720 g Sbst.: 0.3735 g CO_2, 0.0900 g H_2O.
0.0835 g Sbst.: 15.00 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{10}H_{11}N_3O$. Ber. C 58.54, H 5.37, N 20.48.
I. Gef. » 58.37, » 5.82, » 20.60.
II. » » 58.66, » 5.75.

Nach Leuckart und Holzapfel's Angaben soll das Amid gegen kochendes Phenylhydrazin beständig sein, sich dagegen mit ihm zum 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon umsetzen, wenn man das Gemisch beider im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 130° erhitzt. Erstere Angabe ist nicht richtig, auch so entsteht, unter

[1]) Diese Berichte 22, 1406.

Entweichen von Ammoniak, das Pyrazolon. Die Neigung zur Bildung dieses Körpers ist sogar so gross, dass es schon dann erhalten wird, wenn man eine alkoholische Lösung des Amids, der wenige Tropfen Eisessig zugefügt worden waren, drei Stunden lang am Rückflusskühler mit der berechneten Menge Phenylhydrazin kocht.

Das bei diesen Reactionen als Zwischenproduct auftretende

[b.Anilin-azo]-acetessigsäureamidphenylhydrazon

von der Formel:

$$\begin{array}{c} CH_3 . C : N . NH . C_6H_5 \\ NH_2 . CO . CH . N : N . C_6H_5 \end{array}$$

gewinnt man am vortheilhaftesten, wenn man das Amid mit einem Ueberschuss von reinem Phenylhydrazin so lange auf 110° erhitzt, bis eben Ammoniakentwickelung sich bemerkbar macht. Dann lässt man erkalten, fügt Alkohol zur Schmelze und verdünnt mit etwas Wasser. Das sich abscheidende Hydrazonamid wird so lange aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt, bis es den constanten Schmp. 186—187° zeigt. Beim Kochen mit Eisessig geht es in das Pyrazolon über. Es löst sich in reiner, concentrirter Schwefelsäure mit citronengelber Farbe auf; Oxydationsmittel machen die erwärmte Lösung vorübergehend blaugrün, dann braunroth.

0.0677 g Sbst.: 13.8 ccm N (12°, 736 mm).

$C_{16}H_{17}N_5O$. Ber. N 23.73. Gef. N 23.42.

Ganz ähnlich wie gegen Phenylhydrazin verhält sich das Amid gegen Hydroxylamin, wobei als Endproduct ein Isazoxolonderivat entsteht. In summa: Die mit dem [b.Anilin-azo]-acetessigsäureamid ausführbaren Reactionen stimmen im Allgemeinen überein mit den Erfahrungen, die Knorr und Reuter[1]) bei ihren Untersuchungen über das Acetessigsäureanilid machten.

[b.Anilin-azo]-acetessigsäuremonomethylamid

wird gebildet, wenn man [b.Anilin-azo]-acetessigester in möglichst wenig Alkohol löst und überschüssiges 33-procentiges Methylamin hinzufügt. Erwärmt man kurze Zeit, so krystallisirt das Methylamid in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 150.5°. Kocht man die Mutterlauge nach nochmaligem Zusatz von Methylamin etwa eine viertel Stunde lang am Rückflusskühler, so kommt die neue Verbindung beim Erkalten in glänzenden, grauweissen Nadeln heraus, welche dieselben Eigenschaften zeigen wie jene. Im Uebrigen ist es in seinen Reactionen dem Säureamid äusserst ähnlich. Es löst sich, wie besonders hervorgehoben werden mag, in heisser, 5-procentiger Natronlauge nicht gerade leicht mit gelber Farbe auf, doch ist auch hier

[1]) Diese Berichte 27, 1170.

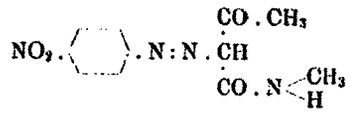
die Acidität des Methinwasserstoffes so wenig ausgesprochen, dass es selbst aus nicht sehr verdünnten, alkalisch-wässrigen Lösungen beim Erkalten unverändert herauskrystallisirt, eine kaum gefärbte Mutterlauge zurücklassend.

[b. Anilin-azo]-acetessigsäuremethylamid wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und von concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe aufgenommen.

0.1361 g Sbst.: 0.2992 g CO_2, 0.0700 g H_2O.

$C_{11}H_{12}N_3O_3$. Ber. C 60.27, H 5.93.
Gef. » 59.95, » 5.71.

Uebergiesst man [b. Anilin-azo]-acetessigsäuremethylamid mit der zehnfachen Menge concentrirter Salpetersäure, so wandelt sich der krystallinische Körper unter schwacher Selbsterwärmung in einen gleichförmigen gelben Brei um. Nach einiger Zeit verdünnt man mit viel Wasser, filtrirt, wäscht den Niederschlag bis zur neutralen Reaction aus und krystallisirt ihn zunächst aus Alkohol, dann aus Eisessig und endlich nochmals aus Alkohol um, wodurch man ein genau bei 190° schmelzendes Product erhält, welches in allen seinen Eigenschaften vollkommen übereinstimmt mit dem früher von mir beschriebenen [b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäuremethylamid. Bei der Nitrirung von [b. Anilin-azo]acetessigsäuremethylamid geht also die Nitrogruppe, abgesehen von tiefergehenden Zersetzungen, in die *p*-Stellung zur Azogruppe; der so erhaltenen Verbindung kommt demnach die Formel



zu.

Während die Darstellung des [b. Anilin-azo]-acetessigsäure-β-phenylhydrazons nirgends Schwierigkeiten bereitet hat, ist es bis dahin, seiner Unbeständigkeit wegen, noch nicht gelungen das

[b. Anilin-azo]-acetessigester-β-phenylhydrazon

herzustellen, da es ein ausserordentlich grosses Bestreben zeigt, unter Alkoholabspaltung in das Pyrazolon überzugehen. Man erhält es indessen mit diesem untermischt, wenn man 5 g [b. Anilin-azo]-acetessigester in 50 ccm Alkohol löst, 2.4 g Phenylhydrazin hinzufügt und das Ganze 34 Stunden in der Kälte stehen lässt. Dann versetzt man sechsmal nach je 12 Stunden mit je 5 ccm Wasser, filtrirt, trocknet bei niederer Temperatur im Exsiccator und trennt nun auf mechanischem Wege so gut wie möglich die rothen Pyrazolonkrystalle (Schmp. 155°) von den gelben des Azohydrazons. Dann werden die letzteren wiederholt bei 20° mit viel 85-procentigem Alkohol aufgenommen und vorsichtig

durch Wasser ausgefällt. Das reine [ν.Anilin-azo]-acetessigester-β-phenylhydrazon von der Formel

$$CH_3 . C : N . NH . C_6 H_5$$
$$COOC_2H_5 . CH . N : N . C_6 H_5$$

bildet orangefarbene Nadeln vom Schmp. 108—109°, die beim längeren Kochen mit organischen Lösungsmitteln, oder schnellstens beim Erhitzen mit Eisessig, 10-procentiger Salzsäure oder alkoholischem Kali in das 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon bezw. dessen Natriumsalz übergehen. Aus der Lösung des letzteren lässt sich, wie bekannt, das freie Pyrazolon vom Schmp. 155° durch Einleiten von Kohlensäure abscheiden.

Am besten krystallisirt man für die Analyse das Azohydrazon nochmals aus siedendem Ligroïn um, oder man nimmt es in Benzol, in welchem es sich sehr leicht löst, auf, und fällt es mit Ligroïn aus.

0.1748 g Sbst.: 0.4242 g CO_2, 0.0926 g H_2O.

$C_{18}H_{20}N_4O_3$. Ber. C 66.66, H 6.17.
Gef. » 66.18, » 5.89.

Nitrirung des [ν.Anilin-azo]-acetessigesters.

2 g [ν.Anilin-azo]-acetessigester werden in 20 ccm reine, concentrirte Salpetersäure eingetragen, die auf 4° abgekühlt worden war. Während sich der Ester langsam auflöst, erhöht sich, trotz Eiskühlung, die Temperatur der Nitrirungsflüssigkeit auf 10°, wobei sich eine ganz geringe Gasentwickelung bemerkbar macht. Sie kann vermieden werden, wenn man den Ester so langsam in die Salpetersäure einträgt, dass das Thermometer nicht über 5° steigt. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung einer gelben, krystallinischen Substanz, die nur langsam an Menge zunimmt. Nach Verlauf von einer viertel Stunde verdünnt man die Salpetersäure vorsichtig durch Einwerfen kleiner Eisstückchen bis auf ein Volumen von 100 ccm, lässt noch eine Stunde lang in der Kälte rühren, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn zunächst mit verdünnter Natriumacetlösung und dann, bis zur neutralen Reaction des Ablaufes, mit Wasser aus. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man einen in feinen Nadeln anschiessenden Körper, der bei 123—124° schmilzt. Er stimmt auch sonst überein mit demjenigen, welchen man erhält, wenn man die normale oder die Iso-Diazoverbindung des *p*-Nitranilins mit Acetessigester in essigsaurer bezw. in alkalischer Lösung combinirt[1]). Dadurch ist bewiesen, dass, in Uebereinstimmung mit vorstehenden ähnlichen Processen, auch bei der Nitrirung des [ν.Anilin-azo]-acetessigesters die Nitrogruppe in Parastellung zur Azogruppe geht.

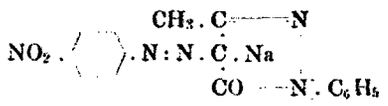
[1]) Diese Berichte 31, 3125.

Dem entsprechend konnte aus diesem Product durch Condensation mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung das a. a. O. von mir beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-pyrazolon vom Schmp. 198° erhalten werden.

0.1450 g Sbst.: 27.4 ccm (734 mm, 15°).

$C_{16}H_{13}N_5O_3$. Ber. N 21.67. Gef. N 21.47.

Für die Frage nach der Constitution des letztgenannten Körpers, über welche nach dem früher Mitgetheilten kaum noch Zweifel herrschen kann, dürfte die Zusammensetzung seiner Natriumverbindung von Interesse sein. Sie entsteht, wenn man einen Theil des Pyrazolons mit 30 Theilen 10-procentiger Natronlauge kocht, bis Lösung erfolgt ist. Verdünnt man nun mit 20 Theilen Wasser, filtrirt und lässt erkalten, so krystallisirt sie in derben, braunblauen Nadeln aus, die schnell filtrirt, mit wenig alkalisch gemachtem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet werden müssen. Das Natrium ist nur äusserst lose gebunden, da es bereits dissociirt, wenn man das Salz in Wasser zu lösen versucht, ein Beweis dafür, dass keine Aufspaltung des Pyrazolonringes stattgefunden hat: denn das auf anderem Wege zu gewinnende Phenylhydrazon der [α-*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure geht selbst dann, wenn es aus seinen Salzen durch stärkere Säuren abgeschieden wird, nicht ohne Weiteres in sein Anhydrid, das Pyrazolon, über. Demnach sitzt also auch hier das Metall mit allergrösster Wahrscheinlichkeit am Methinkohlenstoff des Pyrazolonringes, sodass der Verbindung die Formel



zukommt, eine nothwendige Folge der Azobindung im [α-Anilin-azo]-acetessigester.

1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-pyrazolonnatrium wird von schwach alkalischem Wasser mit dunkelrothbrauner Farbe aufgenommen. Zusatz von Säuren, selbst Kohlensäure, scheidet unter Entfärbung das freie Pyrazolon vom Schmp. 198° aus.

0.2430 g Sbst.: 0.0452 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{12}N_5O_3Na + H_2O$. Ber. Na 6.33. Gef. Na 6.02.

[*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure-β-phenylhydrazon stellt man dar, indem man das leicht rein zu erhaltende [*p*-nitranilin-azo]-natriumacetessigsaure Natrium[1]) in 50-procentigem Alkohol löst, es durch Einleiten von Kohlensäure in das [*p*-nitranilin-azo]-acetessigsaure Natrium verwandelt, nun die äquivalente Menge Phenylhydrazin

[1]) Diese Berichte 31, 3126.

hinzufügt und dann das Ganze einige Zeit zum Sieden erhitzt. Die zunächst hellgelbe Flüssigkeit nimmt schnell die rothorange Farbe des [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure-*β*-phenylhydrazon-Natriums an, aus der man das orangerothe Azohydrazon durch Essigsäurezusatz abscheiden kann. Es ist sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und geht erst durch längeres Erhitzen in sauren Lösungen, am leichtesten beim Kochen mit Eisessig, in das 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-pyrazolon vom Schmp. 199° über. Diese Eigenschaften beweisen auf's Neue, dass von einer Aufspaltung des Pyrazolonringes beim Kochen mit Natronlauge keine Rede sein kann, und dass dessen Alkalilöslichkeit nur durch den sauren Charakter seines Methinwasserstoffes bedingt sein wird.

[*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure-*β*-phenylhydrazon löst sich in reiner, concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, Zusatz von Eisenchlorid macht sie grünlich. Es wird von verdünnter (einprocentiger) Natronlauge mit rothvioletter Farbe aufgenommen. Da durch Einleiten von Kohlensäure die Farbe nach bräunlich-gelb umschlägt, ohne dass Ausfällen der Säure stattfindet, so kann diese verstärkte Acidität der Carboxylgruppe gegenüber dem [Anilin-azo]-acetessigsäure-*β*-phenylhydrazon nur auf Rechnung der Nitrogruppe geschoben werden. Essigsäurezusatz fällt die Säure als orangefarbenes Krystallpulver aus.

0.1305 g Sbst.: 24.6 ccm N (731 mm, 19°).

$C_{16}H_{15}N_5O_4$. Ber. N 20.53. Gef. N 20.82.

27. Eug. Bamberger, H. Büsdorf und B. Szolayski: Ueber die Einwirkung von Chlor- und Brom-Wasserstoff auf Nitrosoalphyle.

[Mitgetheilt von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt aus Nitrosoalphylen, wie unlängst[1]) berichtet wurde, aldolartige Polymerisationsproducte vom Formeltypus $Alph^{I}.N<^{OH}_{Alph^{II}.NO}$, aus Nitrosobenzol z.B. *p*-Nitrosodiphenylhydroxylamin, $C_6H_5.N<^{OH}_{C_6H_4.NO}$. Eine derartige Wirkungsweise ist den Haloïdsäuren nicht eigen. Wir berichten im Folgenden zunächst über diejenige des Chlor- und Bromwasserstoffs auf Nitrosobenzol und *p*-Nitrosotoluol.

[1]) Diese Berichte 31, 1513.

Das erstere wird in ein Gemisch folgender Substanzen umgewandelt:

Durch Chlorwasserstoff in

p-p-Dichlorazoxybenzol	*p*-Chloranilin
2.4.6-Trichloranilin	*p*-Chlorphenylhydroxylamin
2.4-Dichloranilin	Harze, Farbstoffe

Durch Bromwasserstoff in

p-p-Dibromazoxybenzol	*p*-Bromanilin
2.4.6-Tribromanilin	*p*-Bromphenylhydroxylamin
2.4-Dibromanilin	Harze, Farbstoffe, Kresole.

Um einen Einblick in das Wesen der Reaction zu erhalten, haben wir nicht nur den Haupt- und End-Producten, sondern vor Allem auch den Nebenvorgängen und Zwischenphasen unsere Aufmerksamkeit zugewendet; vor einem Uebersehen suchten wir uns dadurch zu schützen, dass wir die nämliche Umsetzung unter verschiedenartigen äusseren Bedingungen studirten — in benzolischer, alkoholischer, chloroformischer Lösung, in wässriger, »concentrirter«, und in bei 0° gesättigter Säure, denn es zeigte sich bald, dass Reactionen, welche bei Verwendung des einen Solvens die untergeordnete Rolle accessorischer Nebenerscheinungen spielten, in einem anderen Lösungsmittel zu scharf hervortretenden Hauptprocessen wurden. Demselben Zweck eines tieferen Verständnisses für die Aufeinanderfolge der einzelnen Phasen diente ferner eine parallel laufende Untersuchung über die Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf *p*-Chlor- und *p*-Brom-Phenylhydroxylamin, deren Nothwendigkeit sich aus dem Folgenden von selbst ergeben wird. Ueber die Ergebnisse derselben soll später in Gemeinschaft mit den HHrn. Dewas und Stiegelmann in einer besonderen Mittheilung Bericht erstattet werden[1]).

Nitrosobenzol und Chlor- bezw. Bromwasserstoff

wirken in dreierlei Sinne auf einander ein:

I.

Nitrosobenzol vereinigt sich aldolartig mit den Elementen der Salzsäure:

$$C_6H_5 . NO + HCl = C_6H_5 . N(OH) . Cl.$$

[1]) Vgl. die Dissertationen von A. Stiegelmann (Strassburg, 1896) und Dewas (noch ungedruckt). Ferner: Vierteljahresschrift der Züricher Naturforscher-Gesellschaft 41 (1896), 181.

Das Additionsproduct — Phenylchlorhydroxylamin — ist aber nicht isolirbar, denn es isomerisirt sich spontan zu *p*-Chlorphenylhydroxylamin:

$$C_6H_5 . N<^{OH}_{Cl} = C_6H_4Cl . N<^{OH}_{H}.$$

Dass letzteres als Zwischenproduct auftritt, konnte thatsächlich nachgewiesen werden. In alkoholischer oder wässriger Lösung ist es freilich unter der schnell verändernden Einwirkung nachströmenden Chlorwasserstoffs von so kurzer Existenzdauer, dass seine Isolirung als besonderer Glücksfall zu betrachten ist und daher nur in Ausnahmefällen gelang; vollzieht sich die Reaction dagegen in Benzol — letzteres schützt das in ihm unlösliche Chlorphenylhydroxylaminsalz vor allzu raschem Angriff der Säure —, so kann die Hydroxylaminbase ohne Schwierigkeit als Durchgangsetappe festgehalten und als solche oder in Form von Derivaten agnoscirt werden.

Keinesfalls aber vermag sie sich in grösserem Betrage anzuhäufen, denn sie wird, wie besondere Versuche lehrten, durch Chlorwasserstoff zur Hauptsache in asymmetrisches Dichloranilin, in geringerem Masse in Trichloranilin, Monochloranilin und Dichlorazoxybenzol übergeführt, deren quantitatives Verhältniss ein mit der Versuchsanordnung wechselndes ist. In Uebereinstimmung mit diesem Befund haben wir aus der Reaction zwischen Nitrosobenzol und Salzsäure neben oder auch statt *p*-Chlorphenylhydroxylamin alle eben genannten Zersetzungsproducte des letzteren hervorgehen sehen. In sämmtlichen Fällen — ausser, wenn wässrige, bei 0° gesättigte Säure verwendet wurde — erschien als weitaus vorwaltendes Hauptproduct *p*-*p*-Dichlorazoxybenzol, in welches sich das gechlorte Phenylhydroxylamin erfahrungsgemäss mit auffallender Leichtigkeit umwandelt; nächst ihm kam 2,4-Dichloranilin.

Die Ergebnisse der parallel laufenden Untersuchungen über Nitrosoalphyle einerseits und über *p*-Halogenalphylhydroxylamine andererseits bezüglich ihres Verhaltens gegen Chlor- und Bromwasserstoff befinden sich im Grossen und Ganzen in erwünschter Uebereinstimmung; der einzig erwähnenswerthe Unterschied liegt in der Thatsache, dass — abgesehen von dem schon erwähnten Ausnahmefall — das Dichlorazoxybenzol aus Nitrosobenzol in ausserordentlich viel grösserem Procentsatz entstand, als aus *p*-Chlorphenylhydroxylamin. Wir legen diesem Differenzpunkt indess kein allzugrosses Gewicht bei, da wir uns mehrfach überzeugten, dass die letztgenannte Base — offenbar unter der Einwirkung ganz geringfügiger, so zu sagen fermentartig wirkender Beimengungen — fast vollständig in Dichlorazoxybenzol übergeht, während sie diese Veränderung in reinem Zustand ungleich schwieriger erfährt. Insbesondere das aus Nitrosobenzol mittels Chlorwasserstoff gewonnene Chlorphenylhydroxylamin pflegte einen der-

artigen, die Dichlorazoxybenzolbildung begünstigenden Fremdkörper zu enthalten; es[1]) ging uns bisweilen unter der Hand in die Azoxyverbindung über. Kein Wunder daher, wenn diese im Allgemeinen das Hauptproduct der Reaction darstellte.

Die Entstehung von Chlorphenylhydroxylamin aus Nitrosobenzol und Salzsäure erinnert an den unter ähnlichen Bedingungen stattfindenden und vielleicht analog zu deutenden Uebergang von Benzochinon in Monochlorhydrochinon.

II.

Das aus Nitrosobenzol zunächst erzeugte Phenylchlorhydroxylamin (s. oben) wird, bevor es Zeit zur Umlagerung in *p*-Chlorphenylhydroxylamin findet[2]), durch weitere Einwirkung von Chlorwasserstoff in Exodichloranilin übergeführt; letzteres isomerisirt sich spontan zum 2.4-Dichloranilin:

$$C_6H_5 . N<^{OH}_{Cl} + HCl \rightarrow (C_6H_5 . NCl_2) \rightarrow C_6H_3Cl_2 . NH_2.$$

Dieser Vorgang findet in um so grösserem Umfange statt, in je concentrirterer Form und in je grösserer Masse die Säure zur Wirkung gelangt; er wird daher zur Hauptreaction, wenn man das Nitrosobenzol in einen reichlichen Ueberschuss bei 0° gesättigten wässrigen Chlorwasserstoffs einträgt. Unter solchen Umständen konnten etwa 70 pCt. des Ausgangsmaterials an reinem Dichloranilin (neben kleineren Mengen Trichlor- und Monochlor-Anilin) isolirt werden.

III.

Die Salzsäure vereinigt die Eigenschaften des Wasserstoffs und des Chlors, d. h. sie tritt zugleich reducirend und chlorirend resp. oxydirend auf[3]). Als Reductionsproducte dürften in erster Linie zu betrachten sein Phenylhydroxylamin (wohl auch Anilin) und Azoxy-

[1]) Oder genauer gesagt, Derivate desselben, wie das Azohydroxyamid, $C_6H_4Cl . N<^{OH}_{N_2 . C_6H_5}$. Das aus Nitrosobenzol und Bromwasserstoff erhaltene *p*-Bromphenylhydroxylamin ging uns einmal beim blossen Umkrystallisiren aus siedendem Benzol in *p*-*p*-Dibromazoxybenzol über. Näheres in der Dissert. von Szolayski, S. 79 und 86.

[2]) Man kann natürlich auch annehmen, dass sich dieses zuerst bildet und dann im Sinne der Zeichen:

$$C_6H_4Cl . N<^{H}_{OH} \rightarrow C_6H_4Cl . N<^{H}_{Cl} \rightarrow C_6H_3Cl_2 . NH_2$$

in Dichloranilin übergeht.

[3]) Literaturzusammenstellung über diese Wirkungsart der Salzsäure bei Möhlau, diese Berichte 19, 2013.

benzol; ersteres wird durch fortgesetzte Salzsäurewirkung in *p*-Chloranilin, letzteres durch Chlor in Dichlorazoxybenzol verwandelt:

1. $C_6H_5 . NO + H_2 = C_6H_5 . NH . OH.$

1a. $C_6H_5 . NH . OH + HCl = C_6H_4Cl . NH_2 + H_2O.$

2. $2(C_6H_5NO) + H_2 = C_6H_5 . N_2O . C_6H_5 + H_2O.$

2a. $C_6H_5 . N_2O . C_6H_5 + 4Cl = C_6H_4Cl . N_2O . C_6H_4Cl + 2HCl.$

Wir sind der Ansicht, dass die unter III angeführte (bekanntlich auch bei der Reaction: Chinon-Chlorwasserstoff allgemein angenommene) Wirkungsart der Salzsäure — wofern sie hier überhaupt in Frage kommt — gegenüber den Processen I und II in den Hintergrund tritt. Die letzteren geben genügende Auskunft über die Entstehung der Chloraniline, des Chlorphenylhydroxylamins und des Dichlorazoxybenzols; wenn die Rolle des Chlorwasserstoffs als reducirend-chlorirendes Agens überhaupt in Erwägung gezogen wird, so geschieht es lediglich aus Analogiegründen, welche den beim *p*-Nitrosotoluol gemachten und unten besprochenen Erfahrungen entnommen sind.

Welcher von den erörterten, zwei bezw. drei Processen vorzugsweise eintritt, hängt von der Versuchsanordnung, z. B. von der Wahl des Lösungsmittels, ab. Der Umstand, dass sich die Umsetzung nicht ausschliesslich in einer Richtung bewegt, bedingt eine gewisse Mannigfaltigkeit der Reactionsproducte.

Unter letzteren finden sich fast in allen Fällen nicht unerhebliche, bisweilen sogar reichliche Mengen von Harzen und Farbstoffen, welche — da ihre Natur unaufgeklärt blieb — in obigen Erörterungen unberücksichtigt blieben. Uebrigens liegt auch in der Farbstoffbildung ein Hinweis auf das intermediäre Auftreten alphylirter Hydroxylamine, da diese erfahrungsgemäss unter der Mitwirkung von Mineralsäuren in grünblaue, vielleicht indulinartige Substanzen überzugehen pflegen.

Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Nitrosobenzol ist derjenigen des Chlorwasserstoffs so analog, dass eine besondere Erörterung unnöthig erscheint. Auch hier konnte die Zwischenphase — *p*-Bromphenylhydroxylamin — durch geeignete Auswahl des Lösungsmittels, in welchem die Reaction vor sich ging, festgehalten werden.

Dass sich die Halogenwasserstoffsäuren um so mehr im Sinne der Zeichen:

$$C_6H_5 . NO \rightarrow C_6H_5N<^{OH}_{Hal} \rightarrow C_6H_4 . N<^{Hal}_{Hal} \rightarrow C_6H_3(Hal)_2 . NH_2$$

bethätigen, je stärker ihre Concentration und Masse ist, kam bei den Bromwasserstoffversuchen besonders prägnant zur Erscheinung, da diese Säure bei ihrer grösseren Wasserlöslichkeit in entsprechend höherer

Concentration zur Anwendung gelangen konnte, als Salzsäure. Eine bei 0° gesättigte wässrige Lösung lieferte denn auch mehr als 90 pCt. der Nitrosobenzolmenge an reinem 2.4-Dibromanilin.

Als primäre Producte der Einwirkung von Haloïdsäuren auf Nitrosobenzol figuriren in obigen Betrachtungen die aldolartig erzeugten Chlorstickstoffderivate:

$$C_6H_5 . N<^{OH}_{Cl} \qquad C_6H_5 . N<^{OH}_{Br} .$$

Die Annahme ihres vorübergehenden Auftretens ist rein hypothetisch und bei der voraussichtlichen Isomerisationstendenz derartig negativ substituirter Ammoniakabkömmlinge experimentell wohl nicht direct controllirbar. Gleichwohl schien mir eine wenigstens indirecte Prüfung eines Versuches werth zu sein. In Erinnerung an die von Hinsberg[1]) ermittelte Thatsache, dass Alphylsulfinsäuren auf Nitrosokörper bisweilen gleichartig wirken wie Chlor- oder Bromwasserstoff, brachte ich Nitrosobenzol mit Paratolylsulfinsäure zusammen und erhielt thatsächlich das erwartete Additionsproduct, $C_6H_5 . N<^{OH}_{SO_2 . C_7H_7}$, in Form weisser, glasglänzender, breiter Nadeln vom Schmp. 143—143.5°, welche sich identisch erwiesen mit dem von Bretschneider[2]) auf anderem Wege dargestellten Paratolylsulfonylphenylhydroxylamin. Bretschneider giebt den Schmelzpunkt zu 142° an.

I. 0.1748 g Sbst.: 0.1520 g $BaSO_4$.

II. 0.1306 g Sbst.: 6.2 ccm N (21°, 728 mm).

$C_{13}H_{13}NSO_3$. Ber. S 12.17, N 5.32.
Gef. » 11.93, » 5.16.

In dieser Thatsache erblicke ich eine experimentelle Stütze der oben ausgesprochenen Hypothese über das erste Product der Nitrosobenzol-Haloïdwasserstoff-Reaction.

Schliesslich noch einige Worte über das Gemisch von Trihalogen- und Monohalogen-Anilinen, welches die aus dieser Reaction hervorgehenden dihalogenirten Amine häufig zu begleiten pflegt:

Unsere anfängliche Vermuthung, dasselbe sei ein durch fortgesetzte Einwirkung der Mineralsäure aus Dichlor- bezw. Dibrom-Anilin im Sinne der Gleichung:

$$2(C_6H_3Cl_2 . NH_2) = C_6H_4Cl . NH_2 + C_6H_2Cl_3 . NH_2$$

---

[1]) Diese Berichte 27, 3259; 28, 1315; 29, 2019, 2023.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 55, 302. Ich erwähne diese Versuche hier nur beiläufig, da ich später gemeinsam mit Hrn. Rising über die ziemlich complicirt verlaufende Reaction zwischen Nitrosobenzol und *p*-Toluolsulfinsäure genauere Mittheilung machen werde.

erzeugtes Umwandlungsproduct, hat die daraufhin angestellte experimentelle Prüfung[1]) nicht bestanden. Es ist vielmehr anzunehmen, dass die fraglichen Basen ihre Entstehung den parahalogenirten Hydroxylaminen verdanken, denn eine besondere, von Hrn. Dewas ausgeführte und später mitzutheilende Versuchsreihe lehrte, dass *p*-Chlorphenylhydroxylamin unter der Einwirkung des Chlorwasserstoffs neben dem vorzugsweise entstehenden Dichloranilin kleinere Mengen Monochlor- und Trichlor-Anilin liefert und dass dieselbe Hydroxylaminbase durch Bromwasserstoff in ein Gemisch von Monochlordibromanilin, Monochlorbromanilin und Parachloranilin umgewandelt wird[2]).

Die Reaction zwischen

p-Nitrosotoluol und Chlor- bezw. Bromwasserstoff

kann unter denselben Gesichtspunkten betrachtet werden wie diejenige des Nitrosobenzols. Wir können daher von einer besonderen Besprechung absehen. Hervorzuheben ist nur eines: die oben unter III erörterte Wirkungsweise des Haloïdwasserstoffs, deren Heranziehung zur Erklärung des Nitrosobenzol-Verhaltens nicht durchaus nothwendig war, macht sich beim *p*-Nitrosotoluol in unbestreitbarer Weise geltend, denn nur so ist es verständlich, dass letzteres unter der Einwirkung der Haloïdsäuren neben Anderem ein Gemisch von *p*-Toluidin, *pp*-Azoxytoluol und dessen Monohalogenabkömmlingen liefert. Die Annahme, dass Chlorazoxytoluol aus halogenisirtem Tolylhydroxylamin und Nitrosotoluol, etwa im Sinne der Gleichung:

$$CH_3 . C_6H_3Cl . NH . OH + CH_3 . C_6H_4 . NO$$
$$= CH_3 . C_6H_4 . Cl . N_2O . C_6H_4 . CH_3 + H_2O$$

erzeugt wird, ist auf Grund früherer experimenteller Erfahrungen[3]) zurückzuweisen[4]).

Chlorwasserstoff übt also gegenüber Nitrosotoluol unter Anderem eine reducirend-chlorirende Wirkung aus; in gewissen Fällen — so in alkoholischer Lösung — ist dieselbe sogar vorherrschend.

Dass stärkstconcentrirte, wässrige Haloïdsäuren zur Hauptsache, entsprechend den Zeichen:

$$Alph . NO \rightarrow Alph . N(Hal)_2 \rightarrow (Hal)_2 Alph^{III} . NH_2$$

dihalogenirte Aminbasen hervorbringen, liess sich beim Nitrosotoluol noch evidenter, als beim Nitrosobenzol nachweisen; bei 0° gesättigte

[1]) Die Reaction findet jedenfalls nicht statt unter den hier in Frage kommenden Versuchsbedingungen. Vgl. Dissert. von Szolayski, S. 112.

[2]) Ausserdem entsteht dabei auch *pp*-Dichlor- bezw. Dibrom-Azoxybenzol.

[3]) Bamberger und Renauld, diese Berichte 30, 2278 und Renauld's »Thèse« (1896).

[4]) Vgl. auch B. Szolayski, »Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf Nitrosobenzol und *p*-Nitrosotoluol«, Zürich 1898, S. 91.

Bromwasserstoffsäure ergab nicht weniger als 157 pCt. des angewendeten Nitrosoalphyls an reinem 2.4-Dibromanilin.

Unter den Nebenproducten der Nitrosotoluolversuche begegneten wir einer Körperklasse — den Phenolen —, welche beim Arbeiten mit Nitrosobenzol nicht beobachtet wurde, obwohl sie auch da spurenweis entstanden sein mag. Fast bei sämmtlichen Versuchen liess sich ein Gemisch alkalilöslicher Producte isoliren, welches — dem Geruch und den Reactionen nach zu urtheilen — aus *p*-Kresol und seinen Halogenabkömmlingen bestand. Zur Entwirrung dieses Gemenges reichten die verfügbaren Mengen nicht aus. Die Entstehung von Kresolen ist vermuthlich auf die denitrosirende Wirkung der Mineralsäure,

$$C_6H_4(CH_3).NO + HCl = C_6H_5.CH_3 + NOCl,$$

zurückzuführen, welche auf diesem Wege das nöthige Diazotirungsmaterial herbeischafft, um einen andern Theil des Nitrosotoluols in Diazotoluolsalz zu verwandeln; letzteres giebt dann Veranlassung zur Bildung von Kresol und — vgl. unter III. — von gechlorten Kresolen. Auf die Diazotirbarkeit der Nitrosoalphyle ist ja bereits in früheren Abhandlungen aufmerksam gemacht worden[1]).

Der Mittheilung unserer Versuchsergebnisse, welche auch diesmal nur in summarischer Form[2]) erfolgt, sei noch der Hinweis auf eine ältere Untersuchung von Jäger[3]) über die Wechselwirkung zwischen Nitrosophenol und Chlorwasserstoffsäure vorausgeschickt; das Resultat dieser Untersuchung — bestehend in der Isolirung von Dichloramidophenol — ist analog dem unsrigen. Vermuthlich würde eine mehr in's Detail gehende Wiederholung der Jäger'schen Arbeit eine ähnliche Mannigfaltigkeit der Ergebnisse zu Tage fördern, wie sie sich für die Nitrosoalphyle herausgestellt hat. Die von uns auf experimenteller Grundlage basirten Erklärungsprincipien darf man vielleicht auch auf die von Jäger studirte Umsetzung anwenden.

Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosobenzol.

1. Käufliche »concentrirte« Salzsäure.

Aus 10 g Nitrosobenzol erhalten: 6.4 g *p-p*-Dichlorazoxybenzol, $C_6H_4Cl.N_2O.C_6H_4Cl$; 1—2 g 2.4-Dichloranilin, $C_6H_3(\overset{2}{Cl}.\overset{4}{Cl}).\overset{1}{NH_2}$; wenig *p*-Chloranilin, $C_6H_4Cl.NH_2$; *p*-Chlorphenylhydroxylamin, $C_6H_4Cl.NH.OH$ (wenig); Spuren eines Amidophenols (?); grünblaue Farbstoffe.

[1]) Diese Berichte 30, 508 und Vierteljahrschr. d. Züricher Naturf. Ges. 41 (1896), 183. Man erhält aus Nitrosobenzol und salpetriger Säure etwa 85 pCt. der theoretischen Menge Diazobenzolnitrat.

[2]) Genaue Angaben in den Dissertationen von Büsdorf (Köln 1896) und Szolayski (Zürich 1898); s. a. Vierteljahrschrift der Züricher Naturforschend. Gesellsch. 41 (1896), S. 182.

[3]) Diese Berichte 8, 894.

Die Menge des *p*-Chlorphenylhydroxylamins — auf alle Fälle nur äusserst gering — wechselte bei verschiedenen Versuchen; bisweilen war es überhaupt nicht nachweisbar.

2. Bei 0° gesättigte, wässrige Salzsäure.

Aus 25 g Nitrosobenzol erhalten: 16.6 g 2.4-Dichloranilin, 2.4 g 2.4.6-Trichloranilin, $C_6H_2(\overset{2}{Cl}.\overset{4}{Cl}.\overset{6}{Cl}).\overset{1}{NH_2}$: 2.5 g *p*-Chloranilin; wenig *p*-Chlorphenylhydroxylamin; wenig *p*-*p*-Dichlorazoxybenzol.

3. Alkoholische Salzsäure.

Resultate im Wesentlichen wie sub 1.

4. Chloroform-Salzsäure.

Resultate im Wesentlichen wie sub 1.

5. Benzol-Salzsäure.

Aus 8 g Nitrosobenzol erhalten: 2.1 g *p*-*p*-Dichlorazoxybenzol; wenig 2.4-Dichloranilin; wenig *p*-Chloranilin: *p*-Chlorphenylhydroxylamin; viel Harz, grünblaue Farbstoffe.

Die Menge des *p*-Chlorphenylhydroxylamins war geringfügig, aber immerhin sehr viel grösser, als bei den mit wässriger Salzsäure ausgeführten Versuchen.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Nitrosobenzol.

1. Bei 0° gesättigte, wässrige Bromwasserstoffsäure.

Aus 20 g Nitrosobenzol erhalten: 18.2 g 2.4-Dibromanilin, $C_6H_3(\overset{2}{Br}.\overset{4}{Br}).\overset{1}{NH_2}$; 2.3 g 2.4.6-Tribromanilin, $C_6H_4(\overset{2}{Br}.\overset{4}{Br}.\overset{6}{Br}).\overset{1}{NH_2}$; 2.3 g *p*-Bromanilin: 1.3 g *p*-*p*-Dibromazoxybenzol, $C_6H_4Br.N_2O.C_6H_4Br$; viel grünblaue Farbstoffe und Harz.

2. Alkoholische Bromwasserstoffsäure.

p-*p*-Dibromazoxybenzol, weitaus überwiegend; wenig 2.4-Dibromanilin; sehr wenig *p*-Bromanilin; Spuren *p*-Amidophenol (?); Harz, Farbstoffe.

3. Benzol-Bromwasserstoff.

Aus 18 g Nitrosobenzol erhalten: 4.5 g *p*-*p*-Dibromazoxybenzol; 2.7 g 2.4-Dibromanilin: 2 g *p*-Bromphenylhydroxylamin, $C_6H_4Br.NH.OH$; 0.9 g *p*-Bromanilin: 0.3 g 2.4.6-Tribromanilin; 5—6 g Harz und blaugrüne Farbstoffe.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf p-Nitrosotoluol.

1. Käufliche »concentrirte« Salzsäure.

Aus 10 g Nitrosotoluol erhalten: 2 g Dichlortoluidin, $C_6H_2(\overset{3}{Cl}.\overset{5}{Cl}).(\overset{1}{CH_3}).\overset{4}{NH_2}$; 1 g Chlortoluidin, $C_6H_3\overset{3}{Cl}(\overset{1}{CH_3})\overset{4}{NH_2}$; 0.38 g *p*-Toluidin; 0.3 g Kresole; etwa 6 g Harz und Farbstoffe.

2. Bei 0° gesättigte, wässrige Salzsäure.

Aus 10 g Nitrosotoluol erhalten: 4.3 g Dichlortoluidin, $\overset{3}{Cl}.\overset{5}{Cl}.\overset{1}{CH_3}.\overset{4}{NH_2}$; 1.5 g Dichlortoluidin, Schmp. 91—92°; 0.7 g Chlortoluidin, $\overset{3}{Cl}.\overset{1}{CH_3}.\overset{4}{NH_2}$; 0.25 g Kresole; Spuren *p*-Toluidin; etwa 5 g Harz und Farbstoffe.

Das Dichlortoluidin vom Schmp. 91—92° konnte mit keinem der in der Literatur beschriebenen identificirt werden; zur Constitutionsbestimmung reichte die verfügbare Menge nicht aus.

3. Alkoholische Salzsäure.

Aus 50 g Nitrosotoluol erhalten: 23—24 g Gemisch von (überwiegend) Chlorazoxytoluol, $C_6H_3(\overset{1}{CH_3}).(\overset{3}{Cl}).\overset{4}{N_2}O.C_6H_4.\overset{1}{CH_3}$, Schmp. 103—104°. und *p*.*p*-Azoxytoluol, $C_6H_4(CH_3).N_2O.C_6H_4.CH_3$; 4.3 g Chlortoluidin, $\overset{3}{Cl}.\overset{1}{CH_3}.\overset{4}{NH_2}$; 2 g Dichlortoluidin, $\overset{3}{Cl}.\overset{5}{Cl}.\overset{1}{CH_3}.\overset{4}{NH_2}$; 2 g *p*-Toluidin; 2 g Kresole (auch chlorirte); etwa 12 g Harz und Farbstoffe: Chlorammonium.

4. Benzol-Chlorwasserstoff.

Aus 12 g Nitrosotoluol erhalten: 4.6 g Dichlortoluidin, $\overset{3}{Cl}.\overset{5}{Cl}.\overset{1}{CH_3}.\overset{4}{NH_2}$; wenig Chlortolylhydroxylamin; 0.4 g Kresole; 0.25 g Gemisch von Azoxytoluolen; Spuren *p*-Toluidin; unwägbare Mengen Dichlortoluidin, Schmelzpunkt 91—92°; viel Harz.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf p-Nitrosotoluol.

1. Bei 0° gesättigte, wässrige Bromwasserstoffsäure.

Aus 7.2 g Nitrosotoluol erhalten: 11.3 g Dibromtoluidin, $\overset{3}{Br}.\overset{5}{Br}.\overset{1}{CH_3}.\overset{4}{NH_2}$; Spuren von Kresolen; Spuren von *p*-Toluidin und Monobrom-*p*-toluidin(?); 0.9 g Harz.

2. Alkoholische Bromwasserstoffsäure.

Aus 15 g Nitrosotoluol erhalten: 5.2 g eines Gemisches von *p*-*p*-Azoxytoluol und Bromderivaten, davon rein isolirt 1.7 g Azoxytoluol; 1.4 g Dibromtoluidin, $\overset{3}{Br}.\overset{5}{Br}.\overset{1}{CH_3}.\overset{4}{NH_2}$; 1 g Bromtoluidin, $\overset{3}{Br}.\overset{1}{CH_3}.\overset{4}{NH_2}$; Spuren *p*-Toluidin; sehr viel Harz und Farbstoffe.

Die Mehrzahl der in obigen Tabellen vorkommenden Substanzen war bereits bekannt und wurde durch Schmelzpunkt, Krystallhabitus, Löslichkeitsverhältnisse etc. identificirt, viele nicht nur als solche, sondern auch in Form von Derivaten (Acetyl-, Benzoyl-Verbindungen, Azofarbstoffen etc.). Analysirt wurden:

1. Dichlorazoxybenzol. Schmp. 146—147°.

$C_{12}H_8N_2OCl_2$. Ber. C 53.94, H 3.08, N 10.45, Cl 26.59.
Gef. » 53.93, » 3.00, » 10.49, » 26.56.

2. Dichlorazoxybenzol. Schmp. 150.5°.
$C_{12}H_8N_2OCl_2$. Ber. N 10.48, Cl 26.59.
Gef. » 10.88, » 27.16.
Molekulargewicht. Ber. 267. Gef. 234.

3. Dichlorazoxybenzol. Schmp. 137.5—138.5°.
$C_{12}H_8N_2OCl_2$. Ber. Cl 26.59. Gef. Cl 26.84, 26.52.

4. *p-p*-Dichlorazoxybenzol. Schmp. 154.5°.
$C_{12}H_8N_2OCl_2$. Ber. Cl 26.59. Gef. Cl 26.32.

5. Dichloranilin, $\overset{2}{Cl}.\overset{4}{Cl}.\overset{1}{NH_2}$. Schmp. 62.5—63.5°.
$C_6H_5Cl_2N$. Ber. Cl 43.82. Gef. Cl 43.55.

6. Tribromanilin, $\overset{2}{Br}.\overset{4}{Br}.\overset{6}{Br}.\overset{1}{NH_2}$. Schmp. 119°.
$C_6H_4Br_3N$ Ber. Br 72.72. Gef. Br 72.47.

7. Dibromanilin, $\overset{2}{Br}.\overset{4}{Br}.\overset{1}{NH_2}$. Schmp. 80°.
$C_6H_5Br_2N$. Ber. Br 63.90. Gef. Br 63.74.

8. *p*-Bromanilin. Schmp. 63°.
C_6H_6BrN. Ber. Br 46.51. Gef. Br 45.85, 45.61.

9. *p-p*-Dibromazoxybenzol. Schmp. 168.5—169.5°.
$C_{12}H_8N_2OBr_2$. Ber. Br 44.94. Gef. Br 45.14.

10. *p*-Bromphenylhydroxylamin.
C_6H_6BrNO. Ber. Br 42.55. Gef. Br 42.05.

11. Phenylazohydroxy-*p*-bromtoluid, $C_6H_5.N_2.N<^{OH}_{C_6H_4.Br}$. Schmp. 180° (bez. Nomenclatur s. diese Berichte 30, 2283).
$C_{12}H_{10}BrN_2O$. Ber. Br 27.39. Gef. Br 27.61.

12. Chlorazoxytoluol, $C_6H_3(\overset{1}{CH_3}).(\overset{3}{Cl}).\overset{4}{N_2}O.C_6H_4.\overset{1}{CH_3}$. Schmelzpunkt 103—104°.
$C_{14}H_{13}ClN_2O$. Ber. C 64.49, H 4.47, Cl 13.62.
Gef. » 64.85, » 5.64, » 13.89, 14.03.
Molekulargewicht. Ber. 260.5. Gef. 261.

13. Chlorbenztoluidid, $C_6H_3(\overset{1}{CH_3}).(\overset{3}{Cl}).\overset{4}{NH}(COC_6H_5)$. Schmelzpunkt 137.5—138.5°.
$C_{14}H_{12}NOCl$. Ber. Cl 19.34. Gef. Cl 19.20.

14. Parabenztoluid. Schmp. 158°.
$C_{14}H_{13}NO$. Ber. C 79.62, H 6.16.
Gef. » 79.05, » 6.56.

15. Bromacettoluid, $C_6H_3(\overset{1}{CH_3})(\overset{3}{Br})\overset{4}{NH}(COCH_3)$. Schmp. 116.5—117.5°.
$C_9H_{10}BrNO$. Ber. Br 43.01. Gef. Br 42.82.

16. Dibromacettoluid, $C_6H_2(\overset{3}{Br}).(\overset{5}{Br}).(\overset{1}{CH_3}).\overset{4}{NH}(COCH_3)$. Schmelzpunkt 198—199°.
$C_9H_9Br_2NO$. Ber. Br 52.11. Gef. Br 51.96.

17. Dibromtoluidin, $C_6H_2(\overset{3}{Br}).(\overset{5}{Br}).(\overset{1}{CH_3}).\overset{4}{NH_2}$. Schmp. 73.5—74.5°.
$C_7H_7Br_2N$. Ber. C 31.69, H 2.60.
Gef. » 31.53, 31.47, » 3.01, 2.89.

18. Dichlortoluidin von unermittelter Constitution. Schmp. 91—92°.
$C_7H_7Cl_2N$. Ber. Cl 40.34, N 7.9.
Gef. » 40.12, 40.01, » 8.75.

19. *o*-Chlor-*p*-tolylhydroxylamin, $C_6H_3(\overset{1}{CH_3}).(\overset{2}{Cl}).\overset{4}{NH}.OH$. Schmelzpunkt 90.5—91°.
C_7H_8ClNO. Ber. Cl 22.58. Gef. Cl 22.30.

20. *o*-Chlor-*p*-nitrosotoluol, $C_6H_3(\overset{1}{CH_3}).(\overset{2}{Cl})\ \overset{4}{NO}$. Schmp. 74.5°.
C_7H_6ClNO. Ber. Cl 22.82. Gef. Cl 22.56.

21. Dichlorazoxytoluol, $C_6H_3(\overset{2}{Cl}).(\overset{1}{CH_3}).\overset{4}{N_2}O.C_6H_3(\overset{1}{CH_3}).\overset{2}{Cl}$. Schmp. 119—120°.
$C_{14}H_{12}N_2OCl_2$. Ber. Cl 24.06. Gef. Cl 24.46.
Molekulargewicht. Ber. 295. Gef. 290.

Das Dichlorazoxybenzol erhielten wir nicht nur mit dem Schmp. 154.5° (wie er der Diparaverbindung zukommt), sondern auch — je nach den Umständen, unter denen sich die Verbindung bildete — mit den Schmp. 137.5—138.5°, 140—141°, 146—147°, 150.5°. Worauf diese Differenzen zurückzuführen sind, vermögen wir nicht anzugeben; möglich, dass geringe, analytisch nicht nachweisbare und auf dem Wege der Krystallisation nicht oder schwer zu beseitigende Verunreinigungen daran Schuld tragen.

Das von uns isolirte Dibromazoxybenzol zeigte stets denselben, der reinen Diparaverbindung eigenthümlichen Schmelzpunkt von 168.5—169.5°.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

---

28. A. Ladenburg: Ueber Dichte und Molekulargewicht des Ozons.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Unter diesem Titel finden sich im letzten Heft dieser »Berichte« zwei Mittheilungen von Staedel und Gröger, die Kritiken meiner Versuche und Berechnung des Molekulargewichts des Ozons enthalten, und von denen ich hier in Kürze nachweisen werde, dass sie durchaus unberechtigt sind.

Diese Kritiken suchen in sehr ausführlicher Weise die These zu beweisen, dass durch Bestimmung der Dichte eines Ozon-Sauerstoff-Gemisches und der durch dasselbe ausgeschiedenen Jodmenge das

Molekulargewicht des Ozons nicht bestimmt werden könne. Dieser Ansicht stimme ich bei, sie hat aber keine Bedeutung für meine Versuche.

Hätte ich ein beliebiges Sauerstoff-Ozon-Gemisch angewandt, und davon die Dichte und die dadurch ausgeschiedene Jodmenge bestimmt und zur Berechnung des Molekulargewichts benutzen wollen, so würden derartige Einwendungen zutreffend gewesen sein — nicht aber bei meinen Versuchen.

Das Ozon, das ich zu meinen Versuchen benutzte, war wohl das reinste, das bisher dargestellt wurde. Chappius und Hautefeuille, Olszewski und Troost, welche es in ähnlicher Weise, aber nicht unter Anwendung so vieler Vorsichtsmaassregeln darstellten, hielten es für chemisch rein, und die beiden letzteren haben den Siedepunkt desselben bestimmt, wobei Troost angiebt, dass derselbe constant sei. Auch die von mir angegebenen Beobachtungen zeigen zweifellos, dass das zu den Versuchen benutzte Ozon nahezu rein ist: Bei der Destillation der condensirten Flüssigkeit entweicht zunächst bei etwa — 186° fast reiner Sauerstoff, dann hört das Sieden auf, das Thermometer steigt rasch um mehr als 60°, wobei keine Gasblase entweicht, und es hinterbleibt nun die Flüssigkeit, mit der ich meine Versuche ausführte.

Die Bestimmung der Dampfdichte ergab den Werth 1.3698 auf Sauerstoff bezogen, woraus sich das Molekulargewicht zu 43.8 berechnet, während die Theorie 48 verlangt.

Damit ist die Grössenordnung des Ozonmoleküls als O_3 festgestellt, denn wäre das Ozonmolekül O_4, so wäre hier ein Fehler von etwa 50 pCt. vorhanden, zu welcher Annahme nicht der mindeste Grund vorliegt. Im Gegentheil, diese letztere Annahme führt zu der vollständig ausgeschlossenen Folgerung, dass das von mir benutzte Ozon etwa 60 pCt. Sauerstoff enthalten habe.

Wie ich früher auch ausdrücklich mittheilte, wurde der Versuch mit Jodkalium nur ausgeführt, um den Procentgehalt des Ozons festzustellen, wozu er auch durchaus hinreicht. Derselbe wurde zu 84.4 gefunden, und nun konnte ich den oben gefundenen Werth der Dichte corrigiren, und den wahren Werth für reines Ozon berechnen, der zu 1.456 auf Sauerstoff 1 bezogen, gefunden wurde, woraus sich das Molekulargewicht zu 46.59 (statt 48) auf $O = 32$ [1]) berechnet.

Hieraus ergiebt sich, dass ich nicht das Geringste von dem, was ich veröffentlichte, zurückzunehmen habe und dass ich auch heute noch das Problem, das Molekulargewicht des Ozons durch Feststellung seiner Dichte zu bestimmen, als durch meine Versuche gelöst betrachten kann.

[1]) Denn dies ist die neue Einheit der Molekulargewichte.

29. Wilhelm Koenigs: Ueber Condensationsproducte des Formaldehyds mit Chinaldin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Vor Kurzem [1]) berichtete ich über zwei Verbindungen, welche durch längeres Erwärmen von Lepidin mit Formaldehyd-Lösung neben einander entstehen, indem ein und zwei Moleküle des Aldehyds mit einem Molekül der Base zusammentreten zu γ-Chinolyläthanol (Lepidinalkin), $C_9H_6N.CH_2.CH_2.OH$, und γ-Chinolylpropandiol, $C_9H_6N.C_3H_5(OH)_2$. Aus dem α-Methylchinolin oder Chinaldin hat Methner [2]) 1894 in Ladenburg's Laboratorium durch Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung das Chinaldinalkin gewonnen. Ausser dieser Verbindung konnte ich aber nun auch mit Leichtigkeit ein Condensationsproduct des Chinaldins mit zwei und sogar eins mit drei Molekülen Formaldehyd erhalten, das α-Chinolylpropandiol und das α-Chinolylbutantriol, $C_9H_6N.C_4H_5(OH)_3$. Diese beiden neuen Basen enthalten ebenso wie die Verbindungen des Formaldehyds mit Lepidin nur eine einzige Seitenkette, wie die Oxydation derselben zu Chinaldinsäure beweist. Die Kohlenstoffkette ist wahrscheinlich keine normale, sondern eine verzweigte. Denn die sauerstofffreie Base $C_9H_6N.C_3H_7$, welche durch Reduction des α-Chinolylpropandiols mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht, ist identisch mit dem von Doebner [3]) aus der α-Isopropylcinchoninsäure dargestellten α-Isopropylchinolin.

Man hat also folgende Stufenfolge von Condensationsproducten des Formaldehyds mit Chinaldin, welche höchst wahrscheinlich die durch diese Formeln ausgedrückte Constitution besitzen:

C_9H_6N	C_9H_6N	C_9H_6N
CH_2	CH	$HO.H_2C.C.CH_2.OH$
$CH_2.OH$	$OH.H_2C \quad CH_2.OH$	$CH_2.OH$
α-Chinolyläthanol.	α-Chinolylpropandiol.	α-Chinolylbutantriol.

In der Methylgruppe des Chinaldins liesse sich demnach ein Wasserstoffatom nach dem andern durch »Methylol« ($CH_2.OH$) ersetzen. Die leichte Vertretbarkeit der Wasserstoffatome in reactionsfähigen Methylgruppen durch Methylol ist bekanntlich von Tollens [4]) bei Einwirkung von Formaldehyd auf Acetaldehyd und Aceton, und

[1]) Diese Berichte 31, 2364. [2]) ibid. 27, 2689.

[3]) Ann. d. Chem. 242, 279.

[4]) Tollens und Wigand, Ann. d. Chem. 265, 317 und Apel und Tollens, ibid. 289, 46.

von L. Henry [1]) beim Nitromethan beobachtet worden. In all diesen Fällen wurden aber sofort die sämmtlichen drei Wasserstoffatome des Methyls durch Methylol ersetzt. Zwischenstufen, welche den Verbindungen von ein und zwei Molekülen Formaldehyd mit Chinaldin entsprechen, sind weder beim Nitromethan noch beim Acetaldehyd oder Aceton bekannt.

Das Lepidinalkin konnte ich durch Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung in das schon neulich von mir beschriebene γ-Chinolylpropandiol überführen. Dagegen wollte es merkwürdiger Weise nicht gelingen, diese letztere Base mit einem weiteren Molekül Formaldehyd zu dem gesuchten γ-Chinolylbutantriol zu condensiren. Wahrscheinlich leitet sich auch das γ-Chinolylpropandiol von dem Isopropyl- und nicht vom Normalpropyl-Chinolin ab.

Die Condensationsproducte des Chinaldins und Lepidins mit Formaldehyd werden, wie das Beispiel des α- und γ-Chinolylpropandiols zeigt, durch Jodwasserstoff und Phosphor sehr glatt zu den entsprechenden sauerstofffreien Basen reducirt. Auf diesem Wege werden sich namentlich das γ-Aethyl- und γ-Isopropyl-Chinolin am leichtesten gewinnen lassen, während für die α-Isomeren die Doebner'sche Synthese wohl die bequemere ist.

Das α-Chinolyläthanol, $C_9H_6N.CH_2.CH_2.OH$,

ist bereits unter dem Namen Chinaldinalkin von Methner (l. c.) beschrieben worden, dessen Angaben ich im Wesentlichen bestätigen kann. Nur fand ich den Schmelzpunkt um etwa 10° höher und ferner muss ich bemerken, dass auch, wenn man genau nach Methner's Vorschrift arbeitet, doch immer neben dem Chinaldinalkin, welches das Hauptproduct bildet, gleichzeitig die Diformaldehyd-Verbindung des Chinaldins auftritt. Die erstere Base lässt sich von der letzteren annähernd trennen durch die grössere Löslichkeit in feuchtem Aether. Zur völligen Reinigung bedarf es aber wiederholten Umkrystallisirens aus Essigester. Sehr rein gewinnt man das Chinaldinalkin auch aus seinem Platindoppelsalz, welches bedeutend schwerer löslich ist, als das des gleichzeitig gebildeten α-Chinolylpropandiols.

Zur Darstellung des α-Chinolyläthanols verfährt man am besten folgendermaassen. Man erwärmt 20 g reines Chinaldin, 18 g 40-procentige Formaldehyd-Lösung und 20 ccm 50-procentigen Alkohol 14 Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbade, setzt darauf Wasser und verdünnte Salzsäure hinzu, schüttelt die saure Lösung 3—4 Mal mit Aether aus, übersättigt dann mit Soda und extrahirt wiederum mit Aether. Der Aetherrückstand wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen zur Entfernung des unveränderten Chinaldins, die

[1]) Compt. rend. 121, 210-213.

mit Wasserdampf nicht flüchtige Base wird in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, auf welchem sich vorwiegend das beigemengte und in trocknem Aether sehr schwer lösliche Chinolylpropandiol abscheidet. Nach Abdestilliren des Aethers wird die zurückbleibende Base aus Essigester umkrystallisirt, bis sie den Schmelzpunkt 104—105° zeigt; sie krystallisirt in farblosen, sechsseitigen Täfelchen.

Das Pikrat krystallisirt aus Wasser in gelben Nädelchen, welche bei 165° unter Zersetzung schmelzen. Das Hydrochloraurat, glänzende, gelbe Schuppen, schmolz nicht scharf bei 132—135°. Das aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisirte Platindoppelsalz, gelbrothe, schwer lösliche Täfelchen, scheint kein Krystallwasser zu enthalten; es schmilzt bei 210° unter Zersetzung.

Dasselbe wurde zur Analyse bei 100—110° getrocknet.

0.2819 g Sbst.: 0.0721 g Pt.

$(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.73. Gef. Pt 25.57.

Die aus dem Platinsalz abgeschiedene und aus Benzol umkrystallisirte Base schmolz bei 104—105°. Sie wurde bei 80—90° getrocknet und gab folgende Zahlen:

0.2205 g Sbst.: 0.6179 g CO_2, 0.1317 g H_2O.

$C_{11}H_{11}NO$. Ber. C 76.30, H 6.36.
Gef. » 76.42, » 6.64.

α-Chinolylpropandiol, $C_9H_6N.C_3H_5(OH)_2$.

10 g reines Chinaldin werden mit 10 g 40-procentiger Formaldehyd-Lösung im Einschmelzrohr 40 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 geschüttelt. Der grössere Theil des gebildeten Condensationsproductes bleibt dabei ungelöst und wird allmählich fest. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Essigester bleibt der Schmelzpunkt der Base constant bei 116—117°. Farblose, schöne Prismen ohne Krystallwasser. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1940 g Sbst.: 0.5083 g CO_2, 0.1156 g H_2O.

$C_{12}H_{13}NO_2$. Ber. C 70.93, H 6.40.
Gef. » 71.45, » 6.62.

Der zu hohe Kohlenstoffgehalt lässt darauf schliessen, dass der Base noch immer eine geringe Menge des Chinolyläthanols beigemengt war.

Das α-Chinolylpropandiol krystallisirt aus heissem Wasser in langen Prismen. Auch aus sehr concentrirter, alkoholischer Lösung krystallisirt dasselbe sehr schön, durch Aether wird es aus derselben

ausgefällt. Leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Methylal, Aceton, Chloroform, wird es ziemlich schwer aufgenommen von kaltem Essigester und Benzol, sehr schwer von Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn.

Die meisten Salze sind leicht löslich in Wasser. Das salzsaure Salz fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether krystallinisch aus und zerfliesst an der Luft. Das Nitrat krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nädelchen. Die aus demselben abgeschiedene und aus Essigester umkrystallisirte Base schmolz wiederum bei 116—117°. Das Pikrat krystallisirt aus Wasser in gelben Nädelchen vom Schmp. 146—147°, welchen auch das aus Sprit umkrystallisirte Salz zeigt. Die aus dem umkrystallisirten Pikrat in Freiheit gesetzte und aus Essigester umkrystallisirte Base schmolz wieder bei ca. 117°. Das saure weinsaure und oxalsaure Salz sind in Wasser und in Alkohol leicht löslich; ersteres krystallisirt aus Alkohol in weissen Warzen.

Das Hydrochloraurat fällt zuerst ölig aus, verwandelt sich aber bald in längliche Täfelchen. Das Platinsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in gelbrothen Nadeln mit 2 Molekülen Wasser.

0.2070 g Sbst. verloren bei 130—135°: 0.0097 g an Gewicht.
0.2221 g Sbst. verloren bei 130—135°: 0.0101 g an Gewicht.
0.1973 g Sbst. bei 130—135° getrocknet, hinterliess: 0.0474 g Pt.
0.2120 g Sbst. bei 130—135° getrocknet, hinterliess: 0.0510 g Pt.

$(C_{19}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6 + 2\,H_2O$. Ber. H_2O 4.23. Gef. H_2O 4.68, 4.55.
$(C_{19}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.84. Gef. Pt 24.02, 24.06.

Das lufttrockne Platinsalz schmilzt im Trockenschrank bei ca. 90°, nach dem Trocknen bei 130° aber erst bei 155—160° unter Zersetzung. Das zu Analyse II angewandte Präparat rührte von einer andern Darstellung her und war durch nochmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt worden.

Das α-Chinolylpropandiol wird von verdünnter, schwefelsaurer Chromsäure-Lösung im kochenden Wasserbad rasch angegriffen, und nach dem Erkalten krystallisiren gelbe Wärzchen aus, wahrscheinlich das Chinaldinsäure-Chromat. Durch mehrstündiges Erwärmen mit reiner, concentrirter Salpetersäure im Wasserbad wurde die Base zu Chinaldinsäure oxydirt, welche durch ihren Schmelzpunkt und das Verhalten ihrer Salze identificirt wurde.

Zur Ueberführung in α-Propylchinolin wurden je 0.8 g α-Chinolylpropandiol mit 0.5 g amorphem Phosphor und 12 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) 8—9 Stunden im Einschmelzrohr auf 150—160° erhitzt. Die erkalteten Röhren öffneten sich beim Aufblasen unter starkem Druck. In der braungefärbten Lösung war Perjodid ausgeschieden. Der mit Wasser verdünnte Rohrinhalt wurde

mit Bisulfit versetzt und darauf mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Abdestilliren ein nach Chinaldin riechendes Oel, welches der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde. Die übergehende ölige Base erwies sich als jodfrei; sie gab in schwefelsaurer Lösung weder mit Eisenchlorid noch mit Bichromat Dunkelfärbung, enthielt demnach keine Tetrahydroverbindung. Dem Destillat wurde die Base durch Aether entzogen, durch Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure wurde sie in das Pikrat übergeführt, welches aus Sprit in gelben, flachen, breiten Nadeln krystallisirte. Nach zweimaligem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt des Pikrats constant bei 155—157°. Die Ausbeute an einmal umkrystallisirtem Pikrat betrug etwa 2 g aus 1.6 g Chinolylpropandiol. Durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure und wiederholtes Extrahiren der Pikrinsäure mit Aether wurde das gereinigte Pikrat in das salzsaure Salz verwandelt. Dasselbe wird aus absolut-alkoholischer Lösung durch Aether zunächst harzig gefällt, wird aber bald fest und krystallinisch; es zerfliesst an der Luft.

Das Goldsalz scheidet sich zuerst harzig aus, wird aber nach kurzer Zeit krystallinisch und schmilzt lufttrocken bei 124 — 126°. Die Platindoppelverbindung krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure in orangerothen, langen Nadeln mit zwei Molekülen Krystallwasser (gefunden 4.80 pCt. Gewichtsverlust statt 4.57 pCt.). Nach dem Trocknen bei 130 — 140° schmolz dasselbe bei ca. 194° unter Zersetzung.

0.2249 g lufttrocknes Salz verlor bei 130 — 140° 0.0108 g an Gewicht.
0.2141 g Subst. bei 130 — 140° getrocknet, hinterliess 0.0557 g Pt.

$(C_{19}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.87. Gef. Pt 26.01.

Zum Vergleich wurde das α-Isopropylchinolin[1]) aus α-Isopropylcinchoninsäure dargestellt. Der Schmelzpunkt dieser Säure, welche sowohl aus Sprit wie aus Wasser umkrystallisirt wurde, blieb constant bei 155° (uncorrig.), wurde also um etwa 9° höher gefunden, als ihn Doebner angiebt. Die Säure wurde nun mit der vierfachen Menge Kalk gemischt erhitzt und die so gewonnene Base durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und in das Pikrat übergeführt.

Das dreimal aus Sprit umkrystallisirte Pikrat stimmte in Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt (154—155°) nahezu vollständig überein mit dem entsprechenden Salz der aus α-Chinolylpropandiol gewonnenen Base. Dieselbe Uebereinstimmung zeigten auch die anderen Salze. Aus dem zerfliesslichen salzsauren Salz wurde das Hydrochloraurat dargestellt, welches zunächst harzig ausfiel, bald krystallinisch wurde und aus heisser, verdünnter Salzsäure in Nadeln

[1]) Doebner, Ann. d. Chem. 242, 274.

(Schmp. ca. 123°) krystallisirte. Das Platinsalz des α-Isopropylchinolins wurde in orangerothen Nädelchen erhalten, die nach dem Trocknen gleichzeitig mit dem Salz anderer Provenienz bei 195° unter Zersetzung schmolzen. Dieselben enthielten zwei Moleküle Krystallwasser (4.67 pCt. Gewichtsverlust bei 120—130° statt 4.57 pCt.). Zum Ueberfluss wurde dasselbe noch analysirt, nachdem es bei 120—130° getrocknet war.

0.2245 g Sbst.: 0.0581 g Pt.

$(C_{12}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.87. Gef. Pt 25.88.

Die Identität der durch Reduction von α-Chinolylpropandiol gewonnenen Base mit α-Isopropylchinolin kann demnach als erwiesen gelten.

α-Chinolylbutantriol, $C_9H_6N.C_4H_6(OH)_3$.

4 g α-Chinolylpropandiol wurden mit 8 ccm 40-procentiger Formaldehyd-Lösung im Einschmelzrohr 40 Stunden im Wasserbad erhitzt. Den Rohrinhalt verdampft man in einer Schale auf dem Wasserbad zur Trockne, löst den Rückstand in heissem Wasser, filtrirt die heisse Lösung von etwas dunklem Harz und krystallisirt die beim Erkalten auskrystallisirte Base aus Essigester um. Zur Analyse wurde dieselbe zweimal aus Essigester und einmal aus Benzol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Sie schmolz bei 143°.

0.2066 g Sbst.: 0.5090 g CO_2, 0.1230 g H_2O.

$C_{13}H_{15}NO_3$. Ber. C 66.95, H 6.44.
Gef. » 67.19, » 6.61.

Die Ausbeute betrug etwa 2.5 g aus 4 g Chinolylpropandiol. Das α-Chinolylbutantriol ist leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Essigester, schwer löslich in Benzol und in Aether.

Das salzsaure Salz fällt aus absolut alkoholischer Lösung durch Aether zunächst harzig, wird aber bald krystallinisch und schmilzt bei 143—146°.

0.2066 g Salz bei 100—110° getrocknet: 0.1181 g AgCl.

$C_{13}H_{15}NO_3$, HCl. Ber. Cl 13.17. Gef. Cl 13.02.

Das Platinsalz ist leicht löslich. Das Goldsalz fällt zuerst harzig aus, wird aber bald schön krystallinisch. Nochmals aus heisser, verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Goldchlorid umkrystallisirt, scheidet es sich beim Erkalten in glänzenden, gelben Blättchen aus, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten (gefunden 3.87 pCt. Gewichtsverlust bei 120—130° statt 3.14 pCt.). Lufttrocken schmilzt dasselbe bei 86°, nach dem Trocknen bei 110° aber bei 122—123°.

0.2195 g Sbst. bei 120—130° getrocknet: 0.0756 g Au.

$C_{13}H_{15}NO_3.HAuCl_4$. Ber. Au 34.37. Gef. Au 34.44.

Zur Oxydation wurden 0.2 g α-Chinolylbutantriol mit 3 ccm reiner Salpetersäure im Wasserbad 8—9 Stunden erhitzt, bis eine Probe mit überschüssigem, verdünntem Ammoniak keine Trübung mehr gab. Dann wurde zur Trockne verdampft, der krystallinische, schwach gelbliche Rückstand in heissem Wasser gelöst, von wenig Harz filtrirt, mit Ammoniak übersättigt und nach Verjagen des überschüssigen Ammoniaks mit Bleiacetat versetzt. Der ausfallende Niederschlag wurde gut ausgewaschen und unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei schied nach dem Einengen und Erkalten in reichlicher Menge Nadeln von Chinaldinsäure aus. Dieselbe schmolz, auf dem Wasserbad getrocknet, bei 156°. Bei stärkerem Erhitzen spaltete sich dieselbe in Kohlensäure und Chinolin, welches durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und durch Ueberführung in das Pikrat (Schmp. 202°) identificirt wurde.

Auffallender Weise giebt das α-Chinolylbutantriol bei sechsstündigem Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Einschmelzrohr auf 150—160° nicht das erwartete Tertiärbutylchinolin, sondern dasselbe α-Isopropylchinolin, welches auch aus dem α-Chinolylpropandiol entstanden war. Die durch Reduction gewonnene Base wurde durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren ihres Pikrats (Schmp. 155—157°) gereinigt. Auch das Platinsalz stimmte in Schmelzpunkt, Eigenschaften und Krystallwassergehalt überein mit dem des α-Isopropylchinolins. 0.1764 g lufttrocknes Platinsalz verlor 0.0085 g bei 110°, also 4.82 pCt. an Gewicht (berechnet für 2 Mol. Wasser 4.57 pCt.).

0.1679 g Salz bei 110° getrocknet: 0.0435 g Pt.

$(C_{12}H_{13}N_2)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.87. Gef. Pt 25.90.

Ausser dem Isopropylchinolin war noch eine jodhaltige Base entstanden, welche, aus Methylalkohol krystallisirt, bei 132—134° schmolz und ein in Alkohol schwer lösliches, gelbes Jodhydrat lieferte. Erhitzt man α-Chinolylbutantriol mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Einschmelzrohr auf ca. 135°, so entstehen wieder andere jodhaltige Producte, welche noch nicht genauer untersucht sind. Nach siebenstündigem Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.5) und amorphem Phosphor konnte das α-Chinolylbutantriol zum grössten Theil unverändert wiedergewonnen werden; es hatte sich dabei nur eine geringe Menge eines Jodhydrins gebildet.

Der so leicht erfolgende Uebergang von α-Chinolylbutantriol in α-Isopropylchinolin erweckt den Verdacht, dass die erstere Base am Ende weiter nichts sei als α-Chinolylpropandiol, welches ein Molekül Formaldehyd in krystallwasserähnlicher Bindung[1]) enthält. Wenn

[1]) Vergl. Manasse, diese Berichte 27, 2411.

man α-Chinolylbutantriol im Reagirrohr erhitzt, so tritt allerdings Formaldehyd-Geruch auf, aber dasselbe ist auch der Fall bei dem neulich von mir beschriebenen γ-Chinolylpropandiol, in welchem sich die Gegenwart zweier Hydroxyle durch die Darstellung der beiden Jodhydrine nachweisen liess. Uebrigens ist es auch wenig wahrscheinlich, dass dieses die Stelle von Krystallwasser vertretende Molekül Formaldehyd auch in die Zusammensetzung des krystallisirten salzsauren und Gold-Salzes eingehen sollte.

Ferner sprechen folgende Beobachtungen gegen die Annahme eines krystallwasserähnlich gebundenen Moleküls Formaldehyd im α-Chinolylbutantriol. Eine Lösung der Base in verdünnter Essigsäure reagirt bei kurzem Erwärmen im Wasserbad nicht mit essigsaurem Phenylhydrazin, mit welchem Reagens selbst stark verdünnte Formaldehydlösungen sehr rasch eine bedeutende Fällung geben. Erst nach einstündigem Erwärmen gab das Chinaldinderivat eine Trübung und schied allmählich etwas dunkles Harz ab. Beim Kochen des α-Chinolylbutantriols mit mässig concentrirter Salzsäure und etwas Phloroglucin — dem von Tollens[1]) empfohlenen empfindlichen Reagens auf Formaldehyd — tritt Gelbfärbung ein, aber die Lösung scheidet nichts aus. Nach längerem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge oder mit starkem Ammoniak konnte das α-Chinolylbutantriol unverändert wieder gewonnen werden. Leider wollte die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylverbindung nicht krystallisiren und gab auch keine krystallisirten Salze. Von der ursprünglichen Base unterscheidet sie sich durch ihre grosse Löslichkeit in Aether. Durch Verseifen der harzigen Acetylverbindung mittels verdünnter Schwefelsäure wurde das krystallisirte α-Chinolylbutantriol (Schmp. 143°) regenerirt. Die Versuche zum Nachweis dreier Hydroxyle in dieser Base werden fortgesetzt. Derselbe ist um so mehr erwünscht, weil das Lepidin kein Triformaldehyd-Condensationsproduct bildet.

Das γ-Chinolylpropandiol konnte nach 40-stündigem Erwärmen mit der doppelten Menge 40-procentiger Formaldehydlösung im Einschmelzrohr bei 100° sowie auch bei 10-stündigem Erhitzen auf 140° unverändert wieder gewonnen werden. Im letzteren Falle hatte sich etwas Harz gebildet, welches sich in salzsaurer Lösung intensiv grün färbte. Die Bildung einer dem α-Chinolylbutantriol entsprechenden Triformaldehydverbindung des Lepidins liess sich also bisher nicht verwirklichen, während die Condensation mit ein und zwei Molekülen Formaldehyd beim Lepidin ebenso leicht erfolgt wie beim Chinaldin. Vielleicht sind es räumliche Hindernisse, welche der Bildung des γ-Chinolylbutantriols entgegenstehen. Von diesem Gesichtspunkt aus,

[1]) Ann. d. Chem. 299, 317.

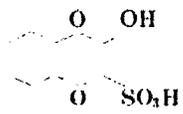
würde es von Interesse sein, zu prüfen, ob nicht das γ-Picolin befähigt ist, sich mit drei Molekülen Formaldehyd zu condensiren. Ferner soll versucht werden, gemischte Condensationsproducte darzustellen, in welchen ein Wasserstoffatom der Methylgruppe des Chinaldins oder Lepidins durch Methylol, ein zweites durch ein anderes Radical ersetzt ist.

Hr. Carl Bernhart hat mich bei den vorstehend beschriebenen Versuchen wiederum in energischster und dankenswerthester Weise unterstützt.

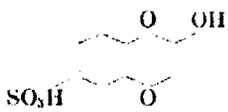
30. Franz Gaess: Ueber Darstellung und Eigenschaften einer Oxynaphtochinonsulfosäure aus Naphtolgelb S und die dabei entstehenden Zwischenproducte.

(Eingegangen am 23. Januar.)

Bis vor Kurzem war die von Graebe dargestellte die einzige bekannte Oxynaphtochinonsulfosäure[1]); man nimmt für sie die Constitution



an[2]). Einer Ende 1897 von der Actiengesellschaft für Anilin-Fabrication durch Sulfuriren von β-Oxy-α-naphtochinon dargestellten β-Oxy-α-naphtochinonsulfosäure wird dieselbe Constitutionsformel zuerkannt[3]). Die Darstellung einer anderen β-Oxy-α-naphtochinonsulfosäure, welcher die Constitution



zugeschrieben wird, bildet den Gegenstand einer Patentanmeldung derselben Firma[4]).

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung einer neuen Oxynaphtochinonsulfosäure diente mir das leicht zugängliche Naphtolgelb S, dessen Ueberführbarkeit in Diaminonaphtol- bezw. Aminonaphtochinonimid-Sulfosäure schon von Lauterbach[5]) gezeigt wurde.

---

[1]) Beilstein, Handb., 3. Aufl., Bd. 3, S. 388.
[2]) Reverdin und Fulda, Naphtalinderivate, I. Theil, Taf. 30.
[3]) D. R.-P. No. 99759, Chem. Industrie 21, 533.
[4]) Patentanmeldung A No. 5483/12.
[5]) Diese Berichte 14, 2029.

Die Aminonaphtochinonimidsulfosäure lässt sich, wie ich fand, ohne besondere Schwierigkeiten in Oxynaphtochinonsulfosäure umwandeln.

Da dem Naphtolgelb S die Formel einer 2.4-Dinitronaphtol-(1)-7-sulfosäure zukommt, so ist die Constitution der Diaminonaphtolsulfosäure von vornherein bestimmt, dagegen bedarf die Feststellung derjenigen der daraus zu gewinnenden Aminonaphtochinonimid-, Aminonaphtochinon- und Oxynaphtochinon-Sulfosäure einer besonderen Untersuchung.]

β_1-α_2-Diamino-α_1-naphtol-β_4-sulfosäure.

Lauterbach beschränkt sich bezüglich der Darstellung und Eigenschaften der Säure auf die Angabe, dass er sie durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Form eines Doppelsalzes der Zusammensetzung $[C_{10}H_4(NH_2)_2(OH)SO_3]_2Sn + 2HCl + 4SnCl_2$ erhalten habe, aus welchem durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff eine sich beim Eindampfen zersetzende Lösung entstehe.

Ich habe nun gefunden, dass es leicht gelingt, die Säure in zinnfreiem Zustande zu erhalten, wenn man die Reduction mit wenig mehr, als der theoretischen Menge Zinn und einem erheblichen Ueberschuss an starker Salzsäure unter Einhaltung eines lebhaften Reactionsverlaufes vornimmt.

Viel leichter gelingt die Reduction mittels Natriumhyposulfit. Man versetzt eine concentrirte wässrige Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium mit der zur Ueberführung in Natriumhyposulfit nöthigen Menge Zinkstaub und setzt dann das trockne Naphtolgelb S rasch nach und nach zu, wobei die Reduction unter heftigem Kochen sofort vor sich geht; wird Naphtolgelb S nicht mehr entfärbt, so ist das Natriumhyposulfit aufgebraucht, man filtrirt dann mittels Saugtrichter sofort in Salzsäure und wäscht den Rückstand mit etwas heissem Wasser aus. Das salzsaure Salz der Diaminonaphtolsulfosäure scheidet sich in nahezu farblosen Nadeln in sehr guter Ausbeute ab.

Zur Reinigung krystallisirt man aus mit Salzsäure versetztem Wasser um, wobei man je nach der Concentration die salzsaure Diaminonaphtolsulfosäure in grösseren oder kleineren, lang gestreckten, rhombischen Täfelchen erhält, welche man absaugt, im Vacuum über kaustischem Kali trocknet und von überschüssiger Salzsäure befreit.

0.2302 g Sbst.: 20.8 ccm N (22.5°, 746 mm).
0.2336 g Sbst.: 0.1850 g $BaSO_4$ = 0.0254 g S.
0.2818 g Sbst.: 0.1338 g AgCl = 0.0332 g Cl.

$C_{10}H_{11}N_2SO_4Cl$. Ber. N 9.65, S 11.03, Cl 12.24.
Gef. » 10.03, » 10.87, » 11.75.

Beim Trocknen in der Hitze verliert der Körper Chlorwasserstoff. Das salzsaure Salz färbt sich an der Luft rasch schwach röthlich; in Wasser löst es sich ziemlich leicht und wird durch Salzsäure, in der es schwer löslich ist, nahezu vollständig ausgefällt; in Alkohol ist es unlöslich. Auf Zusatz von Natriumhydrat, Ammoniak, Aetzbaryt oder beim Erwärmen mit essigsaurem Natrium findet Lösung statt; die Lösungen sind anfangs schmutzig grüngelb gefärbt, röthen sich aber sehr rasch, eine Eigenschaft, welche auch die Lösung des salzsauren Salzes, wenn auch in geringerem Maasse, zeigt.

Reibt man die salzsaure Diaminonaphtolsulfosäure mit einem geringen Ueberschuss an entwässertem essigsaurem Natrium zusammen, übergiesst mit Essigsäureanhydrid und unterstützt die eingetretene Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade, so erhält man das Natriumsalz der Triacetyldiaminonaphtolsulfosäure; da diese in Alkohol unlöslich ist, so kocht man die Reactionsmasse zur Entfernung von Verunreinigungen am besten mit Alkohol aus. Durch Auflösen des Rückstandes in Wasser und Zusatz von Chlorbaryum erhält man das in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht lösliche Baryumsalz der Acetylverbindung, das in langen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, welche sich beim Trocknen zu einer asbestartigen Masse zusammenlagern.

0.2042 g Sbst.: 0.3200 g CO_2, 0.0858 g H_2O.
0.2082 g Sbst.: 12 ccm N (26°, 740 mm).
0.2348 g Sbst.: 0.0590 g $BaSO_4$ = 0.0347 g Ba.

$(C_{16}H_{15}N_2O_7S)_2Ba$. Ber. C 42.90, H 3.34, N 6.22, Ba 15.34.
Gef. » 42.69, » 4.66, » 6.25, » 14.77.

1.0038 g Sbst.: 0.1260 g H_2O.

$(C_{16}H_{15}N_2O_7S)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Ber. 12.13. Gef. 12.55.

Das Baryumsalz der Acetylverbindung ist hygroskopisch und äusserst schwer verbrennlich. Uebergiesst man das Salz mit Natronlauge, so findet Hellgelbfärbung und Lösung, beim Erwärmen Ammoniakentwickelung und Dunkelgelbfärbung statt, auch beim Erwärmen mit Ammoniak tritt Dunkelgelbfärbung ein. Bei Zusatz von Eisenchloridlösung findet zunächst Bräunung der Lösung und dann plötzlich Entfärbung unter Abscheidung hellgelber Kryställchen statt.

Amino-naphtochinonimid-sulfosäure.

Von Lauterbach durch Oxydation der salzsauren Lösung der Diaminonaphtolsulfosäure mit Eisenchlorid erhalten[1]). Die Säure entsteht auch, wenn man in eine kalt bereitete, ammoniakalische Lösung unter Vermeidung von Erwärmung Luft einbläst, wobei sie sich als rothes Krystallpulver abscheidet, oder bei Zugabe von salpetrigsaurem

[1]) Diese Berichte 14, 2030.

Natrium zur salzsauren Lösung der Diaminonaphtolsulfosäure, wobei sie in glänzend ziegelrothen Blättchen ausfällt. Zur Reinigung kann man, wie Lauterbach angiebt, aus heissem Wasser umkrystallisiren oder in wässrigem Ammoniak lösen und mit Salzsäure wieder ausfällen.

Analyse der durch Einblasen von Luft erhaltenen Säure.

0.1912 g Sbst.: 19.2 ccm N (21°, 739 mm).

0.1894 g Sbst.: 0.1700 g $BaSO_4$ = 0.0233 g S.

$C_{10}H_7N_2O_4S$. Ber. N 11.11, S 12.7.
Gef. » 11.12, » 12.32.

Analyse des mittels salpetriger Säure erhaltenen Körpers.

0.1958 g Sbst.: 19 ccm N (22°, 743 mm).

$C_{10}H_5N_2O_4S$. Ber. N 11.11. Gef. N 10.73.

Ueber die Eigenschaften der Aminonaphtochinonimidsulfosäure macht Lauterbach nur wenige Angaben, welche ich übrigens durchweg bestätigen kann; hervorgehoben sei der gänzliche Mangel basischer Eigenschaften, welcher beim Behandeln der Säure mit Salzsäure und Schwefelsäure beobachtet wurde. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit gelbrother Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

Mit Salzsäure bildet sie kein Salz. Durch überschüssiges Ammoniak entsteht eine gelbrothe Lösung, aus der sich beim Stehen kleine, undeutliche, rothe Kryställchen des Ammoniumsalzes abscheiden, die sich in heissem Wasser leicht lösen. Auf Zusatz von Chlorbaryum zur heissen Lösung des Ammoniumsalzes fällt das Baryumsalz in rothen, mikroskopischen Blättchen aus, die kein Krystallwasser enthalten und in Wasser sehr schwer löslich sind.

0.4840 g Sbst.: 0.1690 g $BaSO_4$ = 0.0994 g Ba.

$(C_{10}H_7N_2SO_4)_2Ba$. Ber. Ba 21.44. Gef. Ba 21.15.

Reibt man die Aminonaphtochinonimidsulfosäure mit etwa dem doppelten Gewicht 30-procentiger Natronlauge zusammen, so entsteht, unter Auftreten von etwas Ammoniak, eine gelbe Lösung, die gleich darauf zu einem dicken Brei goldglänzender, gelber Blättchen erstarrt, aus welchen durch Zusatz von verdünnter Salzsäure Aminonaphtochinonimidsulfosäure wieder abgeschieden werden konnte.

Bei längerem Stehen der Krystalle in Natronlauge lösen sie sich unter starker Ammoniakentwickelung auf.

Kocht man die Aminonaphtochinonimidsulfosäure mit dem 15-fachen Gewicht Wasser, so findet unter Braunfärbung nach etwa 7 Stunden völlige Lösung statt. Auf Zusatz von Chlorbaryum entsteht nach einiger Zeit ein aus kleinen, dunkel gefärbten Kryställchen, die unter dem Mikroskop gesehen, als sternförmige Nädelchen erscheinen, bestehender Niederschlag.

0.1910 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 745 mm).
0.4498 g Sbst.: 0.1598 g $BaSO_4$ = 0.09396 g Ba.

$(C_{10}H_5NSO_5)_2Ba$. Ber. N 4.36, Ba 21.37.
Gef. » 4.17, » 20.89.

Der Körper wurde noch nicht näher untersucht, kann aber nach seiner Zusammensetzung nur oxynaphtochinonimid- oder aminonaphtochinon-sulfosaures Baryum sein.

Kocht man die Aminonaphtochinonimidsulfosäure mit verdünnter Salzsäure, so tritt zunächst Lösung ein, und nach etwa dreistündigem Kochen bringt Wasser keine Fällung mehr hervor. Man dampft hierauf zur Entfernung des Chlorwasserstoffs ab, löst wieder auf und erhält dann beim Stehen gelbe, glänzende Blättchen, die sich unter dem Mikroskop als sechsseitige und rhombische Täfelchen darstellen und stickstofffrei sind.

Durch Zusatz von Chlorbaryum entsteht ein in Nädelchen krystallisirendes, saures Barytsalz.

0.2120 g Sbst.: 0.2830 g CO_2, 0.0378 g H_2O.
0.1872 g Sbst.: 0.0662 g $BaSO_4$ = 0.0389 g Ba.

$(C_{10}H_5SO_7)_2Ba$. Ber. C 37.3. H 1.55. Ba 21.36.
Gef. » 36.4, » 1.98, » 20.79.

Analyse des neutralen Barytsalzes (s. u.).

0.2658 g Sbst: 0.1554 g $BaSO_4$ = 0.0914 g Ba.

$C_{10}H_4SO_6Ba$. Ber. 35.24. Gef. 34.39.

Der durch Kochen mit verdünnter Salzsäure entstehende Körper ist nach Analyse und Verhalten eine Oxynaphtochinonsulfosäure.

Merkwürdig ist das Verhalten der Aminonaphtochinonimidsulfosäure beim Kochen mit wässrigem Ammoniak. Schon nach kurzer Zeit ist die Säure grösstentheils verschwunden. Versetzt man nach etwa dreistündigem Kochen mit Salzsäure, so scheidet sich in beträchtlicher Menge ein dunkler, schwach metallglänzender Niederschlag kleiner Kryställchen ab, der sich in Wasser mit brauner Farbe leicht löst und von Eisenchlorid zu einem violet färbenden Säurefarbstoff oxydirt wird. Wie es scheint, entsteht der gleiche Farbstoff beim Durchleiten von Luft durch die heisse, ammoniakalische Lösung der Aminonaphtochinonimidsulfosäure; die Lösung färbt sich hierbei grün und wird, wenn nicht mehr genug Ammoniak vorhanden ist, rothviolet. Beim Stehen scheidet sich ein Theil des entstandenen Farbstoffes ab; durch Zusatz von Salzsäure wird die Abscheidung vollständiger. In wie weit der Farbstoff mit dem von Lauterbach beobachteten[1]) verwandt ist, müsste nähere Untersuchung zeigen.

[1]) Diese Berichte 14, 2030.

Acetamino-naphtochinon-sulfosäure.

Löst man triacetyldiaminonaphtolsulfosaures Baryum in Wasser und setzt zur zimmerwarmen, mit Essigsäure angesäuerten Lösung eine wässrige Lösung von Eisenchlorid, so färbt sich die Lösung dunkel, hellt sich aber auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid unter Abscheidung gelber Nadeln wieder auf.

Durch Umkrystallisiren dieser Nadeln aus heissem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich sind, Absaugen und Trocknen an der Luft erhält man glänzende, goldgelbe Nädelchen des Baryumsalzes der Acetaminonaphtochinonsulfosäure, welche ½ Molekül Krystallwasser enthalten.

0.2106 g Sbst.: 0.3078 g CO_2, 0.0514 g H_2O.
0.1904 g Sbst.: 6.7 ccm N (10°, 747 mm).
0.2774 g Sbst.: 0.0885 g $BaSO_4$.

$(C_{12}H_8NSO_6)_2Ba$. Ber. C 39.71, H 2.2, N 3.87, Ba 18.89.
Gef. » 39.87, » 2.7, » 4.13, » 18.74.

1.6050 g Sbst.: 0.0386 g H_2O.

$(C_{12}H_8NSO_6)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 2.36. Gef. H_2O 2.42.

Durch Umsetzung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge schwefelsauren Natriums oder durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid oder salpetrige Säure, auf das Natriumsalz der Triacetyldiaminonaphtolsulfosäure erhält man das Natriumsalz der Acetaminonaphtochinonsulfosäure. Es krystallisirt in langen, gelbrothen Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig löslich sind; sie enthalten 3 Moleküle Krystallwasser, das sie erst bei ca. 160° vollständig abgeben; das entwässerte Natriumsalz zieht begierig Wasser an.

0.2364 g Sbst.: 9.0 ccm N (15°, 754 mm).
0.2170 g Sbst.: 0.1556 g $BaSO_4$.
0.2938 g Sbst.: 0.0636 g Na_2SO_4.

$C_{10}H_8NSO_6Na$. Ber. N 4.41, S 10.09, Na 7.25.
Gef. » 4.42, » 9.85, » 7.01.

5.699 g Sbst.: 0.7659 g H_2O.

$C_{10}H_8NSO_6Na + 3H_2O$. Ber. H_2O 13.15. Gef. H_2O 13.44.

Weder beim Baryum-, noch beim Natrium-Salz konnten Isomere beobachtet werden; die Krystalle hatten bis zu den letzten Krystallisationen ein einheitliches Aussehen und auch unter dem Mikroskop waren nur gleiche Krystalle zu bemerken.

Wird die wässrige Lösung des acetaminonaphtochinonsulfosauren Natriums mit 1 Molekül Soda oder mit etwas verdünnter Schwefelsäure kurze Zeit gekocht, so findet nicht allein Abspaltung der Acetylgruppe, sondern sofort Umwandlung in Oxynaphtochinonsulfosäure statt.

Kocht man das Natriumsalz der Acetaminonaphtochinonsulfosäure mit einer essigsauren, wässrigen Anilinlösung, so findet die Ausscheidung schwach gelb gefärbter Nädelchen des Anilinsalzes der Acetaminonaphtochinonsulfosäure statt, welche 3 Molekül Krystallwasser enthalten; derselbe Körper wird durch Zusatz von salzsaurem Anilin zum genannten Salz erhalten.

0.1988 g Sbst.: 13.8 ccm N (19°, 741 mm).

0.1884 g Sbst.: 0.3908 g CO_2, 0.0730 g H_2O.

$C_{18}H_{16}SO_6N_2$. Ber. C 55.67, H 4.12, N 7.21.
Gef. » 56.57, » 4.3, » 7.77.

0.6187 g Sbst.: 0.0845 g H_2O.

$C_{18}H_{16}SO_6N_2 + 3H_2O$. Ber. 13.50. Gef. 13.65.

Beim Vermischen einer mit Essigsäure schwach angesäuerten Auflösung des acetaminonaphtochinonsulfosauren Natriums mit einer ebenfalls mit Essigsäure schwach angesäuerten Auflösung von *o*-Phenylendiamin und Erwärmen auf dem Wasserbade findet zunächst Rothfärbung und nach längerem Stehen die Abscheidung langer, rothbrauner Nadeln eines Salzes der Aminonaphtochinonsulfosäure mit *o*-Phenylendiamin statt. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser und lassen sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren.

0.2070 g Sbst.: 0.4020 g CO_2, 0.0910 g H_2O.

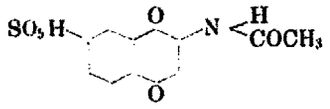
0.1884 g Sbst.: 20.4 ccm N (13°, 739 mm).

$C_{16}H_{15}N_3SO_5$. Ber. C 53.18, H 4.15, N 11.63.
Gef. » 52.92, » 4.88, » 12.43.

0.6700 g Sbst.: 0.0336 g H_2O.

$C_{16}H_{15}N_3SO_5 + H_2O$. Ber. H_2O 4.75. Gef. H_2O 5.01.

Da keine Eurhodinbildung eintrat, muss die Acetaminogruppe in β-Stellung angenommen werden und der Acetaminonaphtochinonsulfosäure die Constitution



zukommen.

Oxynaphtochinonsulfosäure.

Beim Kochen der Aminonaphtochinonimidsulfosäure mit überschüssiger Aetzbarytlösung findet Auflösung und unter Ammoniakentwickelung allmählich die Abscheidung eines schwer löslichen Baryumsalzes statt. Wenn kein Ammoniak mehr entweicht, filtrirt man ab und versetzt so lange mit Schwefelsäure, als noch Baryumsulfat ausfällt, worauf abfiltrirt und Kochsalz zugegeben wird, wodurch sich das saure Natriumsalz der entstandenen Oxynaphtochinonsulfosäure in schwach braun gefärbten Blättchen abscheidet. Durch Um-

krystallisiren erhält man hellgelbe, ungleich sechsseitige Tafeln, die beim Verwittern schwefelgelb werden.

0.2620 g Sbst.: 0.4122 g CO_2, 0.0536 g H_2O.
0.2565 g Sbst.: 0.2110 g $BaSO_4$, 0.029 g S.
0.3620 g Sbst.: 0.0902 g Na_2SO_4, 0.0292 g Na.

$C_{10}H_5SO_6Na$. Ber. C 43.40, H 1.81, S 11.59, Na 8.33.
Gef. » 42.90, » 2.27, » 11.30, » 8.07.

1.9665 g Sbst.: 0.3210 g H_2O.

$C_{10}H_5SO_6Na + 3H_2O$ Ber. H_2O 16.32. Gef. H_2O 16.36.

Setzt man zur Lösung des sauren Natriumsalzes ein Molekül Natriumhydrat, so färbt sich die helle Lösung dunkelorange und erstarrt auf Zusatz von Kochsalz zu einem dicken Brei braunrother Kryställchen; wird dieser abgesogen und mit heissem Wasser gelöst, so krystallisirt das neutrale Natriumsalz in rothen Kryställchen aus, welche lufttrocken braunroth sind und beim Trocknen in der Hitze schmutzig dunkelbraunroth werden.

0.3105 g Sbst.: 0.1510 g Na_2SO_4, 0.0489 g Na.

$C_{10}H_4SO_6Na_2$. Ber. Na 15.43. Gef. Na 15.74.

Durch Umsetzung des sauren Natriumsalzes mit Chlorbaryum erhält man das in gelben Nädelchen krystallisirende saure Baryumsalz.

0.4940 g Sbst.: 0.1770 g $BaSO_4$, 0.104 g Ba.

$(C_{10}H_5SO_6)_2Ba$. Ber. Ba 21.30. Gef. Ba 21.05.

1.4170 g Sbst.: 0.1420 g H_2O.

$(C_{10}H_5SO_6)_2Ba + 2H_2O$. Ber. H_2O 10.07. Gef. H_2O 10.02.

Das saure Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Setzt man die berechnete Menge Chlorbaryumlösung allmählich zu einer stark verdünnten, heissen, wässrigen Lösung des neutralen Natriumsalzes, so scheiden sich lange, gelbrothe Nadeln des neutralen Barymsalzes ab.

0.5430 g Sbst.: 0.3282 g $BaSO_4$, 0.1929 g Ba.

$C_{10}H_4SO_6Ba$. Ber. Ba 35.22. Gef. Ba 35.53.

1.9896 g Sbst.: 0.284 g H_2O.

$C_{10}H_4SO_6Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 13.94. Gef. H_2O 14.27.

Das neutrale Baryumsalz ist in Wasser schwer löslich, auf Zusatz von Salzsäure wird die gelbrothe Lösung des neutralen Salzes sofort gelb.

Kocht man das saure Natriumsalz der Oxynaphtochinonsulfosäure in wässriger, alkoholischer oder wässrig-essigsaurer Lösung mit zwei oder vier Theilen Anilin, so erhält man immer denselben Körper. Zwar besitzen die nach den verschiedenen Methoden entstehenden Einwirkungsproducte gewisse Verschiedenheiten in Bezug auf Farbe und Löslichkeit, die Analysen zeigten aber die Gleichheit der em-

pirischen Zusammensetzung und im chemischen Verhalten ist keine Verschiedenheit zu beobachten. Als bestes Verfahren bewährte sich das Kochen von einem Theil sauren Natriumsalzes mit 1.5 Theilen Anilin in verdünnter Essigsäure, wobei sich schon nach kurzer Zeit das Reactionsproduct abscheidet. Zur Reinigung kann man aus Wasser umkrystallisiren, dem man zweckmässig etwas Ammoniak zusetzt, wodurch die Löslichkeit sehr erhöht wird. Aus der ammoniakalischen, roth gefärbten Lösung, scheiden sich prächtig goldglänzende, feurig-rothe Krystalle ab, welche sich unter dem Mikroskop als sechsseitige Blättchen darstellen. Die durch Kochen des oxynaphtochinonsulfosauren Natriums mit vier Theilen Anilin gewonnenen Krystalle sind viel grösser, als die nach dem anderen Verfahren erhaltenen.

Eine Reihe von Stickstoffbestimmungen, welche mit den Präparaten der verschiedenen Darstellungsweisen vorgenommen wurden, zeigte den gleichen Stickstoffgehalt derselben:

6.91, 6.72, 6.40, 6.75, 6.48, 6.63 pCt. N.

Die Präparate erwiesen sich als frei von Natrium; das Natrium des oxynaphtochinonsulfosauren Salzes war also bei der Einwirkung des Anilins abgespalten worden. Durch Zusatz von Chlorbaryum zum Einwirkungsproduct des Anilins fällt aus der wässrigen Lösung ein feurig-roth gefärbtes Baryumsalz aus, während die nahezu farblose Mutterlauge Anilin enthält, das durch Diazotirung nachgewiesen wurde.

0.1956 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 747 mm).
0.2524 g Sbst.: 0.0733 g $BaSO_4$ = 0.0131 g Ba.

$(C_{16}H_{10}NSO_5)_2Ba$. Ber. N 3.53, Ba 17.27.
Gef. » 4.42, » 17.07.

Der Körper ist sonach das Baryumsalz einer Anilinonaphtochinonsulfosäure, während das Einwirkungsproduct des Anilins als das Anilinsalz dieser Säure anzusprechen ist.

0.1940 g Sbst.: 0.4562 g CO_2, 0.0862 g H_2O.
0.1958 g Sbst.: 12.2 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{22}H_{18}N_2SO_5$. Ber. C 62.56, H 4.26, N 6.63.
Gef. » 63.28, » 4.61, » 6.42.

Lässt man eine wässrige Lösung des anilinonaphtochinonsulfosauren Anilins in starke Salzsäure einlaufen, so scheidet sich das Salz unverändert ab.

0.1687 g Sbst.: 10.7 ccm N (25°, 743 mm).

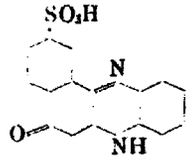
$C_{22}H_{18}N_2SO_5$. Ber. N 6.63. Gef. N 6.97.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder beim Erwärmen mit kaustischen Alkalien verschwindet die rothe Farbe der Lösung rasch und macht einer rothgelben Platz, während in letzterem Falle

starker Anilingeruch auftritt; auch bei längerem Kochen mit wässrigem Ammoniak tritt Spaltung ein.

Schüttelt man die Lösung des sauren oxynaphtochinonsulfosauren Natriums mit Phenylhydrazin in wässrig essigsaurer Lösung, so färbt sich die Lösung intensiv orange und Kochsalz scheidet aus derselben einen gelben Niederschlag ab, der Wolle im schwefelsauren Bade schön gelb orange färbt. Der Körper, dessen Untersuchung noch nicht beendigt ist, dürfte als ein Hydrazon anzusehen sein.

Bringt man eine wässrige Lösung von 1 Mol.-Gew. oxynaphtochinonsulfosaurem Natrium mit einer eben solchen Lösung von 1 Mol.-Gew. *o*-Phenylendiamin bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so färbt sich die Lösung intensiv gelbroth und verdickt sich nach einigem Stehen zu einer Gallerte, die allmählich in rothe Kryställchen zerfällt. Setzt man Essigsäure zu, so erhält man einen eigelb gefärbten Krystallbrei. In Wasser ist die Verbindung selbst beim Sieden kaum löslich; auf Zusatz von Alkalien entsteht eine blutrothe Lösung, aus der Kochsalz ein gelbes Natriumsalz ausscheidet, das sich in Wasser leicht mit rother Farbe löst. Ein Ueberschuss an starker Natronlauge fällt das Natriumsalz in rothen Kryställchen, die beim Erwärmen leicht wieder in Lösung gehen; beim Erkalten scheiden sich dann rothe Nädelchen ab, welche ziemlich rasch gelb werden. Setzt man zur Lösung des Natriumsalzes Essigsäure, so entsteht eine Fällung blaurother Nädelchen, welche beim Stehen ihre Farbe ebenfalls in Gelb verwandeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit carmoisinrother Farbe, die bei Zusatz von Wasser in ein intensives Gelb umschlägt, worauf sich der zuvor gelöste Körper in gelben Flocken wieder ausscheidet. Wird die Verbindung mit concentrirter Salzsäure einige Stunden auf 200° erhitzt, so findet sich nach dem Erkalten im Rohr ein Brei von messingglänzenden, röthlich gefärbten, flachen Nädelchen der unveränderten Substanz. Der Körper ist nach seinem ganzen Verhalten als Eurhodolsulfosäure anzusehen, seiner Entstehung gemäss kommt ihm die Constitution



zu.

Mischt man die wässrigen Lösungen gleicher Moleküle salzsauren Phenyl-*o*-phenylendiamins und oxynaphtochinonsulfosauren Natriums bei Zimmertemperatur, so entsteht eine braunrothe Lösung, aus der sich beim Stehen ein krystallinischer, hell braungelber Niederschlag abscheidet, der nach und nach eine braunrothe Farbe annimmt. Nach

mehrtägigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgekocht und der Rückstand mit Soda gelöst. Aus der Lösung scheidet sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag eines in heissem Wasser leicht löslichen Natriumsalzes ab; auf Zusatz von Salzsäure zur wässrigen Lösung desselben fällt eine in Wasser schwer lösliche, braunroth gefärbte Säure in kleinen Kryställchen aus, welche in heissem Wasser etwas löslich sind. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine im auffallenden Licht braungrün, ein durchfallendes Licht blauroth erscheinende Lösung, welche beim Verdünnen erst grün wird, worauf sich bei weiterem Wasserzusatz ein gelbbrauner Niederschlag abscheidet. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf ca. 220° spaltet sich der Körper, und es entsteht ein in Alkohol mit rosenrother Farbe löslicher, prachtvoll gelbroth fluorescirender Farbstoff, dessen alkoholische Lösung sich mit Salzsäure gelb färbt.

Der Körper ist hiernach als 1.2.4.7-Rosindonsulfosäure anzusehen[1]).

Freiburg i/B., den 21. Januar 1899.

31. S. Tanatar: Zur Kenntniss des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 23. Januar.)

Ueber die Constitution des Hydroxylamins sind die Chemiker noch nicht einer Meinung. Folgende Beobachtungen mögen Einiges zur Beurtheilung dieser Frage beitragen.

1. In einigen Fällen wirkt Hydroxylamin, eins der stärksten Reductionsmittel, oxydirend. Die meisten beobachteten Fälle[2]) sind aber nicht einfach und lassen auch andere Deutung zu. F. Haber hat gefunden[3]), dass Hydroxylamin in alkalischer Lösung Eisenoxydulhydrat in's Oxydhydrat überführt. Diese oxydirende Wirkung kommt aber nur dem freien Hydroxylamin in alkalischer Lösung zu, während Hydroxylaminsalze in saurer Lösung umgekehrt Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen reduciren. Daher nimmt Hr. Haber an, dass Hydroxylamin in alkalischer Lösung tautomer ist im Sinne folgender Formeln:

1. NH_3O 2. $NH_2 . OH$.

[1]) Friedländer, Theerfabrication, III, 346 und 348. Ann. d. Chem. 256, 249.

[2]) Biltz, diese Berichte 29, 2080; E. v. Meyer, Journ. für prakt. Chem. 17, 497; Walder, diese Berichte 19; S. Tanatar, Fumarsaures Hydroxylamin, diese Berichte 29.

[3]) Diese Berichte 29, 2444.

Ich will hier eine ebenso einfache und glatte Reaction beschreiben, wo Hydroxylamin in saurer Lösung (also auch Hydroxylaminsalze) oxydirend wirkt. Sehr leicht wird nämlich schweflige Säure durch Hydroxylaminsalze zu Schwefelsäure oxydirt, wobei Hydroxylamin selbst vollständig zu Ammoniak reducirt wird. Sättigt man eine kalte 10-procentige Lösung des salzsauren oder schwefelsauren Hydroxylamins mit gasförmigem Schwefeldioxyd, lässt die Lösung verkorkt über Nacht stehen und dampft dann auf dem Wasserbade bis zur Trockne ab, so bekommt man die Krystalle des sauren Ammoniumsulfats. Die Lösung dieser Krystalle giebt bisweilen gar keine Fällung beim Kochen mit Fehling'scher Lösung; bisweilen bleibt noch ein wenig Hydroxylaminsalz dem Ammoniumsalze beigemischt. Behandelt man die Krystalle mit kochendem Alkohol, so zieht dieser eine jedenfalls kleine Menge des Hydroxylaminsalzes aus und hinterlässt ganz reines, saures Ammoniumsulfat. Hydroxylamin oxydirt also die schweflige Säure zu Schwefelsäure und wird dabei zu Ammoniak reducirt:

$$H_2SO_3 + NH_3O.\,HCl = NH_4.\,HSO_4 + HCl.$$

Es ist constatirt worden, dass auch bei unzureichender Menge der schwefligen Säure nur Ammoniak und kein Hydrazin gebildet wird. Sonst wäre es möglich, Hydrazinhydrat als Oxyd des Ammoniaks und Hydroxylamin als dessen Superoxyd zu betrachten. Auch bei der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs geht Hydrazin nicht in Ammoniak über. Da Hydrazinsulfat auch nach zwanzigstündigem Erwärmen mit schwefliger Säure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° nicht verändert wird, so kann die Reaction mit schwefliger Säure in besonderen Fällen zur Unterscheidung des Hydroxylamins von Hydrazin dienen.

2. Zerriebenes Phosphorpentachlorid (10 g) wirkt[1]) auf trocknes, fein gepulvertes, salzsaures Hydroxylamin (3 g) in der Kälte sehr langsam ein. Doch entwickelt sich fortwährend Chlorwasserstoff und das Gemisch erwärmt sich merklich. Erwärmt man das Gemisch (in einem langhalsigen, mit Kork und Ableitungsrohr versehenen Kolben) auf dem Wasserbade, so geht die Reaction viel energischer; das Gemisch wird halbflüssig und hat die Neigung sich zusammenzuballen. Nach einer halben Stunde nimmt die Entwickelung des Chlorwasserstoffes ab. Die gebildeten Klumpen habe ich mit einem Glasstabe zerrieben und noch eine halbe Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Ueberschuss des Phosphorpentachlorids mit Wasser zersetzt, die Lösung gekocht, filtrirt und abgedampft. Vor dem Abdampfen zeigte die Probe mit Fehling'scher Lösung, dass das

[1]) Nach Angabe Solivanoff's soll Phosphorpentachlorid auf Hydroxylamin nicht einwirken.

Reactionsproduct kein Hydroxylamin mehr enthielt, dagegen viel Ammoniumsalz. Nach dem Abdampfen und Erkalten krystallisirte Salmiak aus; die Mutterlauge enthielt keine Spur Hydroxylamin. Nimmt man aber einen nicht zu grossen Ueberschuss des Phosphorpentachlorids (z. B. auf 5—10 g salzsaures Hydroxylamin 10 g Phosphorpentachlorid), so enthält das Reactionsproduct neben Salmiak noch wechselnde Mengen Hydroxylaminsalz, das mit Alkohol ausgezogen wird.

Bei öfterem Zusammenreiben und längerem Stehen bildet sich Salmiak bei dieser Reaction auch in der Kälte. Salzsaures Hydroxylamin zersetzt sich also bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids wahrscheinlich ebenso wie beim Erhitzen: es bildet sich zuerst $NH_2Cl = NH.\ HCl$ und $3\ NH = NH_3 + N_2$.

3. Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf Hydroxylaminsalze nicht so energisch, wie man es beim Zusammentreffen des (nächst Ozon) stärksten Oxydationsmittels mit einem der stärksten Reductionsmittel erwarten könnte. Auf freies Hydroxylamin ist die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds energischer. In beiden Fällen tritt Gasentwickelung ein. Merkwürdigerweise ist das Gas hauptsächlich Stickstoff und enthält kein Stickoxydul (N_2O). Ich will nur zwei Versuche näher beschreiben.

a) 5 g salzsaures Hydroxylamin löste ich in 50 ccm 2.5-procentigen Wasserstoffsuperoxyds. In der Kälte ist die Gasentwickelung kaum merklich. Ich erwärmte den bis zum Halse mit der Lösung gefüllten Kolben im Wasserbade auf 50° und sammelte das sich entwickelnde Gas. Ueber Nacht hatten sich nur 60 ccm Gas angesammelt. Erwärmen des Wasserbades bis zum Kochen brachte die Quantität des Gases auf 170 ccm. Das Gas wirkt auf den glimmernden Spahn wie Sauerstoff, aber von 70 ccm dieses Gases wurden durch alkalische Pyrogallussäure nur 37 ccm absorbirt und die übrigen 33 ccm erwiesen sich als Stickstoff. Die Lösung dampfte ich bis zur Trockne ab. Es blieben nur 2.75 g salzsaures Hydroxylamin zurück, ohne dass sich Ammoniumsalz gebildet hätte. Die Oxydation geht also bis zum Stickstoff und weiter bis zur Salpetersäure, wie aus Folgendem ersichtlich ist.

b) 3 g salzsaures Hydroxylamin löste ich in 45 ccm Wasserstoffsuperoxyd und setzte die Lösung von 1.75 g Natronhydrat zu. Gleich in der Kälte fängt unter beträchtlicher Selbsterwärmung eine ziemlich starke Gasentwickelung an. In einer Stunde hatten sich 400 ccm Gas angesammelt. Von 84 ccm dieses Gases wurden durch Pyrogallussäure nur 2 ccm absorbirt und das Uebrige erwies sich als Stickstoff. Da die Lösung noch Hydroxylamin enthielt, setzte ich noch 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 2 g Natronhydrat zu. Es sammelten sich

noch 50 ccm Gas an, das sich ebenso wie Stickstoff verhielt. Die Lösung enthielt kein Hydroxylamin mehr. Ammoniak war weder während der Gasentwickelung, noch beim Abdampfen der Lösung zu finden, wenigstens nicht in beträchtlicher Menge. Nach dem Abdampfen bis zur Trockne konnte ich im Salzgemische das Vorhandensein des salpetersauren Salzes ganz gut constatiren.

Ein Versuch zeigte, dass auch in saurer Lösung etwas Salpetersäure entsteht: 2 g schwefelsaures Hydroxylamin wurden in 40 ccm Wasserstoffsuperoxyd gelöst mit 2 g Schwefelsäure versetzt und abgedampft, bis kein Wasserstoffsuperoxyd mehr vorhanden war. Die Lösung zeigte mit Indigo das Vorhandensein der Salpetersäure an.

Es ist daher möglich, dass bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Hydroxylamin doch zuerst als Zwischenproduct Ammoniak entsteht, das sich aber gleich weiter oxydirt. Denn wäre das erste Product der Oxydation des Hydroxylamins untersalpetrige Säure[1]), wie z. B. bei der Oxydation des Hydroxylamins mit Fehling'scher Lösung, so müsste dieselbe entweder Stickoxydul geben oder sich (besonders in alkalischer Lösung) zu Salpetersäure oxydiren, aber zur Stickstoffentwickelung wäre kein Grund vorhanden. Nimmt man aber an, dass Hydroxylamin, wie manche höhere Oxyde, mit Wasserstoffsuperoxyd zuerst seinen Sauerstoff abgiebt, so ist das Verhalten des Hydroxylamins dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber leichter erklärlich. Es scheint, dass dieses Verhalten, sowie die oxydirenden Wirkungen des Hydroxylamins, zu Gunsten der von E. Wagner vertretenen Meinung[2]) sprechen, dass Hydroxylamin manche Aehnlichkeit mit Wasserstoffsuperoxyd besitzt. Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Hydroxylamin spricht nicht dagegen, da es unbekannt ist, wie Wasserstoffsuperoxyd sich dem Phosphorpentachlorid gegenüber verhält.

Odessa, chem. Laboratorium, $\frac{9.}{21.}$ Januar 1899.

[1]) S. Tanatar, Die Bildungsreactionen der untersalpetrigen Säure, Journ. der russ. physik.-chem. Gesellschaft 25, 342.

[2]) Journ. der russ. physik.-chem. Gesellschaft 31, Heft 7.

32. D. Vorländer: Mesityloxyd und Malonsäureester.

(Eingegangen am 27. Januar.)

Aus einem Referat im Chem. Centralblatt ersehe ich, dass Arthur W. Crossley Mesityloxyd mit Natriummalonester vereinigt hat[1]). Er erhält einen Ester als dickes, im Vacuum nicht unzersetzt destillirendes Oel, und durch Verseifung des Esters eine zweibasische Säure, $C_{16}H_{24}O_4$, welche bei 148° unter Rothfärbung schmilzt. Die Säure ist weiterhin esterificirt, bromirt und oxydirt worden. Crossley spricht die Absicht aus, die Untersuchung fortzusetzen.

Ich bemerke hierzu, dass der Ester nichts anderes ist, als Dimethylhydroresorcylsäureäthylester (Schmp. 75°), welchen ich vor 2 Jahren beschrieben habe (Ann. d. Chem. 294, 300).

Die zweibasische Säure, $C_{16}H_{24}O_4$, ist das einbasische Dimethylhydroresorcin, $C_8H_{12}O_3$ (Ann. d. Chem. 294, 314).

Der Aethylester des Hydroresorcins hat die Constitution:

$$(CH_3)_2C \begin{array}{l} CH_2 - CO \\ \quad\quad\quad > CH \\ CH_2 - C.OC_2H_5 \end{array} .$$

Die Oxydation mit warmer, alkalischer Permanganatlösung führt hauptsächlich zu asym. Dimethylbernsteinsäure (Ann. d. Chem. 304, 15).

Halle a. S. Chem. Laboratorium der Universität.

---

33. Otto Fischer: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Orthodiamine. II.

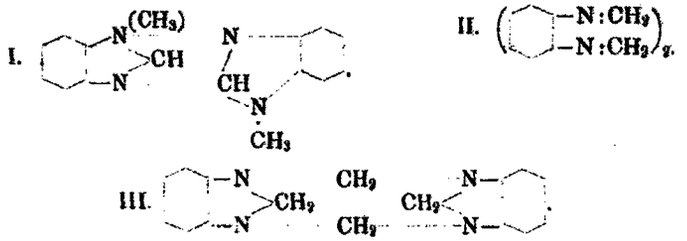
[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

H. Wreszinki und ich haben vor etwa 6 Jahren (diese Berichte 25, 2711) über diesen Gegenstand eine Mittheilung gemacht, worin auf das verschiedene Verhalten der Orthodiamine gegenüber dem Formaldehyd aufmerksam gemacht wurde. In saurer Lösung entstehen methylirte Imidazole, während in neutraler Lösung eigenthümliche Basen auftreten, welche durch Condensation von 2 Mol. des Orthodiamins mit 4 Mol. Formaldehyd sich bilden. Ueber die Constitution dieser Basen, von denen die aus Orthophenylendiamin die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_4$ besitzt, wurde vermuthungsweise angeführt, dass vielleicht polymere Methylimidazole (s. Formel I)

[1]) Proc. Chem. Soc. 1898/99, 201.

vorliegen könnten. In Betracht zu ziehen waren aber hauptsächlich noch zwei andere Formeln (II und III).



Nach Versuchen, die ich seither mit Hrn. Dr. H. Zeltner ausgeführt habe, ist die Formel I ausgeschlossen und zwar wegen der Unbeständigkeit der Salze. Diese Salze, von welchen in der ersten Abhandlung einige beschrieben wurden, sind nämlich nur in der Kälte beständig; lässt man sie an der Luft längere Zeit liegen, so tritt nach und nach Formaldehydgeruch auf. Kocht man die Basen mit verdünnter Schwefelsäure, so entweichen nicht unbeträchtliche Mengen dieses Aldehyds mit den Wasserdämpfen. Der Aldehyd konnte nach bekannten Methoden leicht identificirt werden. Die zurückbleibende saure Flüssigkeit schied auf Zusatz von Natronlauge ein öliges Basengemenge ab, aus welchem die ursprüngliche Substanz in keiner Weise mehr zu erhalten war, dagegen entzog Aether dem Oel eine geringe Spur Orthodiamin. Hieraus erklärt sich auch die früher (l. c.) erwähnte Eisenchloridreaction. Werden nämlich diese Basen in verdünnter Salzsäure kalt gelöst, so erzeugt Eisenchlorid nur eine Gelbfärbung, aber nach kurzem Stehen werden diese Lösungen roth (Reaction der aromatischen Orthodiamine).

Durch dieses Verhalten ist Formel I ausgeschlossen, da bekanntlich die Imidazole äusserst beständige Salze geben.

Nach Formel II müssten diese Basen den Benzylidenverbindungen entsprechend sein, was nicht der Fall ist. Dahingegen bilden sich solche Körper bei der Reaction von Formaldehyd auf *o*-Diamine theils als Nebenproducte, zuweilen auch als Hauptproducte. So verläuft die Bildung der Base $C_{18}H_{20}N_4$ aus 1.3.4-Tolnylendiamin und Formaldehyd, wie bereits früher bemerkt wurde, sehr glatt, während beim *o*-Phenylendiamin die Ausbeute an $C_{16}H_{16}N_4$ unbefriedigend ist, da sich stets beträchtliche Mengen amorpher Niederschläge abscheiden, die in fast allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Unter Umständen bilden diese amorphen Körper, welche beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Aldehyd und Base zum Theil wieder leicht gespalten werden, das Hauptproduct. Diese Substanzen gehören also den sog. Schiff'schen Basen an.

Für die krystallisirten Basen der Reaction dürfte sonach Formel III am meisten den Thatsachen entsprechen. Sie erklärt die grosse Beständigkeit derselben gegen Reductionsmittel, sie lagern nämlich in keiner Weise Wasserstoff an, ohne dass das Molekül zerstört wird. Natrium oder Kalium in alkoholischer oder amylalkoholischer Lösung blieben ohne Einwirkung. Dies spricht sehr gegen Formel II, da ich früher gezeigt habe, dass die Benzylidenverbindungen sehr leicht Wasserstoff addiren. (Ann. d. Chem. 242.) Gegen Jodalkyle verhalten sich die vorliegenden Basen tertiär, sie addiren 2 Mol. Jodmethyl oder Jodäthyl zu Verbindungen, die mittels Aether krystallinisch abgeschieden werden.

Zum Schluss sei bemerkt, dass kürzlich (diese Berichte 31, 3254) C. A. Bischoff die analoge Base aus Formaldehyd und Aethylendiamin beschrieben hat und derselben die der Formel III entsprechende Constitution zuertheilt.

34. Otto Fischer: Ueber die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosophenylglycin.

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

(Eingegangen am 25. Januar.)

Vor längerer Zeit (diese Berichte 20, 2476) wurde von E. Hepp und mir mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosophenylglycin eine äusserst complexe Reaction stattfindet, bei der eine interessante explosible Verbindung entsteht, die wir als *p*-Diazophenylhydroxylamin betrachteten. Alle Versuche, daraus das Phenylhydroxylamin zu gewinnen, sind gescheitert. Da letztere Substanz inzwischen Dank der schönen Arbeiten von A. Wohl und E. Bamberger bekannt geworden ist, so waren diese Bemühungen gegenstandslos geworden, und die Reaction des Nitrosophenylglycins mit alkoholischer Salzsäure verdient nur noch ein historisches Interesse. Ich begnüge mich daher, hier nur einige Erfahrungen anzuknüpfen, welche ich im Verein mit H. Melzer und K. Demeler über die merkwürdige Reaction gesammelt habe.

Zunächst sei bemerkt, dass alle Versuche, die Diazoverbindung in reichlicherer Ausbeute zu erhalten, gescheitert sind. Mehr als 15—20 pCt. wurden nie erhalten. Ebenso hatten Versuche mit Homologen des Nitrosophenylglycins keinen Erfolg. Das *p*-Tolylglycinnitrosamin z. B. spaltet mit alkoholischer Salzsäure glatt die Nitrosogruppe ab, es bildet sich *p*-Tolylglycin zurück, während daneben auch etwas Tolylglycinäthyläther entsteht. Ferner führten Versuche mit Nitrosophenylglycinäther und alkoholischer Salzsäure zum selben

Diazokörper, ohne dass die Ausbeute gesteigert wurde. Dieser Versuch war deshalb unternommen worden, weil bei der Untersuchung der von der abfiltrirten Diazoverbindung aus Nitrosophenylglycin resultirenden rothen Mutterlauge, neben Anilin und anderen Basen auch der bei 57—58° schmelzende, charakteristisch riechende Phenylglycinäther in nicht unbeträchtlichen Mengen gewonnen wurde.

Der Nitrosophenylglycinäther bildet ein braungelbes Oel. Beim Behandeln desselben mit 2 Theilen absolutem Aether und 3 Theilen alkoholischer Salzsäure unter Eiskühlung schieden sich nach 14-stündigem Stehen rothe, krystallinische Krusten ab, welche, nach der früher geschilderten Methode gereinigt, in schönen, gelben Nadeln oder Blättchen erhalten wurden. Nach dem längeren Trocknen im Vacuum wurden erhalten:

$C_6H_6N_3OCl$. Ber. C 41.9, H 3.49, N 24.94.
Gef. » 41.8, » 3.88, » 24.5.

Auch ihr Verhalten zeigte, dass die Substanz mit dem früher gewonnenen *p*-Diazophenylhydroxylamin identisch ist.

Von den Salzen der Diazoverbindung wurde noch das Goldsalz analysirt. Dasselbe entsteht in wohl ausgebildeten, röthlichen Nadeln, wenn man das Diazochlorid, in kalter, concentrirter Salzsäure gelöst, mit Goldchlorid versetzt. Dasselbe wird durch Wasser zersetzt, löst sich aber in concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur unzersetzt.

$C_6H_6N_3OCl, AuCl_3$. Ber. Au 41.3. Gef. Au 41.15, 41.24.

Das bei Umsetzung des Diazochlorids in kalter alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure gewonnene und durch Aether in gelben Nadeln abgeschiedene Sulfat ist etwas beständiger als das Chlorid. Jedoch ist das Sulfat immer etwas chloridhaltig, da die Umsetzung eine unvollkommene ist.

Charakteristisch für die Salze des Diazokörpers ist ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin. Beim gelinden Erwärmen damit tritt eine explosive Zersetzung unter Abscheidung von Kohle ein. Ein Tropfen flüssigen Phenylhydrazins fiel aus Versehen auf ein Uhrglas, welches Diazochloridsalz enthielt. Augenblicklich verpuffte die ganze Menge unter Zurücklassung einer verkohlten Masse. Arbeitet man jedoch mit concentrirten, alkoholischen oder ätherischen Lösungen, so erfolgt stürmische Stickstoffentwickelung. Bei verdünnteren Lösungen scheidet sich dabei nach und nach salzsaures Phenylhydrazin ab. — Bei den Zersetzungen des Diazophenylhydroxylamins mit Alkohol in der Hitze hatten wir früher Anilin, Diphenylamin, sowie harzige, reducirend wirkende Substanzen unbekannter Constitution gefunden. Daneben war in geringer Menge ein im Vacuum theilweise unzersetzt destillirendes Oel (loc. cit.) gewonnen worden, welches Hepp und ich nach der Analyse und seinem Verhalten als Diphenyldihydroxylamin

angesprochen haben. Bemerkt sei noch, dass dieses Oel nach mehrmonatlichem Stehen theilweise erstarrt war zu einem Brei blättriger Krystalle. In neuerer Zeit kam es uns hauptsächlich darauf an, das sogenannte Diazophenylhydroxylamin in das Phenylhydroxylamin oder dessen Umwandlungsproducte, z. B. das sehr charakteristische Nitrosobenzol, umzuwandeln. Wir haben aber bisher letzteres noch nicht gewinnen können, fanden aber ein anderes Umwandlungsproduct des Phenylhydroxylamins, nämlich das Azoxybenzol. Zur Gewinnung desselben wurde in folgender Weise verfahren: Das Diazochlorid wurde in 20 Theilen Alkohol gelöst und gelinde erwärmt, bis die Stickstoffentwickelung beendigt war. Dann wurde der Alkohol im Vacuum abdestillirt, der braun gefärbte Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und Kaliumdichromatlösung hinzugefügt. Wurde nun Wasserdampf durchgetrieben, so destillirte das Azoxybenzol neben einem Oel ab. Das Azoxybenzol erstarrte bald, wurde vom Oel in der Kälte abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe schmolz bei 36°.

$C_{12}H_{10}N_2O$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.39.

Auch bei der Zersetzung des Diazochlorids in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kupferpulver wurde etwas Azoxybenzol gewonnen.

Im Anschluss an diese Untersuchungen seien noch einige Beobachtungen über das Nitrosophenylglycin, welches bekanntlich Schwebel (diese Berichte 11, 1132) zuerst dargestellt hat, mitgetheilt.

Kocht man dieses Nitrosamin mit Wasser, so wird es theilweise nach folgender Gleichung zersetzt:

$$C_6H_5.N<^{NO}_{CH_2.COOH} = CO_2 + C_6H_5.N<^{NO}_{CH_3}.$$

Nitrosamin des Methylanilins.

Neutralisirt man jedoch vorher das Nitrosophenylglycin mit kohlensaurem Alkali, so ist es gegen siedendes Wasser beständig. Das Ammoniumsalz des Nitrosophenylglycins, durch Vermischen beider Componenten in Aether-Alkohol gewonnen, bildet permutterglänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Das Nitrosophenylglycin bildet ferner ein schönes, charakteristisches Phenylhydrazinsalz, wenn man molekulare Mengen beider Substanzen mischt. Man erhält dann eine blättrige Krystallmasse, welche in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und daraus in schönen, weissen Blättern vom Schmp. 124° krystallisirt.

$C_{14}H_{16}N_4O_3$. Ber. C 58.3, H 5.5, N 19.4.
Gef. » 58.4, » 5.8, » 19.7.

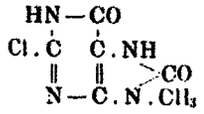
---

35. Emil Fischer und Friedrich Ach: Ueber die 1.9-Dimethylharnsäure und die 1.7.9-Trimethylharnsäure.

(Eingegangen am 25. Januar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

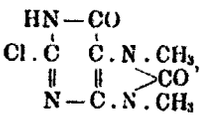
Die bekannte Structurformel der Harnsäure lässt 6 Dimethyl- und 4 Trimethyl-Derivate voraussehen; von den ersteren sind 5 und von den letzteren 3 bekannt. Die Darstellung der beiden noch fehlenden Verbindungen, deren Kenntniss nicht nur für die Prüfung der Harnsäureformel, sondern auch für die Lösung gewisser synthetischer Fragen wünschenswerth schien, ist uns auf folgendem Wege gelungen.

Das 9-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin[1]), welches aus dem 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin durch Ammoniak entsteht, und dessen Structur durch Verwandlung in 9-Methyladenin festgestellt ist, verliert bei Einwirkung von salpetriger Säure die Aminogruppe und verwandelt sich in 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin:



Diese Verbindung nimmt bei Einwirkung von zwei Mol. Jodmethyl auf ihre alkalische Lösung zwei Methyle auf, und das hierbei entstehende 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin verwandelt sich beim Erhitzen mit starker Salzsäure in die gesuchte 1.7.9-Trimethylharnsäure.

Noch leichter wird die letztere aus dem 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin[2]) erhalten. Denn dieses verliert beim blossen Erwärmen mit wässrigem Alkali das in Stellung 6 befindliche Halogen, und das hierbei resultirende 7.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin,

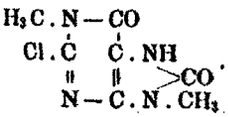


giebt bei der Methylirung ebenfalls das oben erwähnte 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin. Aber die Ausbeute ist hier etwas geringer, als bei dem ersten Verfahren.

Schwieriger war die Bildung der 1.9-Dimethylharnsäure. Für diesen Zweck diente ebenfalls das oben erwähnte 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin. Um in dasselbe nur ein Methyl an der Stelle 1 einzuführen, war folgender Kunstgriff nöthig. Wie der Eine von uns (F. Ach) beobachtet hat, nimmt die Harnsäure in alkalischer Lösung

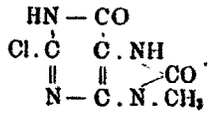
[1]) Diese Berichte 31, 107. [2]) Diese Berichte 17, 333.

ein Mol. Formaldehyd auf und liefert die 7-Oxymethylharnsäure, welche einerseits durch Kochen mit Salzsäure unter Verlust von Formaldehyd in Harnsäure zurückverwandelt wird und andererseits durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Jodmethyl in Methylderivate übergeführt werden kann. Genau ebenso verhält sich nun auch das 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin. Es liefert in alkalischer Lösung mit Formaldehyd eine solche Oxymethylverbindung. Diese lässt sich in der gewöhnlichen Weise methyliren, das hierbei resultirende Product verliert schon beim Kochen mit Wasser die Oxymethylgruppe als Formaldehyd, und man erhält so das 1.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin:



Letzteres wird dann durch Erhitzen mit starker Salzsäure in die 1.9-Dimethylharnsäure übergeführt.

9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin,



5 g fein gepulvertes 9-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin werden in 150 ccm 50-procentiger Schwefelsäure heiss gelöst, und in die auf 50° abgekühlte Flüssigkeit wird unter starkem Rühren eine Lösung von 2.5 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser zugetropft, wobei die Temperatur nicht über 60° steigen soll. Bald beginnt die Abscheidung eines fein krystallinischen, farblosen Niederschlages, welcher nach beendigter Operation und Abkühlen der Flüssigkeit auf 0° filtrirt wird. Die Ausbeute betrug 4.6 g, und das Product kann für die weiteren Verwandlungen direct benutzt werden. Seine völlige Reinigung hat einige Schwierigkeiten gemacht. Wir haben dieselbe zuerst mit dem Natriumsalz versucht. Letzteres scheidet sich in feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln ab, wenn man die Substanz in der für ungefähr 2 Mol. berechneten Menge 12-procentiger Natronlauge heiss auflöst, mit Thierkohle kocht und das Filtrat erkalten lässt. Da aber die Analyse der aus dem Natriumsalz regenerirten Säure keine befriedigenden Werthe gab, so wurde sie nochmals in das schön krystallisirende Baryumsalz verwandelt, aus diesem wieder abgeschieden und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Aber auch jetzt zeigten die Analysen der getrockneten Substanz noch erhebliche Abweichungen von den für die Formel $C_6H_5N_4O_2Cl$ berechneten Werthen. Dagegen gelang die Reinigung durch Krystallisation aus Eisessig. Zu dem Zweck wurde die Substanz in 20 Theilen

siedendem Eisessig gelöst. Nach mehrstündigem Stehen bei niederer Temperatur waren $^4/_5$ der angewandten Menge in kleinen, aber hübschen, wetzsteinähnlichen Kryställchen abgeschieden. Dieselben wurden nochmals in verdünntem, warmem Ammoniak gelöst und in der Hitze durch Essigsäure abgeschieden. Nach dem Trocknen bei 100° enthielt dieses Präparat noch Krystallwasser, welches beim 7—8-stündigen Erhitzen auf 150—160° entwich. Seine Menge entsprach einem halben Molekül.

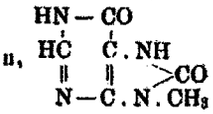
I. 0.4275 g Sbst. (getrocknet bei 100°): 0.0189 g H_2O.
II. 0.6765 g Sbst. (lufttrocken): 0.0298 g H_2O.
$C_6H_5N_4O_2Cl + {}^1/_2 H_2O$. Ber. H_2O 4.29. Gef. H_2O 4.42, 4.40.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:
0.1793 g Sbst.: 0.2378 g CO_2, 0.0445 g H_2O.
0.1595 g Sbst.: 38.3 ccm N (18°, 758 mm).
0.2075 g Sbst.: 0.1514 g AgCl.
$C_6H_5N_4O_2Cl$. Ber. C 35.91, H 2.49, N 27.93, Cl 17.71.
Gef. » 36.17, » 2.76, » 27.66, » 18.05.

Die Verbindung sintert gegen 310° und schmilzt beim schnellen Erhitzen gegen 320° (corr.) unter Aufschäumen. Sie löst sich in ungefähr 250 Theilen kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in langen, verfilzten Nadeln. Aus heissem Alkohol, worin sie ebenfalls schwer löslich ist, fällt sie nach dem Einkochen auch in feinen Nädelchen. In heissen, verdünnten Alkalien löst sie sich leicht; das Natriumsalz krystallisirt aber, wenn die Lösung überschüssige Natronlauge enthält, beim Erkalten alsbald in feinen Nädelchen. Versetzt man die verdünnte, heisse, ammoniakalische Lösung mit der berechneten Menge Chlorbaryum, so scheidet sich beim Erkalten das Baryumsalz in glänzenden, langen, meist concentrisch verwachsenen Nadeln ab. Es lässt sich aus siedendem Wasser leicht umkrystallisiren. In rauchender Salzsäure und in concentrirter Schwefelsäure löst sich das Methyldioxychlorpurin leicht und wird durch Wasser wieder gefällt. Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat wird es zerstört, und die Lösung giebt beim Verdampfen die Murexidreaction. Erhitzt man es mit der 20-fachen Menge wässrigem Ammoniak von 18 pCt. im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 150°, so verliert es das Halogen und liefert ein Product, welches wir für 9-Methyl-2-amino-6.8-dioxypurin halten. Beim Abkühlen des flüssigen Rohrinhaltes entsteht zunächst eine Gallerte und wenig von einem krystallinischen Körper. Die ganze Masse wurde mit Wasser verdünnt, zur Trockne verdampft, und der hellgelbe, krystallinische Rückstand mit Wasser gewaschen, um das Chlorammonium zu entfernen. Der Körper ist in Wasser sehr schwer, in warmer 20-procentiger Salzsäure aber ziemlich leicht löslich und giebt bei der Oxydation mit Natriumchlorat und Salzsäure viel Guanidin,

welches in bekannter Weise als Pikrat isolirt wurde. Die Bildung des letzteren ist eine werthvolle Bestätigung unserer Ansicht bezüglich der Stellung des Halogens in dem 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin.

9-Methyl-6.8-dioxypurin,



Wird das gepulverte 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin mit der fünffachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.96 unter Zusatz von Jodphosphonium und Schütteln auf etwa 60° erwärmt, so geht es bald in Lösung und die Reaction ist beendet, wenn die Flüssigkeit farblos bleibt. Man verdampft dann zur Trockne, wobei zuerst das Jodhydrat krystallinisch zurückbleibt, und löst dasselbe in heissem, verdünntem Ammoniak, wovon ziemlich viel nöthig ist. Beim Wegkochen des Ammoniaks oder beim Ansäuern fällt die freie Base krystallinisch aus. Sie wird filtrirt und aus heissem Wasser, wovon die 180—200-fache Menge nöthig ist, umkrystallisirt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 150° nicht an Gewicht und gab folgende Zahlen:

0.1581 g Sbst.: 0.2518 g CO_2, 0.0550 g H_2O.

0.1434 g Sbst.: 42.9 ccm N (22°, 759 mm).

$C_6H_6N_4O_2$. Ber. C 43.37, H 3.61, N 33.73.
Gef. » 43.43, » 3.86, » 33.84.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt das 9-Methyl-6.8-dioxypurin gegen 390° braun zu werden und zeigt keinen constanten Schmelzpunkt. Beim raschen Erhitzen über freier Flamme schmilzt es dagegen unter Bräunung und sublimirt zugleich in kleinerer Menge. Aus heissem Wasser krystallisirt es meist in schmalen, glasglänzenden Prismen, aber nebenher bildet sich in der Regel eine andere krystallinische Masse von weniger charakteristischer Form, welche sich in heissem Wasser wieder leichter löst. Erhitzt man das Gemisch der zweierlei Krystalle mit einer ungenügenden Menge von Wasser, so geht die leichter lösliche Modification allmählich in die andere über. Aus heissem Alkohol, worin es ebenfalls ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt das 9-Methyl-6.8-dioxypurin nach dem Einengen in kurzen, derben Prismen. In verdünnten Alkalien und Ammoniak ist es leicht löslich, durch concentrirte Natronlauge wird das Natriumsalz in feinen Nädelchen gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen farblosen, flockigen Niederschlag, welcher sich beim Kochen nicht schwärzt und in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist. Das 9-Methyl-6.8-dioxypurin ist eine schwache Base, denn seine Salze mit Mineralsäuren werden schon durch Wasser zersetzt.

Methylirung des 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurins.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die alkalische Lösung nimmt die Verbindung je nach den Bedingungen ein oder zwei Methyl auf. Das erstere findet statt, wenn man in der Kälte operirt und eine ungenügende Menge von Jodmethyl anwendet. Es resultirt dabei als Hauptproduct das 7.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin, wie folgender Versuch zeigt:

2 g der Monomethylverbindung wurden in 10 ccm Doppelnormalkalilauge gelöst, dann 2 ccm Alkohol und 1.9 g Jodmethyl zugegeben und bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach 20 Stunden war das Jodmethyl verschwunden, und beim Ansäuern der klaren, farblosen Flüssigkeit fiel ein krystallinischer Niederschlag, welcher nach längerem Abkühlen auf 0° filtrirt wurde. Seine Menge betrug 1.8 g. Das Product wurde in verdünntem Alkali gelöst, mit Thierkohle gekocht, durch Salzsäure wieder gefällt und bei 125° getrocknet.

0.1544 g Sbst.: 0.2222 g CO_2 und 0.0496 g H_2O.
0.1636 g Sbst.: 38.3 ccm N (22°, 755 mm).

$C_7H_7N_4O_2Cl$. Ber. C 39.16, H 3.26, N 26.10.
Gef. » 39.25, » 3.57, » 26.34.

Die Substanz gab beim mehrstündigen Erhitzen mit der 15-fachen Menge rauchender Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 auf 125° 7.9-Dimethylharnsäure und zeigte sich identisch mit dem unten näher beschriebenen 7.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin.

Um die Trimethyl-Verbindung darzustellen, wurden 10 g des 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurins in 125 ccm (2½ Mol.) Normalkalilauge gelöst und nach Zusatz von 17.5 g (2½ Mol.) Jodmethyl im geschlossenen Rohr unter Schütteln mehrere Stunden auf 80—90° erhitzt. Nach dem Erkalten waren 8 g der Trimethyl-Verbindung in Nadeln abgeschieden, und durch Eindampfen der Mutterlauge konnte noch eine weitere, kleine Quantität isolirt werden. Löst man das fast farblose Product in kochendem Wasser und behandelt mit Thierkohle, so scheiden sich beim Erkalten feine, farblose, häufig büschelförmig verwachsene Nadeln aus, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 120° nicht an Gewicht verloren.

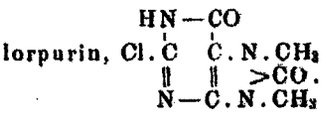
0.1580 g Sbst.: 0.2414 g CO_2 und 0.0605 g H_2O.
0.1680 g Sbst.: 36.3 ccm N (22°, 757 mm).
0.1214 g Sbst.: 25 ccm N (7°, 754.5 mm).

$C_8H_9N_4O_2Cl$. Ber. C 42.01, H 3.93, N 24.57.
Gef. » 41.67, » 4.25, » 24.44, 24.80.

Das 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin ist dem isomeren Chlorcaffeïn sehr ähnlich. Es löst sich in ungefähr 110 Theilen kochendem Wasser und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. In kaltem Chloroform und in siedendem Alkohol ist es leicht löslich,

schwerer in kochendem Aceton und Benzol. Leicht wird es von concentrirter Salzsäure aufgenommen und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 251 — 252° (corr. 258 — 259°), mithin erheblich höher als Chlorcaffeïn. Von diesem unterscheidet es sich auch durch die grössere Empfindlichkeit gegen starke Salzsäure, wodurch es schon bei 115° in die entsprechende Trimethylharnsäure verwandelt wird. Durch concentrirten Jodwasserstoff und Jodphosphonium wird es beim Erwärmen leicht reducirt und liefert dabei ein Product, welches alle Eigenschaften des 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurins [1]) hat. Diese Verwandlung ist ein weiterer Beweis für die oben angenommene Structur der Verbindung.

7.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin,



Diese oben schon kurz erwähnte Verbindung wird am leichtesten aus dem 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin, welches sowohl aus dem 9-Methyl- wie aus dem 7-Methyl-8-Oxy-2.6-dichlorpurin durch Methylirung entsteht, durch Behandlung mit heissem, verdünntem Alkali gewonnen. Man kocht zu dem Zweck das fein gepulverte Dichlorid mit der 10-fachen Menge Normalkalilauge am Rückflusskühler, wobei schon nach 8—10 Minuten klare Lösung eintritt. Beim Ansäuern fällt das Dimethyldioxychlorpurin krystallinisch aus und wird nach dem Abkühlen der Flüssigkeit filtrirt. Die Ausbeute beträgt aber nicht mehr als 40—45 pCt. der Theorie. Der Verlust ist bedingt durch eine zweite Reaction, welche vielleicht der Bildung des Caffeïdins oder Tetramethylureïdins entspricht und ein leicht lösliches Product liefert. Letzteres kann durch Eindampfen der sauren Mutterlauge im Vacuum und Auskochen des Rückstandes mit Chloroform oder Benzol isolirt werden. Wir haben dasselbe nicht weiter untersucht. Zur Reinigung wird das 7.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin aus heissem Eisessig umkrystallisirt, dann nochmals in warmem, verdünntem Ammoniak gelöst und durch Säuren gefällt. Für die Analyse war das Präparat bei 120° getrocknet, wobei es aber kaum an Gewicht verlor.

0.1976 g Sbst.: 0.2847 g CO_2 und 0.615 g H_2O.
0.1173 g Sbst.: 25.7 ccm N (15°, 767 mm).
0.2044 g Sbst.: 0.1378 g AgCl.

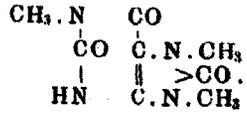
$C_7H_7N_4O_2Cl$. Ber. C 39.16, H 3.26, N 26.11, Cl 16.55.
Gef. » 39.29, » 3.46, » 25.90, » 16.68.

Im Capillarrohr erhitzt, färbt es sich gegen 300° dunkel und schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 312° (corr.). In heissem Eis-

[1]) Diese Berichte 30, 1852.

essig, woraus es am besten umkrystallisirt wird, ist es ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus in körnigen Krystallen ab. Viel schwerer wird es von Wasser und Alkohol aufgenommen. Das Natriumsalz ist in kalter, überschüssiger Lauge ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus der warmen Flüssigkeit in äusserst feinen Nädelchen. Baryum- und Calcium-Salz sind in Wasser verhältnissmässig leicht löslich. Von Jodwasserstoff wird es leicht reducirt.

1.7.9-Trimethylharnsäure,



Das 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin tauscht das Halogen verhältnissmässig leicht gegen Hydroxyl aus. Es genügt, die Verbindung mit der 5-fachen Menge rauchender Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 110 — 115° zu erhitzen, um den grössten Theil zu verwandeln. Beim Verdünnen der klaren Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und Abkühlen auf 0° erhält man die Trimethylharnsäure als völlig chlorfreie, krystallinische Masse in einer Ausbeute von etwa 56 pCt. des angewandten Chlorids. Die Mutterlauge giebt beim Eindampfen noch weitere 25 pCt. eines Präparates, welches eine kleine Menge Chlor enthält. Letzteres lässt sich aber durch Erhitzen mit starkem Jodwasserstoff, welcher eine Reduction des Chlorkörpers bewirkt, entfernen. Zur Analyse wurde der reinere Theil der Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 120° getrocknet, wobei aber kaum eine Gewichtsabnahme stattfand.

0.1408 g Sbst.: 0.2342 g CO_2 und 0.0638 g H_2O.
0.1786 g Sbst.: 42.0 cem N (20°, 757 mm).

$C_8H_{10}N_4O_3$. Ber. C 45.71, H 4.76, N 26.66.
Gef. » 45.37, » 5.04, » 26.79.

Die Säure zeigt recht grosse Aehnlichkeit mit dem Hydroxycaffeïn, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass sie die Murexidprobe sehr viel schwächer liefert und auch in der Hitze unbeständiger ist. Denn im Capillrohr schmilzt sie beim raschen Erhitzen gegen 348° (corr.) unter starkem Aufschäumen, während das Hydroxycaffeïn bei 346° (corr.) zunächst ohne Gasentwickelung schmilzt und erst nachträglich eine langsame Zersetzung zeigt. Die 1.7.9-Trimethylharnsäure löst sich in ungefähr 19 Theilen kochendem Wasser[1]) und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden, häufig zu Büscheln verwachsenen Nadeln. Auch in siedendem Alkohol ist sie ziemlich

[1]) Zum Vergleich wurde die Löslichkeit des Hydroxycaffeïns in kochendem Wasser bestimmt und 1 : 18.5 gefunden.

leicht löslich und krystallisirt daraus ebenfalls in Nadeln. Schwieriger wird sie von heissem Chloroform aufgenommen. In concentrirter Salzsäure ist sie leicht löslich, ebenso in verdünnten Alkalien und Ammoniak. Durch concentrirte Lauge werden die Alkalisalze gefällt. Die Natriumverbindung krystallisirt aus warmer Lauge in feinen, häufig zu Warzen vereinigten Nadeln, das Kaliumsalz wird durch concentrirte Kalilauge in der Kälte gallertig gefällt, verwandelt sich aber beim Erwärmen in feine Nädelchen. Die ammoniakalische Lösung der Säure wird durch ammoniakalische Silberlösung nicht gefällt, erst beim Wegkochen des Ammoniaks fällt ein farbloses Silbersalz aus. Versetzt man die schwach ammoniakalische Lösung der Säure mit wenig Silbernitrat, so entsteht ein farbloser, gallertiger Niederschlag, welcher sich beim Kochen allmählich ohne Schwärzung in feine, verfilzte Nädelchen verwandelt und in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist. Verwendet man dagegen für die Fällung einen Ueberschuss von Silbernitrat, so findet beim Kochen die Abscheidung von etwas Silber statt.

1.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin.

Löst man 5 g 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin in 13.2 ccm Doppelnormalkalilauge (etwas mehr als 1 Mol. KOH) und fügt 3.75 ccm einer 40-procentigen Formaldehydlösung (2 Mol.) hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Kaliumsalz als dicker Krystallbrei aus, welches wir für das Salz des 9-Methyl-7-oxymethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurins halten. Dasselbe wurde aber nicht isolirt und auch nicht in die freie Säure verwandelt, weil uns die Kenntniss derselben kein besonderes Interesse bot. Zur völligen Abscheidung des Kaliumsalzes lässt man die Mischung einige Tage im Eisschrank stehen, saugt dann die feinen Krystalle ab und wäscht mit wenig Eiswasser, später mit Alkohol und Aether. Die Ausbeute betrug 3.5—4 g. Der Rest des Kaliumsalzes lässt sich aus der Mutterlauge durch concentrirte Kaliumcarbonatlösung ausfällen. Für die Methylirung wurde das lufttrockne Salz in der siebenfachen Menge Wasser gelöst und mit der für 1 Mol. berechneten Menge Jodmethyl (auf 4 g Salz 2.1 g Jodmethyl) im geschlossenen Rohr während 5 Stunden unter Schütteln auf 80—90° erhitzt. Schon während der Operation scheidet sich eine Krystallmasse ab, höchstwahrscheinlich von 1.9-Dimethyl-7-oxymethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin. Die Isolirung der Krystalle ist überflüssig, dieselben werden vielmehr zur Abspaltung der Oxymethylgruppe sammt dem gelbrothen, flüssigen Rohrinhalt mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und unter gleichzeitigem Durchleiten von überhitztem Wasserdampf etwa 2 Stunden gekocht, bis der Geruch nach Formaldehyd im Destillat nicht mehr wahrnehmbar ist. Die Flüssigkeit entfärbt sich zunächst, der grössere Theil der Krystalle geht in Lösung und

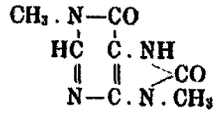
in dem Maasse, wie die Zersetzung der Formaldehydverbindung fortschreitet, findet erneute Abscheidung von Krystallen ab. Nach dem Abkühlen wird das 1.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin filtrirt und durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit Säuren gereinigt. Für die Analyse wurde es noch aus kochendem Wasser, wovon ungefähr 80 Theile nöthig sind, umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1612 g Sbst.: 0.2314 g CO_2, 0.0485 g H_2O.
0.1549 g Sbst.: 36 ccm N (20°, 759 mm).

$C_7H_7N_4O_2Cl$. Ber. C 39.16, H 3.26, N 26.10.
Gef. » 39.15, » 3.34, » 26.55.

Die Substanz sintert im Capillarrohr von 280° ab und schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 291° (corr.) unter Aufschäumen zu einer schwachgelben Flüssigkeit. Aus heissem Wasser und aus heissem Alkohol krystallisirt sie beim Erkalten in glänzenden, farblosen Nadeln. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt, giebt sie ziemlich stark die Murexidprobe. In Ammoniak und in verdünnten Alkalien ist sie leicht löslich; durch starke Natronlauge wird das Natriumsalz in feinen Nädelchen gefällt. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat einen gallertigen Niederschlag. Derselbe löst sich in überschüssigem Ammoniak und beim Wegkochen des letzteren scheidet sich nur wenig Silber, aber in reichlicher Menge ein Silbersalz in feinen Nädelchen aus.

1.9-Dimethyl-6.8-dioxypurin,



Die Reduction der vorhergehenden Verbindung lässt sich leicht in der üblichen Weise mit rauchendem Jodwasserstoff und Jodphosphonium durch gelindes Erwärmen ausführen. Zur Isolirung der Substanz wird der Jodwasserstoff verdampft, der Rückstand in Alkali gelöst, mit etwas Thierkohle gekocht und das Product durch Neutralisation mit Säuren ausgefällt. Zur Analyse wurde dasselbe noch aus heissem Wasser, wovon weniger als 80 Theile erforderlich sind, umkrystallisirt und bei 125° getrocknet, wobei aber keine Gewichtsabnahme der exsiccatortrocknen Substanz eintrat.

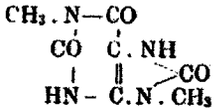
0.1633 g Sbst.: 0.2812 g CO_2, 0.0702 g H_2O.
0.1421 g Sbst.: 38.4 ccm N (20°, 765 mm).

$C_7H_8N_4O_2$. Ber. C 46.66, H 4.44, N 31.11.
Gef. » 46.96, » 4.77, » 31.13.

Das 1.9-Dimethyl-6.8-dioxypurin krystallisirt aus heissem Wasser in häufig concentrisch verwachsenen Nädelchen oder Blättchen und aus heissem Alkohol, worin es etwas schwerer löslich ist, ebenfalls

in kleinen, concentrisch verwachsenen Blättchen. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es nach vorherigem Zusammenbacken ziemlich constant und ohne Gasentwickelung bei 360—362° (corr.) zu einer schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten rasch wieder krystallinisch. In Ammoniak und verdünnten Alkalien ist es leicht löslich. Beim Wegkochen des Ammoniaks wird die Verbindung abgeschieden. Das Natriumsalz wird aus der wässrigen Lösung durch concentrirte Lauge in feinen Nädelchen gefällt. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt nach Zusatz von ammoniakalischer Silbernitratlösung erst beim Wegkochen des Ammoniaks ein Silbersalz in feinen, meist concentrisch gruppirten Nädelchen, welche in Ammoniak wieder leicht löslich sind.

1.9-Dimethylharnsäure.



Das 1.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin wird mit der fünffachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 100° erhitzt, dann die schon mit Krystallen vermischte Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und auf 0° abgekühlt. Dabei scheidet sich die Dimethylharnsäure fast vollständig krystallinisch ab, und die Ausbeute beträgt etwa 85 pCt. des Chlorkörpers. Zur Reinigung wird die Substanz in verdünntem Alkali gelöst, mit etwas Thierkohle gekocht und aus dem Filtrat durch Ansäuern gefällt. Für die Analyse wurde sie noch aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die exsiccatortrockne Substanz verlor beim Erhitzen auf 120° nicht an Gewicht.

0.1589 g Sbst.: 0.2476 g CO_2, 0.0624 g H_2O.

0.1592 g Sbst.: 39.7 ccm N (20°, 761 mm).

$C_7H_8N_4O_2$. Ber. C 42.85, H 4.08, N 28.57.
Gef. » 42.49, » 4.34, » 28.57.

Im Capillarrohr rasch erhitzt, zersetzt sich die Säure gegen 400° unter Aufschäumen und starker Braunfärbung. Aus Wasser krystallisirt sie in flachen, rechteckigen Tafeln. Sie löst sich in ungefähr 360 Theilen siedendem Wasser, also ähnlich wie die 7.9-Dimethylharnsäure, unterscheidet sich von dieser aber durch das Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung, welche sie beim Kochen reducirt. Viel stärker noch wird die Reduction, wenn man die ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat fällt und dann kocht. Ferner giebt sie, mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirt, stark die Murexidreaction. In verdünnten Alkalien und Ammoniak ist sie leicht löslich, durch concentrirte Lauge werden die Salze gefällt; die schwerer lösliche Natriumverbindung krystallisirt dabei in etwas stärkeren, büschelförmig

verwachsenen Nädelchen, das Kaliumsalz dagegen in äusserst feinen Nädelchen. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich die Säure beim längeren Kochen krystallinisch ab.

Mit Barytwasser entsteht ein sehr schwer lösliches Baryumsalz. Versetzt man dagegen die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum, so scheidet sich langsam ein Salz in krystallinischen Körnern ab, welches in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist.

In Folge der zahlreichen Operationen ist die Ausbeute an 1.9-Dimethylharnsäure nicht besonders gross; denn 5 g 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin gaben 4 g des Kaliumsalzes der Oxymethylenverbindung, daraus wurden 1.6 g 1.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin und endlich 1.3 g 1.9-Dimethylharnsäure gewonnen.

Berlin und Waldhof bei Mannheim.

---

36. C. Liebermann: Ueber Farbreactionen von Indonen und Chinonen mit Malonsäurederivaten.

[2. Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Bei der Abfassung meiner ersten Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand[1]) war ich noch nicht in der Lage, die nöthigen analytischen Beläge für das dort aufgeführte Material an neuen Verbindungen zu geben. Das Nachstehende bezweckt, diese Lücke für eine Anzahl Substanzen auszufüllen, welche ich eben mit einigen Studirenden meines Laboratoriums näher untersuche. Die weiteren Untersuchungsergebnisse sollen gelegentlich später mitgetheilt werden.

Allgemein mag nur noch Folgendes bemerkt werden: Bezüglich der Darstellungsweise dieser Verbindungen ist zu erwähnen, dass man wegen der Alkalienempfindlichkeit dieser Verbindungsgruppen zweckmässig weniger als die beiden Molekulargewichte Natriumäthylat anwendet, welche die Reaction erfordert, oder auch etwas Malon- (etc.) Ester im Ueberschuss nimmt. Beim Fällen der alkoholischen Lösungen scheiden sich ferner die Verbindungen häufig als Milch ab, namentlich wenn man vor oder nach dem Ansäuern mit zuviel Wasser versetzt, und liefern dann leicht verharzte Producte. Neben der früheren Darstellungsweise in alkoholischer Lösung wurde daher eine solche in Benzollösung in Anwendung gebracht. Hierbei fallen die neuen Verbindungen als blau oder roth gefärbte Alkalisalze aus, die man durch Abgiessen von der Mutterlauge leicht befreien und mit verdünnten Säuren zer-

[1]) Diese Berichte 31, 2903.

setzen kann. Aber auch so verhinderten die angegebenen Eigenschaften, manche der in Aussicht genommenen Verbindungen rein darzustellen.

Dass die Malonester- (etc.) Reaction nur solche Halogen- (bezw. Wasserstoff-) Atome austauscht, welche sich in demselben Kern wie die Ketogruppen der Indone und Chinone befinden, geht daraus hervor, dass gewisse Chinone, wie Phenanthren-, Anthra-, Chryso-Chinon, welche in ihrem eigentlichen Chinonkern keine Wasserstoffatome mehr besitzen, auch gebromte Anthrachinone und Alizarine, gegen die Malonreaction unempfindlich sind. Sie tauscht eben nur die durch die gleichzeitige Anwesenheit der Ketogruppen leicht beweglichen Wasserstoff- bezw. Halogen-Atome aus. Daher ist es auch stets vorzugsweise nur 1 Atom, welches den Austausch erleidet, auch bei den dihalogenirten Indonen und Ketonen, und zwar ist es stets dasselbe Halogenatom, welches bei der Einwirkung von Alkali oder Natriumäthylat durch Hydroxyl oder Aethoxyl ersetzt wird. Dies lässt sich bei der Ausführung der oben geschilderten Modification der Malonreaction in Benzollösung sehr schön zeigen, indem bei Durchführung derselben Reaction mit Natriumäthylat allein — ohne Malonester — sich das Kaliumsalz der betreffenden Oxyverbindung und die entsprechende Aethoxyverbindung bilden. Wegen der Anwesenheit des Natriumäthylats bei der Malonesterreaction geht daher häufig die letztere Reaction nebenher und erschwert, wenn sie merklicher wird, die Reindarstellung der Malonylverbindungen sehr. Die Vermischung der anzuwendenden Malonyl- (etc.) Verbindung mit dem Natriumäthylat vor dem Zusatz der Indon- oder Chinon-Substanz ist daher rathsam, hilft aber auch nicht in allen Fällen. Reagirt die Malonylsubstanz träger, wie dies z. B. für Aethylmalonester der Fall ist, so gewinnt die Reaction des Austausches durch die Oxy- und Aethoxy-Gruppe die Oberhand und die Malonylverbindung bildet sich nur spärlich und meist unfassbar.

Bei den hiernächst angeführten Ausgangsverbindungen mit zwei Halogenatomen ist es bisweilen nicht überall sicher festgestellt, welches derselben dasjenige ist, das den leichten Austausch durch die Hydroxyl-, Methoxyl-, Malonyl- etc. Gruppe erfährt. In solchen Fällen sind also, wie dies unten geschehen, vorläufig noch zwei stellungsisomere Formeln in Betracht zu ziehen.

Bromindonmalonitril [1]),

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagup \\ \diagdown \\ C.CH(CN)_2 \end{matrix} > CBr \quad \text{oder} \quad C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagup \\ \diagdown \\ CBr \end{matrix} > C.CH(CN)_2.$$

0.3 g Natrium werden in 8 ccm Alkohol gelöst und 1.4 g Malonitril zugefügt. Man lässt diese Lösung zu 40 ccm kaltem Alkohol laufen,

[1]) Gemeinschaftlich mit Hrn. Th. Lauser.

welcher 2.5 g Dibromindon theils gelöst, theils fein suspendirt enthält. Sofort geht Alles mit prächtig rother Farbe in Lösung; gleich darauf findet die Ausscheidung beträchtlicher Mengen Bromnatriums statt. Auf Zusatz von 50 ccm Wasser bleibt Alles gelöst bis auf etwaige Spuren unangegriffenen Dibromindons, von denen filtrirt werden kann. Durch Ansäuern mit sehr verdünnter Salzsäure wird das Bromindonmalonitril gefällt. In Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich. Krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in gelblichen Säulchen. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 139°. Färbt Wolle rothbraun.

0.2025 g Sbst.: 0.3928 g CO_2, 0.0342 g H_2O.
0.3014 g Sbst.: 28.2 ccm N (22°, 758 mm).
0.2106 g Sbst.: 0.1440 g AgBr.

$C_{12}H_5BrN_2O$. Ber. C 52.74, H 1.83, N 10.26, Br 29.30.
Gef. » 52.90, » 1.88, » 10.40, » 29.09.

Chlorindon-Malonsäureester[1]),

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CCl \\ C.CH(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} C.CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ CCl \end{matrix}.$$

Der früher beschriebenen, entsprechenden Bromverbindung ganz ähnlich. Ich begnüge mich daher hier mit der Wiedergabe der Zahlen, welche Hr. Wiedermann für die mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Substanz ermittelt hat:

0.1868 g Sbst.: 0.4096 g CO_2, 0.0896 g H_2O.
0.1954 g Sbst.: 0.0885 g AgCl.

$C_{16}H_{15}O_5Cl$. Ber. C 59.55, H 4.65, Cl 10.97.
Gef. » 59.80, » 5.31, » 11.20.

Brom-α-naphtochinonmalonsäureäthylester[2]),

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO.CBr \\ \diagup \\ \diagdown \\ CO.C.CH(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix}.$$

2 g 2.3-Dibrom-α-naphtochinon (Schmp. 218°) in 25 ccm Alkohol möglichst gelöst, mit 2.8 g Natriummalonester in 10 ccm Alkohol zusammengemischt. Nach Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser wird die prächtig blaue Lösung durch ein Schnellfilter filtrirt und mit Essigsäure gefällt. Ausbeute gut. Zweimal aus Alkohol umzukrystallisiren. Gelbe Kryställchen. Schmp. 102°.

0.1676 g Sbst.: 0.3171 g CO_2, 0.0605 g H_2O.
0.1918 g Sbst.: 0.3610 g CO_2, 0.0648 g H_2O.
0.1970 g Sbst.: 0.0968 g AgBr.

$C_{17}H_{15}BrO_6$. Ber. C 51.64, H 3.74, Br 20.25.
Gef. » 51.60, 51.28, » 4.01, 3.76, » 20.91.

---

[1]) Gemeinsam mit Hrn. F. Wiedermann.
[2]) Gemeinsam mit Hrn. E. Hoyer.

Brom-α-naphtochinonacetessigester[1]),

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO . CBr \\ CO . \ddot{C} . CH < \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} \end{matrix}$$

Darstellung wie vorstehend unter Benutzung von Natriumacetessigester. Gelbe Krystalle (Schmp. 98°), die sich in alkoholischem Alkali schön blau lösen.

0.1916 g Sbst.: 0.3660 g CO_2, 0.0662 g H_2O.
0.1879 g Sbst.: 0.1008 g AgBr.

$C_{16}H_{13}BrO_5$. Ber. C 52.60, H 3.56, Br 21.92.
Gef. » 52.09, » 3.84, » 22.71.

Oxybrom-α-naphtochinon, $C_6H_5 < \begin{matrix} CO . CBr \\ CO . \ddot{C} . OH \end{matrix}$,

und

Aethoxybrom-α-naphtochinon, $C_6H_5 < \begin{matrix} CO . CBr \\ CO . \ddot{C} . OC_2H_5 \end{matrix}$,

entstehen beide gleichzeitig, wenn man Dibrom-α-naphtochinon in Benzollösung mit 1 1/2 Mol. concentrirter Natriumäthylatlösung 1/2 Stunde stehen lässt. Die Oxyverbindung ist als Alkalisalz ausgeschieden; nach dem Abfiltriren mit Säure zersetzt, giebt sie das bekannte Oxybrom-α-naphtochinon vom Schmp. 198°. Die benzolische Mutterlauge enthält die Aethoxyverbindung, welche nach dem Verdunsten des Benzols aus Alkohol in hübschen, gelben Nadeln krystallirt erhalten wird, die bei 118° schmelzen. Dieselben ergaben:

0.2253 g Sbst.: 0.0640 g AgBr.

$C_{12}H_9BrO_3$. Ber. Br 28.47. Gef. Br 28.40.

Dieselbe Substanz, bei der Einwirkung von Aethylmalonsäureester auf Dibrom-α-naphtochinon in grösserer Menge entstanden, ergab:

0.2302 g Sbst.: 0.4325 g CO_2, 0.0622 g H_2O.

$C_{12}H_9BrO_3$. Ber. C 51.24, H 3.20.
Gef. » 51.24, » 3.00.

Aethoxybrom-α-naphtochinon reagirt gegen Malonester ebenso wie Dibrom-α-naphtochinon. Man erhält den gleichen Brom-α-naphtochinonmalonsäureester wie oben, was auch die Analyse bestätigte:

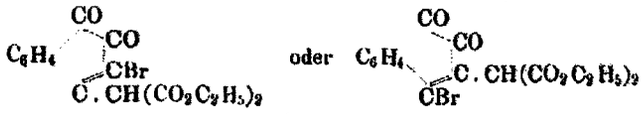
0.1742 g Sbst.: 0.0819 g AgBr.

Ber. Br 20.26. Gef. Br 20.00.

Es wird also auch der Aethoxyrest gegen den Malonylrest ausgetauscht. Von dieser Reaction kann man Nutzen ziehen zur Gewinnung der Malonylverbindungen halogenfreier Chinone. Aethoxy-α-naphtochinon wurde so mit Malonitril zu schöner Reaction gebracht.

[1]) Gemeinsam mit Hrn. E. Hoyer.

Brom-β-naphtochinonmalonsäureäthylester.

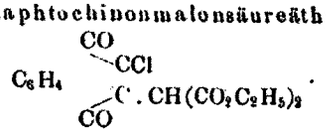


Derselbe wurde aus Dibrom-β-naphtochinon erhalten, welches selbst nach Zincke[1]) aus β-Naphtochinon über rein dargestelltes Monobromnaphtochinon durch weitere Bromirung gewonnen war und sich durch die Analyse als rein erwiesen hatte. Trotzdem verharzte die Malonesterverbindung theilweise und war nur schwierig durch wiederholtes Krystallisiren und unter grossen Verlusten rein zu erhalten. Sie bildete so rothbraune Nadeln, die bei 96—97° schmolzen. Die Lösungsfarbe in alkoholischem Kali ist grünblau.

0.2068 g Sbst.: 0.0989 g AgBr.

$C_{17}H_{15}BrO_6$. Ber. Br 20.25. Gef. Br 20.35.

Chlor-α-naphtochinonmalonsäureäthylester[2]).



Aus 2.3-Dichlor-α-naphtochinon (Schmp. 192°) dargestellt. Gelbe Krystalle, Schmp. 82—83°. Alkalilösung blau.

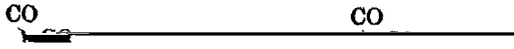
0.1850 g Sbst.: 0.3866 g CO_2, 0.0715 g H_2O.

0.1927 g Sbst.: 0.0830 g AgCl.

$C_{17}H_{15}ClO_6$. Ber. C 58.21, H 4.28, Cl 10.13.
Gef. „ 57.27, „ 4.24, „ 10.66.

Das bei der Darstellung des Dichlornaphtochinons vom Schmelzpunkt 192° als Nebenproduct entstehende, von Plagemann nachgewiesene, rothe Dichlornaphtochinon vom Schmp. 153—154° und noch unbekannter Constitution verhält sich ganz ähnlich, so lange man vorsichtig arbeitet und nicht mehr, als etwa 1 Mol.-Gew. $NaOC_2H_5$ anwendet.

β-Naphtochinonmalonsäureäthylester,

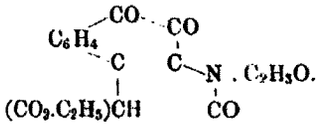


0.1977 g Sbst.: 0.4692 g CO_2, 0.0904 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_6$. Ber. C 64.56, H 5.06.
Gef. » 64.72, » 5.08.

Im vorliegenden Fall wird nicht mehr ein Halogen-, sondern ein Wasserstoff-Atom des Chinonkerns durch den Malonesterrest ersetzt. Die Reaction verläuft daher in gleicher Weise unter Oxydation zweier Wasserstoffe, sei es durch den Luftsauerstoff, sei es durch theilweise Reduction des Chinons zum Hydrochinon, wie bei der Einwirkung von Anilin auf Chinone. Bei einigen Chinonen, z. B. dem Thymochinon, Monobrom-β-naphtochinon (Schmp. 178°), verlangsamt sich daher der Vorgang und kann zweckmässig durch Durchleiten von Luft durch die Reactionsmischung befördert werden. Hierbei muss man sich aber, der Empfindlichkeit der Chinone in anderer Richtung wegen, vor überschüssigem Alkali und vor einer zu langen Zeitdauer des Luftzuleitens hüten.

Anilid des 3-Acetamido-β-naphtochinonmalonsäure-äthylesters,



Diese Verbindung entsteht aus der Einwirkung des Natriummalonesters auf das 4-Chlor-3-acetamino-β-naphtochinon von F. Kehrmann [1]), wovon ich eine Probe der Güte des Herrn Entdeckers verdanke. Der Versuch verläuft hier insofern schon äusserlich verschieden, als beim Zusammenmischen eine schön violette Farbe, unmittelbar darauf aber quantitativ die Ausscheidung des dunkelvioletten Natriumsalzes eintritt, das in Alkohol unlöslich ist. Man wäscht mit Alkohol, lässt abtropfen, und erhält beim Anreiben mit verdünnter Essigsäure rothgelbe Flocken, die aus wässrigem Alkohol oder Benzol-Ligroïn-Mischung umkrystallisirt, rothbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 234° (unter Zers.) geben. Die Verbindung ist chlorfrei.

0.1540 g Sbst.: 0.3580 g CO_2 und 0.0546 g H_2O.

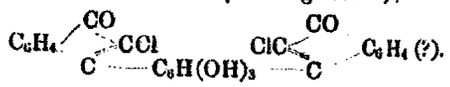
$C_{17}H_{13}NO_6$. Ber. C 62.39, H 3.99.
Gef. » 62.40, » 3.93.

Die Verbindung der vorstehenden Formel ist dadurch zu Stande gekommen, dass aus der wohl in erster Phase entstehenden Malonylverbindung durch ferneren Austritt von Alkohol zwischen der Acetamid- und einer der Carboxäthyl-Gruppen eine neue Ringschliessung erfolgt ist.

[1]) Diese Berichte 31, 2407.

Acetaminochinon, $C_6H_3(NH.C_2H_3O)(O_2)$, welches ich gleichfalls Hrn. Kehrmann verdanke, giebt mit Natriummalonester eine schöne vergängliche Blaufärbung.

Bischlorindonphloroglucin[1]),



Die alkoholische Lösung von 1 Mol. Dichlorindon, 1 Mol. Phloroglucin und 2 Mol. Natriumäthylat färbt sich schön violet. Säurezusatz ergiebt die schön rothe Substanz, die man mit Alkohol umlöst. Schmp. 241° unter Zersetzung. Mit Natriumalkoholat blaue Lösung.

0.1983 g Sbst.: 0.4602 g CO_2, 0.0528 g H_2O.
0.1744 g Sbst.: 0.1163 g AgCl.
0.1633 g Sbst.: 0.1002 g AgCl.

$C_{24}H_{17}O_5Cl_3$. Ber. C 63.86, H 2.66, Cl 15.74.
Gef. » 63.34, » 2.96, » 15.18, 16.50.

Ueber die Art des Eingriffes der Indonreste in das Phloroglucin muss die Entscheidung noch vorbehalten bleiben; doch wird dieselbe leicht getroffen werden können, da die Substanz eine gut krystallisirende Acetylverbindung liefert, welche die Zahl der noch vorhandenen freien Hydroxyle und damit die Constitution ergeben wird.

Dass und warum gewisse Chinone die Malonesterreaction nicht geben, ist schon oben erörtert worden. Aus demselben Grunde, zu geringer Beweglichkeit der auszutauschenden Atomgruppen wegen, reagiren auch die meisten Oxychinone, Nitrochinone und Anilidochinone nicht in diesem Sinne, dagegen wohl die entsprechenden Aethoxyverbindungen. Für Ortsbestimmungen von Halogenatomen, Aethoxylen, Kernwasserstoff in Chinonen und Indonen kann daher die sehr in die Augen fallende Malonesterreaction von Bedeutung werden. Oxime der Chinone und Indone, z. B. Dibromindoxim und Naphtochinonoxim, reagiren anscheinend nicht.

Andererseits zeigen auch nicht alle Malonyl- und Acetessigester-Derivate die gleiche Reactionsfähigkeit gegen die im Vorstehenden als wirksam benutzten Chinone und Indone. Aethylmalon- und Aethylacetessig-Ester reagiren zwar im ersten Augenblick ähnlich; die Reaction wird aber schnell verwickelter und das Product unbrauchbar. Nichtreactionsfähig erwiesen sich: Anilidomalonsäureester, Malondianilid, Dimalonsäureester (Acetylentetracarbonsäureester), freie Malonsäure, Benzyl- und Benzoyl-Acetessigester, Oxalessigester, Barbitursäure u. A.

[1]) Gemeinsam mit Hrn. F. Wiedermann.

Als sehr schön in demselben Sinne wirksam wie die Malonester sind dagegen seit meiner vorigen Mittheilung neu hinzugekommen: Benzylcyanid und Cyanessigester, zuweilen auch Desoxybenzoïn und Acetylaceton.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

---

37. Emil Fischer: Vermischte Beobachtungen in der Puringruppe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

In Nachfolgendem stelle ich einige Versuche zusammen, welche nachträglich als Ergänzung der früheren Synthesen in der Purinreihe gemacht wurden.

Einwirkung von Ammoniak auf 9-Methyltrichlorpurin.

Während das Trichlorpurin beim Erhitzen mit Ammoniak das in Stellung 6 befindliche Halogen verliert und Dichloradenin liefert[1]), wird bei dem 7-Methyltrichlorpurin[2]) unter ähnlichen Bedingungen das in der Stellung 8 befindliche Chlor durch die Aminogruppe ersetzt, sodass hier derselbe Unterschied besteht wie bei der Einwirkung von Alkali. Etwas anders verhält sich wieder das 9-Methyltrichlorpurin. Es liefert, mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, als Hauptproduct 9-Methyldichloradenin; nebenher aber entsteht eine zweite Verbindung, welche ich nicht ganz rein erhalten habe, welche aber vermuthlich das isomere 9-Methyl-8-amino-2.6-dichlorpurin ist.

4 g 9-Methyltrichlorpurin wurden in der gerade nöthigen Menge heissem, absolutem Alkohol gelöst, dann in die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit, welche natürlich viel Krystalle abschied, Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet und das Gemisch im geschlossenen Rohr 1 Stunde auf 100° erhitzt. Dabei trat wieder klare Lösung ein, und beim Erkalten schied sich ein aus undeutlich ausgebildeten Prismen bestehender Krystallbrei aus, dessen Menge nach längerem Stehen in Eis 2 g betrug. Dieses Product besteht zum grössten Theil aus 9-Methyl-6-amino-2.8-dichlorpurin (9-Methyldichloradenin). Es wurde zur Reinigung mit der 20-fachen Menge $2^1/_2$-procentiger Salzsäure ausgekocht und der Rückstand aus viel heissem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen, feinen, federartig verwachsenen Nädelchen zeigten den Schmp. 260—261° und die übrigen Eigenschaften des

[1]) Diese Berichte 30, 2239. [2]) Diese Berichte 30, 1856.

bekannten 9-Methyl-6-amino-2.8-dichlorpurins[1]) und lieferten auch bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium das durch charakteristische Eigenschaften ausgezeichnete 9-Methyladenin.

0.1122 g Sbst.: 31.4 ccm N (22°, 760 mm).

$C_6H_5N_5Cl_2$. Ber. N 32.11. Gef. N 31.71.

In der oben erwähnten, ammoniakalisch-alkoholischen Mutterlauge befindet sich das zweite Product der Reaction, es bleibt unrein beim Verdampfen als krystallinische Masse zurück (1 g). Löst man es in heisser, 5-procentiger Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten das Hydrochlorat in langen Nadeln ab, welche noch durch zweimaliges Umlösen aus derselben Salzsäure gereinigt wurden. Die aus dem Hydrochlorat durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base krystallisirte aus Wasser in äusserst feinen, biegsamen Nädelchen, welche beim schnellen Erhitzen gegen 314° unter Zersetzung schmolzen. Nach einer Stickstoffbestimmung:

0.0851 g Sbst.: 23.7 ccm N (24°, 760 mm).

$C_6H_5N_5Cl_2$. Ber. N 32.11. Gef. 31.23,

halte ich die Substanz ebenfalls für ein Methylaminodichlorpurin, auf dessen nähere Untersuchung ich aber wegen der schlechten Ausbeute verzichtet habe.

Structur der α-Dimethylharnsäure.

Die älteste Dimethylharnsäure, welche von Hill und Mabery[2]) durch Erhitzen von neutralem, harnsaurem Blei mit Jodmethyl auf 160° gewonnen wurde, und welche ich bisher zur Unterscheidung von den Isomeren α-Dimethylharnsäure genannt habe, wird nach der Beobachtung der Entdecker durch Salzsäure und chlorsaures Kalium in Methylharnstoff und Methylalloxan gespalten und liefert bei der totalen Zersetzung mit Salzsäure Glykokoll. Man darf daraus den Schluss ziehen, dass sie ein Methyl in der Stellung 9 enthält. Die Stellung des zweiten Methyls war aber bis jetzt unsicher.

Inzwischen ist die α-Monomethylharnsäure von F. Ach und mir[3]) als 3-Methylharnsäure charakterisirt worden, und man konnte daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit für die α-Dimethylverbindung die Stellung 3 und 9 ableiten.

Da aber derartige Wahrscheinlichkeitsschlüsse sehr leicht zu Irrthümern führen, so schien es mir nothwendig, den Zusammenhang zwischen der α-Monomethyl- und der α-Dimethyl-Harnsäure experimentell zu prüfen.

Der Versuch hat ergeben, dass die letztere in der That durch weitere Methylirung der ersteren entsteht, dass mithin die α-Dimethylharnsäure als 3.9-Dimethylverbindung zu betrachten ist.

[1]) Diese Berichte 31, 108.

[2]) Amer. chem. Journ. 2, 305. [3]) Diese Berichte 31, 1980.

Der Versuch konnte nur dann beweiskräftig sein, wenn er mit einer ganz reinen 3-Methylharnsäure ausgeführt war. Diese Garantie hat man weder bei dem Präparate, welches nach der Vorschrift von Hill und Mabery, noch bei dem Producte, welches nach meinem Verfahren durch Methylirung der Harnsäure in wässrig-alkalischer Lösung entsteht. Denn in beiden Fällen werden nebenher auch 9-Methylharnsäure und noch andere Producte gebildet. Und daraus durch Darstellung von Salzen oder durch Umkrystallisiren eine ganz reine 3-Methylharnsäure zu gewinnen, ist recht schwierig.

Ganz sichere Resultate giebt dagegen der von F. Ach und mir[1]) beschriebene Umweg über das 3-Methylchlorxanthin. Die aus letzterem durch Erhitzen mit starker Salzsäure dargestellte 3-Methylharnsäure ist frei von Isomeren. Sie diente deshalb für den entscheidenden Versuch der Methylirung. Letztere wurde auf trocknem Wege mit Hülfe des Bleisalzes ausgeführt, weil auf nassem Wege die Methylirung über die Bildung der Dimethylharnsäure hinausgehen kann.

4 g der reinen Säure wurden in 40 ccm Normalkalilauge gelöst und in der Hitze mit einer Lösung von 7 g Bleinitrat gefällt, dann das sorgfältig gewaschene und bei 130° scharf getrocknete Bleisalz mit der gleichen Menge Jodmethyl und absolutem Aether 16 Stunden auf 130—135° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit 1200 ccm Wasser ausgekocht, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und das mit Ammoniak neutralisirte Filtrat auf etwa $^1/_6$ seines Volumens eingedampft. Dabei schied sich ein krystallinisches, schwach gelbes Pulver ab, welches zum grössten Theile aus α-Dimethylharnsäure bestand. Die Ausbeute betrug 2 g. Zur Reinigung wurde dasselbe in der 200-fachen Menge heissem Wasser gelöst und mit Thierkohle behandelt. Beim Abkühlen fiel die Dimethylharnsäure in feinen, schmalen, schief abgeschnittenen Prismen aus, deren Eigenschaften ganz der Beschreibung von Hill und Mabery entsprechen. Für die Analyse wurde das Product nochmals aus heissem Wasser umgelöst, und zwar so, dass die 300-fache Menge Wasser angewandt und die Flüssigkeit rasch abgekühlt wurde, um die Krystallisation bei niederer Temperatur stattfinden zu lassen. Nur unter diesen Umständen gelingt es nämlich, wie schon Hill und Mabery beobachteten, einheitliche Krystalle mit 1 Molekül Wasser zu erhalten.

0.4117 g der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz verloren bei 160° 0.0337 g.

$C_7H_8N_4O_3 + H_2O$. Ber. H_2O 8.41. Gef. H_2O 8.18.

Die getrocknete Säure gab folgende Zahlen:

0.2008 g Sbst.: 0.3116 g CO_2, 0.0752 g H_2O.

$C_7H_8N_4O_3$. Ber. C 42.85, H 4.08.
Gef. » 42.32, » 4.16.

[1]) Diese Berichte 31, 1984.

Das Präparat zeigte ferner beim Erhitzen und in Bezug auf Löslichkeit völlige Uebereinstimmung mit der von Hill und Mabery beschriebenen Säure, sodass ich an der Identität nicht zweifeln kann.

Bildung von 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin aus 3.9-Dimethylharnsäure.

Das 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin habe ich früher durch Einwirkung von Phosphor-Oxy- und -Penta-Chlorid auf eine rohe Methylharnsäure gewonnen, welche durch Erhitzen von neutralem, harnsaurem Blei mit Jodmethyl auf 100° dargestellt war[1]). Die nachträgliche Untersuchung dieses Rohproductes hat ergeben, dass es ein Gemisch von 3-Methyl-, 9-Methyl- und 3.9-Dimethyl-Harnsäuren war. Da aber die Ausbeute an 9-Methyloxydichlorpurin die Menge der 9-Methylharnsäure überstieg, so musste ich vermuthen, dass auch die 3.9-Dimethylharnsäure durch den Chlorphosphor unter Ablösung von einem Methyl dasselbe Methyloxydichlorpurin gebe. Der directe Versuch hat es bestätigt.

Für denselben diente die Dimethylharnsäure, welche nach dem obigen Verfahren aus reiner 3-Methylharnsäure gewonnen und mithin zweifellos ganz frei von 9-Methylharnsäure war.

1 g des reinen, bei 160° getrockneten Productes wurde mit 10 ccm Phosphoroxychlorid und 2.7 g Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr unter steter Bewegung zuerst 3 Stunden auf 145—150° und dann noch 3½ Stunden auf 155° im Oelbad erhitzt. Zum Schluss trat klare Lösung ein und die Flüssigkeit war stark dunkel gefärbt. Sie wurde im Vacuum verdampft, und der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, wobei ein braunes, körniges Product ungelöst blieb. Seine Menge betrug 0.7 g. Dasselbe wurde zuerst mit wenig Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis die braune Farbe verschwunden und eine hellgelbe, krystallinische Masse entstanden war. Dann wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt. Das Product, dessen Menge 0.4 g betrug, war fast reines 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schmolz es bei 272—273° (corr. 280—281°).

Zur weiteren Identificirung diente die Verwandlung in das 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin. Dieselbe wurde früher mit Hülfe des Bleisalzes ausgeführt[2]). Viel bequemer wird die Operation auf nassem Wege. Man löst in der für 1 Molekül berechneten Menge Normalkalilauge, fügt die berechnete Menge Jodmethyl hinzu und erhitzt im geschlossenen Rohr unter Umschütteln auf 100°. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Krystallisation der Dimethylverbindung. Nach etwa ½ Stunde ist die Reaction beendet. Das Product wurde noch

[1]) Diese Berichte 17, 330. [2]) Diese Berichte 17, 333.

mit kalter, sehr verdünnter Natronlauge gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es zeigte dann den Schmp. 185—186° (corr. 187—188°) und die übrigen Eigenschaften des 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurins.

Die eben beschriebene Zersetzung der 3.9-Dimethylharnsäure entspricht dem Verhalten des Theobromins und Caffeïns[1]) beim Erhitzen mit Phosphoroxy- und Phosphorpenta-Chlorid, wobei ebenfalls die im Alloxankern befindlichen Methyle abgespalten werden.

Verwandlung der 7-Methylharnsäure in 7-Methyltrichlorpurin.

Das 7-Methyltrichlorpurin verliert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° alles Halogen und geht in die 7-Methylharnsäure über[2]). Als Zwischenproduct entsteht dabei das 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin. Es war deshalb zu erwarten, dass man auch umgekehrt durch Behandlung der 7-Methylharnsäure mit Chlorphosphor zum 7-Methyltrichlorpurin zurückgelangen würde. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung wird durch die folgenden Versuche bewiesen, aber dieselben zeigen auch von Neuem, wie sehr der Verlauf der Reaction von der Wahl der Bedingungen abhängig ist.

Phosphoroxychlorid erzeugt aus der 7-Methylharnsäure bei 140° das 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin. Als 1 g der trocknen Säure mit 10 ccm Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr bei 140° dauernd geschüttelt wurde, war nach 5 Stunden eine klare Lösung entstanden. Dieselbe wurde im Vacuum verdampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt. Dabei entstand eine krystallinische Masse, aus welcher durch Lösen in Alkali, Fällen mit Säuren und Umkrystallisiren aus Alkohol eine reichliche Menge von reinem 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin isolirt werden konnte.

Die weitere Verwandlung dieses Productes in 7-Methyltrichlorpurin bietet grössere Schwierigkeiten dar und ist mir bisher nur durch Anwendung von Phosphorpentachlorid gelungen. 2 g 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin wurden mit 4 g Phosphorpentachlorid und 8 g Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr 5 Stunden auf 155—160° erhitzt. Beim mehrstündigen Stehen der Lösung in der Kälte hatten sich 0.55 g 7-Methyltrichlorpurin krystallinisch abgeschieden. Sie wurden nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch den Schmelzpunkt und die Verwandlung in 7-Methyl-8-oxy-dichlorpurin identificirt. Eine weitere, noch etwas grössere Menge desselben Methyltrichlorpurins befand sich in der Mutterlauge, aber der Vorgang verläuft dennoch keineswegs quantitativ.

[1]) Diese Berichte 28, 2489 und 30, 2400.
[2]) Diese Berichte 28, 2492.

Ganz anders vollzieht sich auffallenderweise die Reaction bei Abwesenheit von Phosphorpentachlorid.

5 g 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin wurden mit 100 g Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr unter dauerndem Umschütteln auf 155—160° erhitzt. Nach kurzer Zeit trat klare Lösung ein. Nach 5 Stunden wurde die Operation unterbrochen. Beim längeren Stehen in der Kälte schied sich ein krystallinisches Product ab, welches nach dem Waschen mit Aether in verdünntem Alkali völlig löslich war und sich als unverändertes 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin erwies.

0.1839 g Sbst.: 0.2229 g CO_2, 0.0344 g H_2O.
0.1538 g Sbst.: 32.4 ccm N (9°, 760 mm).
0.1927 g Sbst.: 0.2512 g AgCl

$C_6H_4N_4OCl_2$. Ber. C 32.87, H 1.83, N 25.57, Cl 32.42.
Gef. » 33.06, » 2.08, » 25.34, » 32.25.

Als die Mutterlauge zur Entfernung des Phosphoroxychlorids im Vacuum verdampft wurde, blieb ein gelbbrauner Syrup, welcher beim Schütteln mit eiskaltem Wasser allmählich ein krystallinisches Product lieferte. Dasselbe wurde zur Entfernung von unverändertem Methyloxydichlorpurin mit verdünnter, kalter Natronlauge sorgfältig ausgezogen. Der unlösliche Rückstand betrug 3.2 g. Derselbe besteht zum grösseren Theil aus einem neuen Körper, welcher von dem 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin durch die Unlöslichkeit in verdünntem Alkali scharf unterschieden ist. Um denselben rein zu gewinnen, wird das Rohproduct in heissem Aceton gelöst. Die durch Eindampfen etwas concentrirte Lösung scheidet beim Abkühlen feine, farblose Nadeln ab, deren Menge 60—70 pCt. des Rohproductes beträgt. In der Mutterlauge bleibt ein anderes, schlechter krystallisirendes Product, welches nicht weiter untersucht wurde. Für die Analyse wurden die Krystalle nochmals aus heissem Aceton umgelöst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Krystalle verloren dann beim Erhitzen auf 130° nicht an Gewicht. Aus den analytischen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{10}H_7N_6OCl_3$. Die für die Analysen I und II verwandten Präparate stammten von verschiedenen Darstellungen her.

I. 0.1995 g Sbst.: 0.2631 g CO_2, 0.0404 g H_2O.
0.1695 g Sbst.: 36.5 ccm N (17°, 769 mm).
0.1959 g Sbst.: 0.2534 g AgCl.

II. 0.2013 g Sbst.: 0.2650 g CO_2, 0.0366 g H_2O.
0.1522 g Sbst.: 31.6 ccm N (6°, 762 mm).
0.1747 g Sbst.: 37.0 ccm N (11°, 759 mm).

$C_{10}H_7N_6OCl_3$. Ber. C 35.98, H 2.1, N 25.19, Cl 31.93.
Gef. I. » 35.97, » 2.25, » 25.29, » 32.00.
II. » 35.90, » 2.02, » 25.36, 25.22.

Die Substanz macht in ihren äusseren Eigenschaften durchaus den Eindruck einer einheitlichen chemischen Verbindung. Sie schmilzt bei 281° (corr.) zunächst ohne Gasentwickelung; diese tritt aber ein, wenn man längere Zeit auf derselben Temperatur erhält. Sie ist in Wasser so gut wie unlöslich und auch in siedendem Alkohol sehr schwer löslich. Von verdünnten, kalten Alkalien wird sie nicht angegriffen; kocht man aber damit, so geht sie langsam unter Zersetzung und mit gelber Farbe grösstentheils in Lösung, und beim Ansäuern des Filtrats fällt ein neues krystallinisches Product aus. Auch von alkoholischem Kali wird sie beim Erwärmen rasch verändert. Um Aufschluss über ihre Constitution zu erlangen, habe ich sie in üblicher Weise mit Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96) und Jodphosphonium in gelinder Wärme reducirt. Beim Verdampfen der farblosen Lösung blieb ein krystallinisches Jodhydrat, welches in wenig Wasser gelöst und durch überschüssiges Ammoniak zerlegt wurde. Die auf dem Wasserbade stark concentrirte Lösung schied jetzt beim Abkühlen ein krystallinisches Product aus, welches nach dem Filtriren und Umkrystallisiren aus Wasser und dann aus Alkohol alle Eigenschaften des 7-Methyl-8-oxypurins[1]) besass. Der Schmelzpunkt lag bei 258° (uncorr.), es löste sich auch wie jenes in 5—6 Theilen heissem Wasser und schied sich daraus in feinen, meist eigenthümlich gekrümmten, häufig zu Kugeln verwachsenen Nadeln aus.

0.1142 g Sbst.: 0.2019 g CO_2, 0.0440 g H_2O.

$C_6H_6N_4O$. Ber. C 48.00, H 4.00.

Gef. » 48.21, » 4.28.

Die Ausbeute an diesem Product war allerdings ziemlich gering, sie betrug nur 25—30 pCt. des Chlorkörpers.

Die Beobachtung deutet darauf hin, dass der Körper $C_{10}H_7Cl_3N_6O$ ein Derivat des 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurins, $C_6H_4Cl_2N_4O$, ist. Als Differenz zwischen beiden Formeln ergiebt sich $C_4H_3ClN_2$.

Ueber diesen Rest kann ich nur sagen, dass er durch eine partielle Zertrümmerung des Methyloxydichlorpurins zu Stande kommen muss.

Die Bildung der Verbindung $C_{10}H_7Cl_3N_6O$ zeigt also wiederum, wie wenig das Studium der Purinkörper durch die bisherigen Versuche, so gross auch ihre Zahl sein mag, erschöpft ist.

Schliesslich sage ich den HHrn. DDr. F. Hübner und F. Lehmann für die Hülfe, welche sie mir geleistet haben, besten Dank.

---

[1]) Diese Berichte 28, 2491.

38. Ferdinand Blumenthal und Paul Mayer: Ueber die Abspaltung von Zucker aus Albumin.

[Aus der I. medicinischen Klinik und dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

Der Eine von uns hat vor einem Jahr mitgetheilt[1]), dass sich aus Hühnereiweiss nach Spaltung mit Salzsäure ein Kohlenhydrat gewinnen lässt, dessen Osazon bei den verschiedenen Präparaten zwischen 194—204° schmilzt. Da dieses Osazon sowohl mikroskopisch als auch durch seine Unlöslichkeit in heissem Wasser, sowie durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem abs. Alkohol den Osazonen der Hexosen glich, und auch der Schmelzpunkt mit diesen übereinstimmte (für *r*- und *l*-Galactosazon 193—195°, für *i*-Galactosazon 206°, für Glukosazon gegen 205°), so war die Abspaltung einer Hexose aus Albumin sehr wahrscheinlich gemacht. Später erschien eine Arbeit von Eichholz[2]), der gleichfalls aus Hühnereiweiss ein Osazon vom Schmp. 204° erhalten hatte. Darauf theilte Seemann[3]) mit, dass er ebenfalls aus Hühneralbumin, dem nach seinen eigenen Angaben aber möglicherweise noch Mucoïd angehaftet hat, ein Osazon habe darstellen können, das bei 192—193° schmolz. Ausserdem gelang es ihm, einen Benzoylester zu gewinnen, dessen Analyse für ein Gemisch von Tetra- und Penta-Benzoylglukosamin sprach. Fast gleichzeitig erschien eine vorläufige Mittheilung von G. Weiss[4]), der aus Hühnereiweiss ein Gummi gewonnen hatte, aus dem er eine Methylpentose darstellen konnte, deren Osazon bei 179—181° schmolz und das durch Elementaranalyse als das Osazon einer Methylpentose identificirt wurde.

Im Verlauf weiterer Untersuchungen gelang es uns, auch aus dem Albumin des Eigelbs einen Zucker zu gewinnen, über den wir ebenso, wie über den aus Hühnereiweiss, hier berichten wollen.

Die Darstellung der Eiweisspräparate, von denen wir bei unsern Untersuchungen ausgingen, geschah in folgender Weise:

Von frischen Eiern wurde das Eiweiss mit dem 10-bis 20-fachen Volumen Wasser versetzt, durch Coliren von allen nicht flüssigen Bestandtheilen befreit und unter Zusatz von wenig Essigsäure über Nacht stehen gelassen. Dann wurde die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit in einen Kolben gegossen und im Koch'schen

---

[1]) F. Blumenthal, Gesellschaft der Charité-Aerzte. Sitzung vom 10. Februar 1898, Charité-Annalen Bd. 23, S. 181—188.

[2]) Eichholz, Journal of Physiology, 26. July 1898.

[3]) Seemann, Archiv für Verdauungskrankheiten, October 1898.

[4]) G. Weiss, Centralblatt für Physiologie, October 1898.

Dampfkochtopf 1 Stunde erhitzt. Nun wurde durch ein feines Sieb filtrirt und der Niederschlag mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde in 1—2-procentiger Natronlauge möglichst in Lösung gebracht. Die Lösung wurde abgegossen, mit Essigsäure gefällt, filtrirt und der Rückstand mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur in einer Reibschale verrieben und nochmals filtrirt. Der Rückstand wurde dann mit Wasser zum Sieden erhitzt und filtrirt. Dies wurde so lange fortgesetzt, bis das eingedampfte Filtrat Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirte[1]). Nun wurde das Präparat mit Alkohol und Aether behandelt und pulverisirt. Nachdem wir nunmehr eine Probe mit Wasser erwärmt und uns überzeugt hatten, dass die Lösung keine Reductionsprobe gab, wurde das Präparat zu weiterer Untersuchung benutzt.

Das Albumin aus Eigelb wurde so hergestellt, dass das Eidotter frisch geschlagener Eier zunächst mit Aether wiederholt extrahirt wurde, bis der Aether farblos war. Der Rückstand wurde mit dem 15—20-fachen Volumen Wasser versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und das Filter ausgepresst. Dann wurde mit 96-proc. Alkohol extrahirt, vom Alkohol abgepresst und nach mehrmaliger Extraction mit Aether pulverisirt.

Durch diese Darstellungsweise erhielt man ein feines, ganz weisses Pulver, das keine Spur von Traubenzucker oder einer reducirenden Substanz beigemengt enthielt, wie wiederholte Controllversuche ergaben, bei denen eine Quantität des Präparats energisch mit Wasser ausgekocht wurde.

Um Zucker aus diesen Eiweisskörpern abzuspalten, folgten wir im Wesentlichen dem Verfahren, welches E. Salkowski[2]) zur Gewinnung einer Pentose aus Pankreas und welches dann der Eine[3]) von uns wiederholt bei seinen Versuchen, aus Nucleoalbuminen und andern Eiweisskörpern Kohlenhydrate abzuspalten, angewendet hatte.

20 g Albumin werden in 480 ccm Wasser, denen 20 ccm 33-procentige Natronlauge oder gesättigtes Barytwasser zugefügt waren, eingetragen. Dies lässt man unter Umrühren 1—2 Stunden stehen[4]), dann werden 75 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 zugefügt und 2—3 Stunden auf freiem Feuer gekocht unter Ersetzen der verdunsteten Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das

[1]) Die Prüfung auf Reduction geschah mit Salzsäure und Ferricyankalium.

[2]) E. Salkowski, Berliner klinische Wochenschrift, No. 17, 1895.

[3]) F. Blumenthal, Zeitschrift für klinische Medicin, Bd. 34, H. 1 und 2.

[4]) Das Albumin aus Eigelb wurde direct mit 200 ccm 4—5-procentiger Salzsäure 2—3 Stdn. gekocht und mit Natriumcarbonat in Substanz neutralisirt.

Filtrat, zweckmässig unter Kühlen mit Eis, mit Natronlauge neutralisirt und sofort mit Essigsäure wieder angesäuert.

Nach 3 — 5 Stunden wird von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat auf die Hälfte eingedampft. Von den ausgeschiedenen Salzen wird abfiltrirt und das Filtrat, mit 5—8 ccm Phenylhydrazin, in Essigsäure gelöst, $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade erhitzt. Das Osazon aus Eigelb fällt schon beim Erhitzen aus, während das Osazon aus Hühnereiweiss häufig erst beim Abkühlen sich ausschied. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und das Osazon mit heissem Wasser, kaltem, absolutem Alkohol, kaltem Aceton und Aether, in denen es so gut wie unlöslich war, gereinigt. Nach Lösen in heissem, 96-procentigem Alkohol und Eingiessen in Wasser erhielten wir schön gelb gefärbte, krystallinische Osazone, die mikroskopisch Balken und vorzugsweise Nadeln, die in Büscheln angeordnet sind, zeigten. Das Osazon aus Hühnereiweiss schmolz zwischen 200 und 205°[1]; das Osazon aus Eigelb bei 203°.

Die Elementaranalyse, die Hr. Carl Neuberg, Assistent von Prof. E. Salkowski, freundlichst ausgeführt hat, ergab:

für das Osazon aus Hühnereiweiss:	C 60.81, H 6.04,
für das Osazon aus Eigelb:	C 60.79, H 6.52, N 15.78,
für Phenylglukosazon verlangt:	C 60.34, H 6.15, N 15.64.

Die Elementaranalyse ergab also, dass es sich in beiden Fällen um das Osazon einer Hexose handelte.

Damit ist die Abspaltung einer Hexose aus Albumin dargethan.

Nach dem Schmelzpunkt der Osazone können von den Hexosen ($C_6H_{12}O_6$) nur in Frage kommen die Glukose, die Mannose, die Fructose und die Galactose.

Gegen Mannose spricht der Umstand, dass sich mit Phenylhydrazin kein in kaltem Wasser unlösliches Hydrazon bildete; gegen Fructose der Ausfall der Seliwanoff'schen Reaction.

Die Galactose unterscheidet sich von der Glukose unter Anderem dadurch, dass das Osazon der Galactose optisch inactiv ist, während das Osazon aus Glukose stark links dreht. Eine Lösung des Osazons aus Eigelb zeigte im Decimeterrohr (0.04 g auf 12 ccm Eisessig) 0.4 pCt. Linksdrehung auf Traubenzucker berechnet, sodass die Anwesenheit von Galactose ausgeschlossen ist. Dagegen zeigte das Osazon aus Hühnereiweiss keine sichere Linksdrehung, sodass für dieses die Frage offen bleiben muss, ob Galactose oder Glukose vorliegt.

Es scheint übrigens, als ob es sich bei der Abspaltung von Zucker aus Eiweiss nicht nur um ein Kohlenhydrat handelt, denn

[1]) Mitunter wurde der Schmelzpunkt bei anscheinend ganz reinen Präparaten etwas tiefer, bei 195°, gefunden.

wir erhielten aus beiden Eiweisskörpern noch Osazone, die in heissem Wasser leicht löslich waren. Diese Osazone färbten sich unter Wasser bräunlich und zeigten mikroskopisch Stechapfelform und feine Nadeln. Diese Osazone konnten bisher noch nicht genügend rein zur Analyse gewonnen werden. Auf jeden Fall konnte festgestellt werden, dass eine gewöhnliche Pentose, wie solche in den Nucleïnen nachgewiesen ist, hier nicht vorhanden sein kann, da die Furfurolbildung bei Destillation mit concentrirter Salzsäure nur eine minimale war. Ferner konnte aus Hühnereiweiss durch Kochen mit starker Salzsäure keine Lävulinsäure gewonnen werden.

Nach kurzem Kochen mit 2- bis 5-procentiger Salz- oder Schwefel-Säure spaltete sich bereits die reducirende Substanz aus den Albuminen ab; die Lösung, mit Fehling'scher Lösung erwärmt, liess nach kurzer Zeit rothes Kupferoxydul ausfallen. Bei längerer Spaltung mit Säuren oder nach Neutralisation mit Natronlauge liess sich meist nur die Reduction mit Salzsäure und Ferricyankalium nachweisen, vermuthlich weil das aus Albumin entstandene Ammoniak das Kupferoxydul in Lösung hielt.

Die Frage der Activität des abgespaltenen Zuckers konnten wir bisher nicht entscheiden. Die Albumosen, Peptone und linksdrehendes Leucin, die neben dem Zucker aus Eiweiss sich bildeten, konnten wir weder durch Phosphorwolframsäure, noch durch Tannin, noch durch Schwermetalle ganz wegschaffen. Mit Phosphorwolframsäure konnten wir dieselbe Beobachtung machen, wie Friedrich Müller[1]) mit dem Kohlenhydrat aus Mucin, dass nämlich ein grosser Theil des Zuckers dadurch gefällt wurde.

Eine Gährungsfähigkeit konnten wir bisher niemals constatiren[2]).

Was nun das Vorhandensein der Kohlenhydratgruppe im Eiweissmolekül anbetrifft, so hat sich der Eine[3]) von uns in Uebereinstimmung mit Krawkow[4]) dahin ausgesprochen, dass das Kohlenhydrat kein integrirender Bestandtheil des eigentlichen Albuminmoleküls ist; denn wir konnten, ebenso wie Krawkow, nachweisen, dass nach Abspaltung der Kohlenhydratgruppe immer Reste blieben, welche durch ihre Eigenschaften als Albumine charakterisirt erschienen, jedoch bei erneuter Behandlung mit Säuren kein Kohlenhydrat mehr lieferten. Bei dem in Freiheit setzen der Kohlenhydratgruppe war

[1]) Friedrich Müller, Sitzungsberichte der Marburger naturwissenschaftlichen Gesellschaft, 1896, Juli.

[2]) Gährungsunfähigkeit zeigen bekanntlich von den hier in Frage kommenden Hexosen die *l*-Glukose und die *l*-Galactose, sowie die Amidoderivate der Hexosen.

[3]) Charité-Annalen, l. c.

[4]) Krawkow, Pflüger's Archiv, Bd. 65.

also das Eiweissmolekül nicht zertrümmert worden, wie bei der Fäulniss oder Pankreasverdauung. Es scheint vielmehr, dass das Eiweissmolekül ebenso, wie es eine grosse Fähigkeit hat, mit allen möglichen Substanzen, z. B. mit Säuren und Alkalien, Verbindungen einzugehen, auch mit Kohlenhydraten den Glykosiden analoge Verbindungen zu liefern vermag.

39. L. Gattermann und M. Köbner: Synthese von Oxyaldehyden der Benzolreihe.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Wir haben gefunden, dass die im vorigen Jahrgange dieser Berichte, S. 1765, von dem Einen von uns beschriebene Synthese von Oxyaldehyden, welche auf der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenole bei Gegenwart von Aluminiumchlorid beruht, sich in vielen Fällen noch wesentlich vereinfachen und bezüglich der Ausbeute erheblich verbessern lässt. Es ist nämlich vielfach garnicht erforderlich, Aluminiumchlorid zur Herbeiführung der Synthese zu verwenden, vielmehr lässt sich dieselbe schon durch Anwendung von Chlorzink ermöglichen. Ja in manchen Fällen, wie z. B. beim Resorcin, Orcin und Phloroglucin, verläuft dieselbe so leicht, dass es überhaupt keines Condensationsmittels bedarf. Die neue Methode bietet ferner den Vortheil, dass man als Lösungsmittel Aether verwenden kann, in dem besonders die mehrwerthigen Phenole viel leichter löslich sind, als in Benzol, welches man bei der früheren Modification als Solvens anwenden muss. Schliefslich ist es uns jetzt auch gelungen, in mehreren Fällen die primären Reactionsproducte, die salzsauren Aldimide, welche sich bei der Reaction, als in Aether unlöslich, in fast reiner Form abscheiden, in krystallisirtem Zustande zu gewinnen und einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Resorcylaldehyd aus Resorcin.

Der zu allen nachfolgenden Synthesen verwendete Aether war aus dem käuflichen Producte durch mehrfaches Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und schliessliche Destillation über Phosphorsäureanhydrid hergestellt worden.

In eine Lösung von 10 g Resorcin in 30 g Aether, die mit 3.5 g = 5 ccm Blausäure versetzt ist und sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen befindet, leitet man ohne äussere Kühlung so lange gasförmige Salzsäure ein, bis diese aus der oberen Kühleröffnung unabsorbirt entweicht, wobei sich das salzsaure Aldimid zum Theil als zähe Masse, zum Theil in krystallinischer Form an-

den Wandungen des Gefässes fest absetzt. Nach einigem Stehen (bei grösseren Mengen einige Stunden lang) giesst man den klaren Aether von dem Niederschlage ab, wäscht letzteren mit etwas neuem Aether nach und übergiesst das Reactionsproduct mit etwa 40 g kochendem Wasser, wobei vollkommene Lösung eintritt. Lässt man die hellgelb gefärbte Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich der Resorcylaldehyd in fast quantitativer Ausbeute in farblosen Krystallen vom Schmp. 134° ab.

Bei der Darstellung grösserer Mengen von Aldehyd verfährt man zweckmässiger derart, dass man das abgeschiedene salzsaure Aldimid in kaltem Wasser löst und dann einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Sollte hierbei nicht eine hellgelbe, sondern eine intensiv rothgefärbte Flüssigkeit entstehen, so beruht dies darauf, dass nicht alles Resorcin in Reaction getreten ist und dieses sich mit dem Aldehyd zu einem Farbstoffe condensirt hat, welcher Uebelstand durch längeres Stehenlassen des ersten Reactionsgemisches zu umgehen ist. Das salzsaure Aldimid kann man in reinem Zustande erhalten, wenn man kurz nach beendigter Sättigung mit Salzsäure die ätherische Lösung von dem Niederschlage abgiesst. Nach längerem Stehen scheiden sich dann noch geringe Mengen des primären Reactionsproductes in Form farbloser, derber Nadeln ab, die schnell abfiltrirt, mit Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet werden, wobei sie meistens nach einiger Zeit eine Rosafärbung annehmen. Das Salz löst sich in kaltem Wasser ohne Zersetzung auf; beim gelinden Erwärmen findet jedoch sofort, unter Aufnahme von Wasser, Spaltung in Aldehyd und Salmiak statt. Auch in kaltem, absolutem Alkohol löst es sich beim Reiben ohne Zersetzung auf und fällt auf Zusatz von Aether in krystallisirter Form aus. Eine Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge des Körpers mit Natronlauge erhitzt und das übergehende Ammoniak in titrirter Salzsäure aufgefangen wurde.

Das aus 0.2676 g Sbst. durch Natron abgespaltene Ammoniak brauchte zur Neutralisation 15 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure.

$C_6H_3{<}^{(OH)_2}_{CH:NH,\,HCl}$ Ber. NH_3 9.8. Gef. NH_3 9.5.

Den nach der beschriebenen Methode äusserst leicht erhältlichen Resorcylaldehyd haben wir nach verschiedenen Richtungen hin einer eingehenden Untersuchung unterworfen, über deren Resultate später berichtet werden soll.

Orcylaldehyd aus Orcin.

Auch in diesem Falle bedarf man keines Condensationsmittels. Die Darstellung erfolgt in der gleichen Weise wie beim Resorcin, und auch hier scheidet sich das salzsaure Aldimid in krystallisirter

Form ab. Die Ausbeute ist fast quantitativ, indem aus 12 g Orcin 13.5 g umkrystallisirter Aldehyd vom Schmp. 180° erhalten wurden.

Aldehyd aus Phloroglucin.

Eine Lösung von 2 g bei 100° getrockneten reinen Phloroglucins in 15 g Aether wurde mit 2 g Blausäure versetzt und ohne Kühlung mit Salzsäure gesättigt, wobei sich sehr bald das salzsaure Imid in krystallinischer Form abscheidet. Als letzteres wie vorher mit heissem Wasser übergossen wurde, wollte es anfangs nicht gelingen, den freien Aldehyd zu erhalten. Zur schnelleren Spaltung des Aldimides fügten wir deshalb etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu, wobei sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag abschied, der jedoch ebenfalls nicht der gewünschte Aldehyd war. Eine nähere Untersuchung ergab das überraschende Resultat, dass derselbe das schwefelsaure Salz des Aldimides darstellt, welches sich in diesem Falle durch eine grosse Beständigkeit gegenüber dem Wasser auszeichnet. Es erinnert dies Verhalten an das Victor Meyer'sche Esterificirungsgesetz, indem vermuthlich auch hier die beiden orthoständigen Hydroxylgruppen die dazwischen liegende Aldimidgruppe vor der Zersetzung schützen. Um das schwefelsaure Salz in schön krystallisirter Form zu erhalten, wurde das aus obigen Quantitäten erhaltene salzsaure Salz in 20 g kaltem Wasser gelöst, die filtrirte Lösung mit 300 g Wasser und schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich das schwer lösliche Sulfat in reichlicher Menge krystallisirt abschied.

0.236 g Sbst.: 0.3548 g CO_2, 0.087 g H_2O.
0.1348 g Sbst.: 7.9 ccm N (16°, 756 mm).
0.125 g Sbst.: 0.071 g $BaSO_4$.

$$(C_6H_2(OH)_3 . CH : NH)_2, H_2SO_4 = C_{14}H_{16}N_2O_{10}S.$$

Ber. C 41.59, H 3.96, N 6.93, S 7.92.
Gef. » 41.0, » 4.1, » 6.82, » 7.8.

Ferner brauchte das aus 0.1674 g Substanz durch Natron abgespaltene Ammoniak zur Neutralisation 8.3 ccm $^1/_{10}$-normale Salzsäure.

Ber. NH_3 8.416. Gef. NH_3 8.43.

Um den freien Aldehyd zu gewinnen, wurde das aus 2 g Phloroglucin erhaltene salzsaure Salz mit 40 g Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Mischung etwa eine Viertelstunde bis fast zum Sieden erhitzt. Erst unter diesen Umständen findet eine Spaltung des Aldimides statt, worauf sich beim Abkühlen der Aldehyd in derben, schwach gelbroth gefärbten, langen Nadeln abscheidet. Zur weiteren Reinigung wurde derselbe aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure umkrystallisirt und so in Form farbloser Nadeln erhalten. Wie das Phloroglucin selbst, so krystallisirt auch dessen Aldehyd mit zwei Molekülen Krystallwasser, welche beim längeren Erhitzen auf 105° entweichen.

1.7844 g Substanz verloren bei $1^1/_2$-stündigem Erhitzen auf 105° 0.3368 g Wasser.

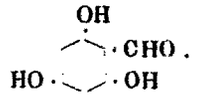
$C_6H_2<^{(OH)_3}_{CHO} + 2H_2O$. Ber. H_2O 18.95. Gef. H_2O 18.88.

0.1632 g wasserfreie Sbst.: 0.3266 g CO_2, 0.0573 g H_2O.

$C_7H_6O_4$. Ber. C 54.54, H 3.9.
Gef. » 54.57, » 3.9.

Der Phloroglucinaldehyd zeigt keinen erkennbaren Schmelzpunkt, indem er sich beim Erwärmen stark dunkel färbt. Zum Unterschiede vom Phloroglucin schmeckt seine wässrige Lösung nicht süss, sondern etwas bitter; auch färbt dieselbe einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn nicht roth. Der Haut ertheilt sie eine intensive gelbrothe Färbung, welche sehr lange haftet und bei gelbem Gaslicht kaum sichtbar ist. Mit Eisenchlorid entsteht eine weinrothe Färbung, welche auf Zusatz von Soda nicht verschwindet.

Die Ausbeute an Aldehyd ist eine gute; man erhält eine dem angewandten Phloroglucin gleiche Gewichtsmenge an reinem Aldehyd. Die Constitution desselben muss in Folge der symmetrischen Structur des Phloroglucins die folgende sein:



Aldehyd aus Pyrogallol.

Derselbe ist bereits unter Anwendung von Aluminiumchlorid erhalten und in der oben citirten Arbeit beschrieben worden. Die Darstellung erfolgt jedoch bequemer und mit besserer Ausbeute, wenn man Chlorzink als Condensationsmittel anwendet. Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von 10 g Pyrogallol in 30 g Aether mit 10 g Blausäure und 2 g wasserfreiem, fein gepulvertem Chlorzink versetzt und ohne Kühlung mit Salzsäure gesättigt, wobei sich wie immer das salzsaure Imid ausschied. Nachdem der Aether abgegossen war, wurde dasselbe in 40 g kochendem Wasser gelöst und die Lösung so lange zum beginnenden Sieden erhitzt, bis eine Probe mit Natriumacetat keinen gelben Niederschlag (freies Imid) mehr gab. Lässt man die Lösung jetzt abkühlen, so scheidet sich nach längerem Stehen der Aldehyd in Form langer, glänzender Nadeln ab. Die Ausbeute ist hier keine so gute wie in den bereits beschriebenen Fällen; jedoch erhält man ohne Schwierigkeit 50 pCt. der Theorie.

Das salzsaure Salz des Imides wurde gelegentlich erhalten, als wir eine wässrige Lösung desselben mit Aether ausschüttelten, wobei es sich in Form farbloser Krystalle ausschied. Es ist in kaltem

Wasser leicht löslich und schmilzt unscharf bei etwa 120°. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Natriumacetat das freie Aldimid in Form eines gelben Niederschlages ab.

0.1568 g Sbst.: 0.2538 g CO_2, 0.058 g H_2O.
0.1148 g Sbst.: 7.2 ccm N (16°, 756 mm).
0.1418 g Sbst.: 0.1048 g AgCl.

$C_7H_8NClO_3$. Ber. C 44.33, H 4.22, N 7.39, Cl 18.7.
Gef. » 44.14, » 4.11, » 7.25, » 18.28.

Das zur Erkennung des Aldehydes sehr geeignete Phenylhydrazon fällt aus den verdünntesten wässrigen Lösungen des Aldehydes auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin in Form gelblicher Blättchen aus, welche bei 161° schmelzen.

0.173 g Sbst.: 16.7 ccm N (15°, 755 mm).

$C_6H_2{<}^{(OH)_3}_{CH:N.NH.C_6H_5} = C_{13}H_{12}N_2O_3$. Ber. N 11.48. Gef. N 11.23.

Aldehyd aus Oxyhydrochinon.

Das bis vor Kurzem so schwer zugängliche Oxyhydrochinon wurde nach der ausgezeichneten neuen Methode von Thiele[1]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinon dargestellt. Wir wandten hierbei die Modification an, dass wir nach der Verseifung des rohen Triacetates mit Schwefelsäure in methylalkoholischer Lösung die Schwefelsäure mit der äquivalenten Menge von wasserfreier Soda neutralisirten, worauf auf Zusatz von Aether Natriumsulfat sich abschied, welches abfiltrirt wurde. Dampft man dann den Aether und Methylalkohol auf dem Wasserbade ab, so scheidet sich aus dem anfangs flüssigen Rückstande beim längeren Stehen im Vacuumexsiccator das Oxyhydrochinon in vorzüglicher Ausbeute sofort in chemisch reinem Zustande ab.

Zur Gewinnung des entsprechenden Aldehydes wurde eine Lösung von 5 g trocknem Oxyhydrochinon in 20 g Aether mit 2 g Chlorzink und 5 ccm Blausäure versetzt und darauf mit Salzsäure gesättigt. Es tritt hierbei zunächst eine Blaufärbung auf, welche später in Braun übergeht, während sich die letzten Antheile des salzsauren Imides in Form eines gelblichen Niederschlages abscheiden. Nach dem Abgiessen des Aethers nimmt man den Niederschlag mit etwa 30 g heissem Wasser auf, versetzt mit etwas verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure und erhitzt einige Minuten zum beginnenden Sieden. Beim Abkühlen scheidet sich dann der Aldehyd in Form derber, etwas bräunlich gefärbter, spiessiger Krystalle ab, welche aus Wasser umkrystallisirt wurden.

[1]) Diese Berichte 31, 1247.

0.121 g Sbst.: 0.2425 g CO_2, 0.0424 g H_2O.

$C_7H_6O_4$. Ber. C 54.54, H 3.9.
Gef. » 54.67, » 3.83.

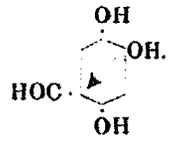
Der Aldehyd des Oxyhydrochinons ist in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, welche mit Soda in Rothbraun übergeht. Kalte Schwefelsäure löst den Aldehyd mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Grün übergeht. Bleiacetat und Barytwasser erzeugen gelbe Niederschläge. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 223°.

Auch dieser Aldehyd kann in kleinsten Mengen an seinem Phenylhydrazon erkannt werden. Dasselbe bildet gelblich gefärbte Blättchen, welche bei 200° schmelzen.

0.1438 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O_3$. Ber. N 11.48. Gef. N 11.36.

Da bei allen mit Hülfe von Blausäure ausgeführten Synthesen von Oxyaldehyden die Aldehydgruppe stets in Parastellung zu einer Hydroxylgruppe getreten ist, so muss dem Oxyhydrochinonaldehyd der Analogie nach die folgende Constitution zukommen:



Für diese Annahme spricht ferner noch der Umstand, dass der Aldehyd nur ein äusserst schwacher Beizenfarbstoff, etwa von der Stärke des Oxyhydrochinons selbst, ist. Wäre die Aldehydgruppe an eine der beiden anderen Stellen getreten, so müsste der Oxyhydrochinonaldehyd weit kräftiger auf metallischen Beizen ziehen (wie etwa der Pyrogallolaldehyd). Die Ausbeute an Aldehyd ist eine fast quantitative.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

40. L. Gattermann und Th. von Horlacher: Synthese von Oxyaldehyden der Naphtalinreihe.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Die in der vorstehenden Mittheilung beschriebene Synthese von Oxyaldehyden der Benzolreihe führt auch in der Reihe des Naphtalins zum Ziele; ja sie tritt hier noch leichter ein, indem selbst die einwerthigen Phenole glatt Aldehyde liefern, während diese in der Reihe des Benzols bei Anwendung von Chlorzink die Synthese nur schwer oder garnicht eingehen, weshalb man bei diesen am besten mit Aluminiumchlorid in Benzollösung arbeitet. Im Nachfolgenden möge die Synthese der Aldehyde der beiden Naphtole beschrieben werden, welche äusserst glatt verläuft und bei der die primären Producte der Reaction, die salzsauren Aldimide in besonders reiner Form isolirt werden konnten.

Aldehyd aus α-Naphtol.

Der nach der Tiemann-Reimer'schen Reaction nicht erhältliche Aldehyd des α-Naphtols ist bereits von dem Einen von uns mit Hülfe von Aluminiumchlorid und Blausäure gewonnen worden. Die Darstellung erfolgt jedoch leichter und bequemer, wenn man Chlorzink als Condensationsmittel anwendet. Die Ausführung der Synthese geschieht genau wie in der vorstehenden Mittheilung beschrieben. Zur Anwendung gelangten die folgenden Mengenverhältnisse: 15 g α-Naphtol, 30 g Aether, 15 g Chlorzink und 10 ccm Blausäure. Nach halbstündigem Einleiten von Salzsäure beginnt sich am Boden des Gefässes ein schweres Oel abzuscheiden, welches im Laufe der Zeit immer mehr zunimmt und schliesslich in einen gelblichen, krystallinischen Niederschlag übergeht. Nach $2^1/_2$-stündigem Einleiten der Salzsäure ist die Reaction beendet. Zur Gewinnung des salzsauren Aldimides wurde der Aether abgegossen und der gelbliche Niederschlag mit Aether gut nachgewaschen. Um das Salz vollkommen rein zu erhalten, wurde es in kaltem, absolutem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit viel reinem Aether versetzt, worauf sich das Chlorhydrat in farblosen oder schwach gelblich gefärbten Blättchen abscheidet. Dasselbe ist löslich in kaltem Wasser; beim Erwärmen findet jedoch sehr leicht unter Aufnahme von Wasser eine Spaltung in Salmiak und den freien Aldehyd statt. Zum Zweck der Analyse wurde dasselbe mit Natron zerlegt und das hierbei gebildete Ammoniak durch titrirte Salzsäure bestimmt.

Das aus 0.2240 g Substanz durch Erhitzen mit Natron erhaltene Ammoniak brauchte zur Neutralisation 10.4 ccm $^1/_{10}$-normale Salzsäure.

$C_{10}H_6 < {}^{OH}_{CH:NH,HCl} = C_{11}H_{10}NOCl$. Ber. NH_3 8.2. Gef. NH_3 7.9.

Will man direct den freien Aldehyd gewinnen, so braucht man nur das rohe, salzsaure Aldimid einige Zeit mit Wasser zu kochen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Der α-Naphtolaldehyd schmilzt, wie bereits früher angegeben, bei 181°. Zu seiner Charakterisirung haben wir aus ihm Condensationsproducte mit Anilin und Phenylhydrazin dargestellt.

Erhitzt man ihn in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Anilin, so scheidet sich beim Abkühlen ein röthlicher Niederschlag aus, welcher nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol glänzende, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 133° bildet.

0.1419 g Sbst.: 0.4295 g CO_2, 0.0689 g H_2O.
0.1750 g Sbst.: 8.6 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{17}H_{13}NO$. Ber. C 82.59, H 5.26, N 5.67.
Gef. » 82.6, » 5.32, » 5.44.

Das etwas zersetzliche Phenylhydrazon krystallisirt aus Eisessig in Form gelblicher Nädelchen vom Schmp. 119.5°.

0.1734 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{17}H_{14}N_2O$. Ber. N 10.7. Gef. N 10.98.

Aldehyd aus β-Naphtol.

Die bei der Darstellung des β-Naphtolaldehydes zur Anwendung gelangenden Mengenverhältnisse der Reactive waren die gleichen wie beim α-Naphtol. Auch hier scheidet sich beim Einleiten von Salzsäure eine reichliche Menge eines gelben Niederschlages ab, aus dem das reine, salzsaure Aldimid wie oben erhalten wurde. Dasselbe bildet farblose oder etwas gelblich gefärbte Blättchen, welche beim Erhitzen mit Wasser leicht den freien Aldehyd abspalten.

Das aus 0.2081 g Substanz durch Erhitzen mit Natron erhaltene NH_3 brauchte zur Neutralisation 10.2 ccm $^1/_{10}$-normale Salzsäure.

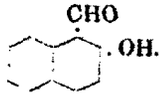
$C_{11}H_{10}NOCl$. Ber. NH_3 8.2. Gef. NH_3 8.33.

Kocht man das rohe salzsaure Aldimid mit Wasser auf, so scheidet sich der rohe, Aldehyd in Form eines Oeles aus, welches beim Abkühlen jedoch sehr leicht krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung krystallisirt man den Aldehyd aus verdünntem Alkohol um, woraus er sich in Form derber, etwas gelblich gefärbter Nadeln abscheidet, welche bei 81° schmelzen. Die Ausbeute ist quantitativ.

Der gleiche Aldehyd ist bereits von Kaufmann[1]) nach der Tiemann-Reimer'schen Reaction erhalten worden; da neben demselben jedoch noch mehrere andere Producte entstehen, so scheint ihn Kaufmann in nicht ganz reinem Zustande unter Händen gehabt zu haben, indem er für denselben den Schmp. 76° angiebt. Dass unser

[1]) Diese Berichte 15, 805.

Aldehyd dem Kaufmann'schen entspricht, folgt daraus, dass derselbe bei der Perkin'schen Synthese das gleiche Cumarin vom Schmp. 118° liefert, welches genannter Autor auch aus seinem Aldehyd erhalten hat. Aus der Bildung des Cumarins folgt fernerhin, dass dem Aldehyd die folgende Constitution zukommt:



0.1402 g Sbst.: 0.3948 g CO_2, 0.0615 g H_2O.

$C_{11}H_8O_2$. Ber. C 76.74, H 4.65.
Gef. » 76.81, » 4.88.

Das in üblicher Weise erhaltene Azin des Aldehydes ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und krystallisirt am besten aus Nitrobenzol, aus dem es sich in Form goldgelber Nadeln abscheidet, die bei 290° noch nicht geschmolzen sind.

0.1514 g Sbst.: 11.4 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{22}H_{16}N_2O_2$. Ber. N 8.24. Gef. N 8.42.

Das durch Erhitzen mit Anilin in alkoholischer Lösung erhaltene Condensationsproduct krystallisirt aus Alkohol in Form gelber Nadeln, welche bei 99° schmelzen.

0.1582 g Sbst.: 7.9 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{17}H_{13}NO$. Ber. N 5.67. Gef. N 5.71.

Das Phenylhydrazon krystallisirt aus Eisessig in goldgelben Blättern, welche unter vorheriger Bräunung bei 205° schmelzen.

0.1653 g Sbst.: 16.0 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{17}H_{14}N_2O$. Ber. N 10.7. Gef. N 11.13.

Zum Schluss sei noch zusammengestellt, welche Methoden zur Darstellung von Aldehyden mit Hülfe von Blausäure in den verschiedenen Fällen die geeignetsten sind:

Aldehyde aus Phenoläthern: in Benzollösung mit $AlCl_3$.

Aldehyde aus einwerthigen Phenolen der Benzolreihe: in Benzollösung mit $AlCl_3$.

Aldehyde aus mehrwerthigen Phenolen der Benzolreihe: in Aether mit Chlorzink.

Aldehyde aus mehrwerthigen Phenolen der Benzolreihe mit *m*-Hydroxylen: in Aether ohne Condensationsmittel.

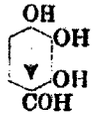
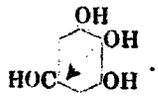
Aldehyde aus einwerthigen Phenolen der Naphtalinreihe: in Aether mit Chlorzink.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

41. L. Gattermann und M. Köbner: Synthese des Daphnetins und Aesculetins.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Für den aus Blausäure und Pyrogallol erhaltenen Aldehyd kommen zwei Constitutionsformeln in Frage, je nachdem eine der beiden endständigen Hydroxylgruppen oder die mittlere derselben auf den Eintritt der Aldehydgruppe orientirend eingewirkt hat:

I.  oder II. 

Wenngleich die Eigenschaft des Pyrogallolaldehydes, auf metallischen Beizen zu ziehen, die erstere Formel sehr wahrscheinlich machte, so haben wir uns doch bemüht, einen exacten Constitutionsbeweis zu erbringen. Wir haben zu diesem Zwecke den Aldehyd der Perkin'schen Synthese unter Anwendung von Essigsäure unterworfen, wobei nach Formel I das Diacetylderivat eines Dioxycumarins entstehen, während ein Körper der Formel II zu dem Triacetat einer Trioxyzimmtsäure führen musste. Der Versuch war um so interessanter, als der erstere Körper das Acetylderivat des Daphnetins sein musste, welches denn auch wie erwartet bei der Reaction entstand.

Synthese des Daphnetins.

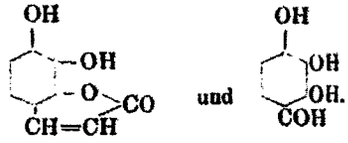
Eine Mischung von 2 g Pyrogallolaldehyd, 3 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid wurde entweder im offenen Gefässe im Oelbade oder in einer Bombe fünf Stunden lang auf 170—180° erhitzt. Das bräunlich gefärbte Reactionsproduct wurde sodann mit etwa 15 g Wasser so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis alles Anhydrid zersetzt war, worauf von einer kleinen Menge eines ungelösten Oeles abfiltrirt wurde. Beim Abkühlen schieden sich dann etwas gelblich gefärbte Krystalle ab, welche, aus Wasser umkrystallisirt, lange Nadeln vom Schmp. 128—129° ergaben, die in allen Punkten sich mit dem Diacetyldaphnetin als identisch erwiesen.

0.1456 g Sbst.: 0.318 g CO_2, 0.0502 g H_2O.

$C_{13}H_{10}O_6$. Ber. C 59.54, H 3.82.
Gef. » 59.57, » 3.83.

Erwärmt man das Acetylderivat einige Zeit mit 50-procentiger Schwefelsäure, so wird dasselbe verseift und man erhält das freie Daphnetin, welches aus Wasser umkrystallisirt wurde und sowohl den Schmelzpunkt des natürlichen Daphnetins (256°), wie auch alle Reactionen desselben zeigte. In Uebereinstimmung mit den von v. Pechmann erhaltenen Resultaten (vergl. diese Berichte 17, 929),

kommt damit dem Daphnetin und in Folge dessen dem Pyrogallolaldehyd die folgende Constitutionsformel zu:



Synthese des Aesculetins.

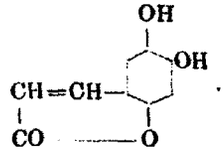
Im Verfolg der eben erwähnten Synthese des Daphnetins versuchte v. Pechmann, das dem Daphnetin isomere Aesculetin aus Phloroglucin und Aepfelsäure synthetisch zu erhalten, was ihm jedoch nicht gelang. Dieses negative Resultat fand seine Erklärung, als kurze Zeit nachher Will nachwies, dass das Aesculetin sich nicht vom Phloroglucin, sondern vom Oxyhydrochinon ableitet. Im Besitz eines Oxyhydrochinonaldehydes erschien es uns nun von Interesse, zu versuchen, ob nicht etwa dieser bei der Perkin'schen Synthese zu dem bislang noch nicht synthetisch erhaltenen Aesculetin führen würde. Der Versuch erfüllte unsere Hoffnungen, und es gelang uns, auf dem angedeuteten Wege, über das Acetylderivat zum Aesculetin zu gelangen.

2 g Oxyhydrochinonaldehyd, 3 g wasserfreies Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid wurden 4—5 Stunden in einer Bombe auf 170—180° erhitzt. Nachdem das Anhydrid durch längeres Schütteln mit kaltem Wasser zerlegt war, wurde von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt und dieser aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Abkühlen erhielten wir derbe, farblose Nadeln, welche den Schmelzpunkt des Diacetyläsculetins (133—134°) zeigten.

0.1148 g Sbst.: 0.251 g CO_2, 0.0393 g H_2O.

$C_{13}H_{10}O_6$. Ber. C 59.54, H 3.82.
Gef. » 59.63, » 3.8.

Bei der Verseifung, welche sehr leicht verläuft, erhielten wir das freie Aesculetin, welches mit dem natürlichen durch seine so charakteristischen Reactionen (Fluorescenz, Rochleder'sche Reaction etc.) identificirt wurde. Auf Grund der für den Oxyhydrochinonaldehyd der Analogie nach aufgestellten Formel muss dem Aesculetin die folgende Constitution zugeschrieben werden:



Heidelberg, Universitätslaboratorium.

42. L. Gattermann und F. Eggers: Synthese des Asarons.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Trotzdem das Asaron mehrfach Gegenstand eingehender chemischer Untersuchungen gewesen ist, kennt man zur Zeit weder die genaue Constitution desselben, noch ist eine Synthese des Körpers ausgeführt worden. Unsere Kenntnisse bezüglich der Constitution des Asarons lassen sich wie folgt zusammenfassen: Dasselbe leitet sich von dem Trimethyläther des Oxyhydrochinons ab, indem in diesem ein Kernwasserstoffatom durch den Propenylrest ersetzt ist. An welcher Stelle diese Substitution eingetreten ist und welche Constitution der Propenylgruppe zukommt, ob $CH:CH.CH_3$ oder $CH_2.CH:CH_2$, ist nicht entschieden, wenngleich bezüglich des letzteren Punktes die erstere Formel sehr wahrscheinlich gemacht ist. Durch die von dem Einen von uns aufgefundene Synthese aromatischer Aldehyde in den Stand gesetzt, mit Hülfe von Blausäure die Aldehydgruppe in Phenoläther einführen zu können, haben wir zunächst versucht, ob es vielleicht zu ermöglichen sei, aus dem Trimethyläther des Oxyhydrochinons einen Aldehyd zu erhalten, der möglicher Weise mit dem durch Oxydation aus dem Asaron erhaltenen Asarylaldehyde, welcher die Zusammensetzung eines Trimethoxybenzaldehydes besitzt, identisch sein konnte. Unsere Versuche in dieser Richtung waren von Erfolg begleitet, indem es uns gelang, in glatter Reaction aus Oxyhydrochinontrimethyläther und Blausäure einen Aldehyd zu erhalten, welcher sich mit dem Asarylaldehyd als identisch erwies. Nunmehr bot auch die Gewinnung des Asarons selbst keine grossen Schwierigkeiten mehr. Führt man unter Anwendung von Propionsäure mit dem Aldehyd die Perkin'sche Zimmtsäuresynthese aus, so erhält man, neben geringeren Mengen der primär entstehenden Zimmtsäure, direct durch Abspaltung von Kohlensäure einen indifferenten Körper, welcher alle Eigenschaften des Asarons zeigt.

Synthese des Asarylaldehydes.

Eine Mischung von 10 g Benzol, 5 g Oxyhydrochinontrimethyläther und 6 ccm Blausäure wird vorsichtig unter Eiskühlung mit 5 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und durch das Reactionsgemisch, welches am Rückflusskühler auf 40—50° erwärmt wird, vier Stunden lang ein mässiger Strom von trockner, gasförmiger Salzsäure geleitet. Das dickflüssig gewordene Reactionsproduct wird sodann vorsichtig mit Eiswasser versetzt, worauf man durch Einleiten von Wasserdampf das Benzol übertreibt. Den nichtflüchtigen Rückstand löst man dann in heissem Wasser auf und kocht mit Thierkohle, worauf nach dem Filtriren der Asarylaldehyd sich beim Erkalten in

Form langer, seidenglänzender Nadeln in sehr guter Ausbeute ausscheidet.

0.1155 g Sbst.: 0.2591 g CO_2, 0.0648 g H_2O.

$$C_6H_2<^{(OCH_3)_3}_{COH} = C_{10}H_{12}O_4. \quad \text{Ber. C 61.22, H 6.12.}$$
$$\text{Gef. » 61.18, » 6.23.}$$

Der so erhaltene Aldehyd schmilzt wie der durch Oxydation des Asarons gewonnene Asarylaldehyd bei 114° und liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine Trimethoxybenzoësäure, welche wie die ebenfalls aus dem natürlichen Asaron durch Oxydation erhaltene Asaronsäure bei 144° schmilzt.

Zur näheren Charakterisirung haben wir das Azin des Asarylaldehydes dargestellt, welches, da es in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich ist, aus Nitrobenzol umkrystallisirt wurde, woraus es in Form derber, gelber Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer, die bei 263° schmelzen, erhalten wird.

0.109 g Sbst.: 7.2 ccm N (15°, 751 mm).

$C_{20}H_{24}N_2O_6$. Ber. N 7.22. Gef. N 7.5.

Synthese des Asarons.

Eine Mischung von 2 g Asarylaldehyd, 3 g Propionsäureanhydrid und 1 g Natriumpropionat wird in einem Bombenrohr 7 Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Bombe zeigte sich starker Druck, von abgespaltener Kohlensäure herrührend. Der Bombeninhalt wurde sodann mit Wasser aufgenommen und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei das Asaron überdestillirt. Das alkalisch gemachte Destillat wurde mit Aether aufgenommen, worauf nach dem Verdampfen des letzteren das Asaron in Form eines Oeles zurückblieb, welches beim Abkühlen jedoch sehr leicht erstarrte. Nachdem es durch Abpressen auf einem Thonteller von geringen Mengen eines sehr intensiv riechenden Oeles befreit war, wurde es in der folgenden Weise umkrystallisirt: Es wurde in der Kälte in 50-procentigem Alkohol gelöst und die Lösung längere Zeit im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Es scheidet sich hierbei das Asaron in Form derber, farbloser Krystalle ab, welche wie das natürliche Product scharf bei 61° schmelzen. Die Identität beider Körper ergiebt sich fernerhin noch daraus, dass eine Mischung beider wiederum den gleichen Schmelzpunkt zeigte.

0.1091 g Sbst.: 0.2761 g CO_2, 0.0748 g H_2O.

$$C_6H_2<^{(OCH_3)_3}_{CH:CH.CH_3} = C_{12}H_{16}O_3. \quad \text{Ber. C 69.23, H 7.69.}$$
$$\text{Gef. » 69.02, » 7.69.}$$

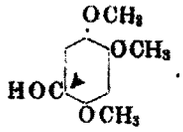
Die Ausbeute an Asaron beträgt 60 pCt. der Theorie. Das primäre Reactionsproduct der Synthese, die Trimethoxymethylzimmtsäure, kann aus dem nichtflüchtigen Rückstand der Wasserdampf-

destillation durch Ausäthern gewonnen werden. Sie krystallisirt aus Alkohol in derben, farblosen Krystallen vom Schmp. 157°.

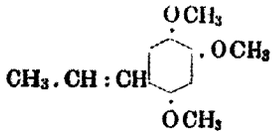
0.1092 g Sbst.: 0.2473 g CO_2, 0.0629 g H_2O.

$C_6H_2<\begin{matrix}(OCH_3)_3\\ CH:C.COOH\\ CH_3\end{matrix}$ = $C_{13}H_{16}O_5$. Ber. C 61.9. H 6.35.
Gef. » 61.76, » 6.40.

Was nun schliesslich die Constitution des Asarylaldehydes bezw. des Asarons anbelangt, so muss ersterem die folgende Formel zukommen:



Es ergiebt sich dies aus folgender Ueberlegung: Bei allen bislang ausgeführten Synthesen von Phenolätheraldehyden ist stets die Aldehydgruppe in Parastellung zu dem Oxalkylrest getreten. Ist diese besetzt, wie z. B. beim *p*-Kresoläther oder Hydrochinonäther, so tritt keine Synthese ein. Der Analogie nach folgt daraus für den Asarylaldehyd die angeführte Constitution. Dem Asaron selbst kommt demnach die folgende Constitutionsformel zu, da bei der eindeutig verlaufenden Zimmtsäuresynthese die Bildung eines anderen Körpers ausgeschlossen ist:



Heidelberg, Universitätslaboratorium.

43. Richard Abegg:
Ueber Säure- und Alkali-Stabilität stereoisomerer Oxime.

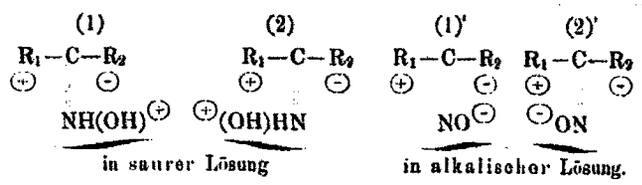
Die nachfolgenden Zeilen haben den Zweck, eine Regelmässigkeit hervorzuheben, die die Umwandlung resp. Stabilität stereoisomerer Oxime zu beherrschen scheint und in einer gewissen Analogie zu dem Dissociationsverhalten zweibasischer Säuren steht, wie es von Ostwald[1]) auf Grund elektrostatischer Betrachtungen erklärt worden ist.

Es sei zunächst darauf hingewiesen, dass die Oxime vermöge der :N.OH-Gruppe befähigt sind, sowohl als Basen — als Deri-

[1]) Ostwald, Zeitschr. für physikal. Chem. 9 [1891], 556.

vate des Hydroxylamins — wie als Säuren zu fungiren. Die elektrolytische Dissociationsfähigkeit der beiden möglichen Arten von salzartigen Verbindungen führt dann zu der nothwendigen Consequenz, dass das als Ion auftretende Oxim im einen Fall die Rolle des Kations, im andern die des Anions übernimmt, also entweder eine positive oder negative Ladung aufnimmt, die man sich plausibler Weise an der Stelle der Molekel localisirt zu denken hat, wo die Dissociation des anderen Ions erfolgt, also an dem Sauerstoff der Oximidogruppe.

Dass das Oxim die Rolle des Kations in saurer, die des Anions in alkalischer Lösung übernehmen wird, bedarf keiner Begründung. Diese Anschauungen führen zunächst zu folgenden Formelbildern der stereoisomeren Oxim-Ionen, bei denen das +- resp. —-Zeichen über dem Oximwasserstoff die Art der elektrischen Ladung andeutet:



Man ersieht nun unmittelbar, dass, wenn man den an C gebundenen Radicalen R_1 und R_2 verschiedenartige elektrische Ladungen zuschreiben würde, damit sofort ein Gesichtspunkt zur Beurtheilung der Stabilität der 4 obigen Isomeren gewonnen ist. Macht man nämlich die Annahme, dass z. B. R_1 positiv und R_2 negativ elektrisch seien, so wird offenbar in saurer Lösung die Configuration (1), in alkalischer (2)' die stabilere sein, wie aus den anziehenden resp. abstossenden Kräften zwischen den Ladungen der Radicale R_1 und R_2 einerseits und der der Oximgruppe andererseits hervorgeht.

Der elektrische Unterschied von R_1 und R_2 braucht übrigens nicht einmal darin zu bestehen, dass R_1 und R_2 entgegengesetzte elektrische Ladungen selbstständig besitzen, sondern er könnte ohne Aenderung der Consequenzen auch nur auf einer Differenz der Aufnahmefähigkeit beider Radicale für eine bestimmte Art elektrischer Ladung beruhen, wie sie durch die elektrostatische Influenz der Ladung der Oximgruppe auf R_1 und R_2 hervorgerufen wird.

Solche elektrische Differenzen zwischen verschiedenen Radicalen kann man nun in der That aus den Dissociationsconstanten von Säuren und Basen entnehmen, die ja einen unmittelbaren Maassstab für die Fähigkeit der verschiedenen Ionen bilden, ihre elektrische Ladung aufzunehmen.

Bedenkt man, um einige Beispiele anzuführen, dass die Constante des Anilins ungeheuer viel kleiner ist, als die des Methylamins (etwa $2 \cdot 10^6$ mal[1]), so wird man dem Phenylrest in jenem eine entsprechend viel geringere Fähigkeit zuschreiben, die positiv-elektrische Kationladung aufzunehmen, als dem Methyl. Genau dasselbe Verhalten dieser beiden Radicale spricht sich in dem Verhalten von Phenol und Methylalkohol aus: während durch die Neigung, sich negativ zu laden, der Phenylrest dem Phenol einen schwachen Säurecharakter verleiht, ist von einem ähnlichen Einfluss des Methyls im Methylalkohol kaum etwas zu bemerken, dieser hat vielmehr eher den Charakter einer Basis.

Man kann also auf Grund analoger Vergleiche eine Classification der Radicale in elektrischer Hinsicht treffen und wird von zwei solchen dasjenige das positivere[2]) nennen, welches, für das andere substituirt, in irgend einem Kation dessen Dissociationsconstante vergrössert, in einem Anion dagegen dieselbe verkleinert und vice versa. Reiches Material hierfür bieten die bekannten Arbeiten von Ostwald und Bredig[2]).

Daraufhin gelangt man zu einer Art Spannungsreihe der Radicale:

$-$ COOH und Cl, aromat. Reste, z. B. C_6H_5, H, aliphat. Reste, z. B. CH_3 $+$

die sich z. B. folgendermaassen belegen lässt:

$COOH(CH_2 . COOH)$	$C_6H_5(CH_2 . COOH)$
Malonsäure	α-Tolylsäure
K[3]) $= 0.158$ $>$	0.00556 $>$
$H(CH_2 . COOH)$	$CH_3(CH_2 . COOH)$
Essigsäure	Propionsäure
K $= 0.00180$	0.00134

oder:

$COOH(CH_2.NH_2)$	$C_6H_5(CH_2.NH_2)$	$H(CH_2.NH_2)$	$CH_3(CH_2.NH_2)$
Glykokoll	Benzylamin	Methylamin	Aethylamin
K = (sicher sehr klein) $<$	0.0024 $<$	0.050	0.056

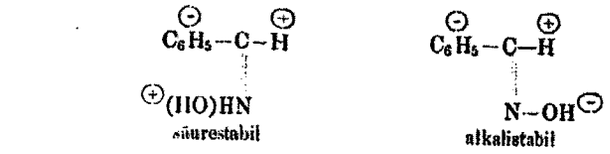
Die Abstufung der aromatischen bezw. aliphatischen Reste unter sich lässt sich in entsprechender Weise für jeden einzelnen Fall leicht ermitteln.

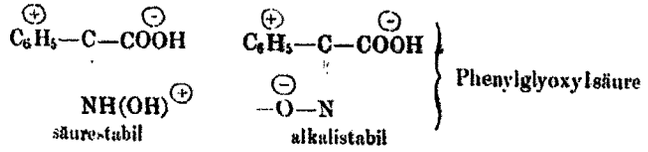
[1]) Vgl. Bredig, Zeitschr. für phys. Chemie 13, 306.

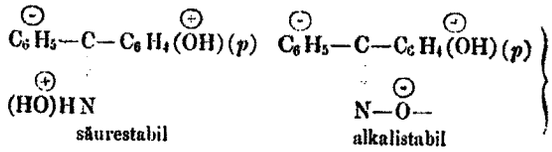
[2]) oder der Aufnahme einer positiven (Influenz-)Ladung geneigtere.

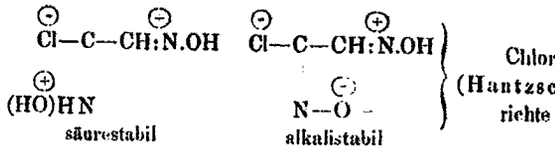
[3]) Die Werthe der Dissociationsconstanten K sind den Arbeiten von Ostwald, Zeitschr. für phys. Chemie 3, 418, und Bredig, loc. cit., entnommen.

Um die Brauchbarkeit und Anwendbarkeit der obigen Betrachtung darzuthun, seien einige Beispiele angeführt, die dem »Grundriss der Stereochemie« von Hantzsch (Breslau 1893, S. 123 ff.) entlehnt sind. Von den Radicalen ist das (nach den Dissociationsconstanten) positivere mit +, das andere mit — bezeichnet, während wie oben gezeigt, die Oximgruppe in saurer Lösung +, in alkalischer — ist.









Dass Cl negativer ist, als CH:N.OH, lässt sich zwar durch Beispiele nicht direct belegen, dürfte jedoch unzweifelhaft sein, wenn man bedenkt, dass:

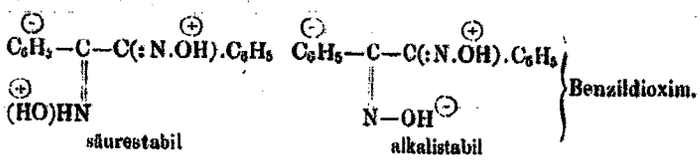
$$(CH{:}N.OH)COOH\ K = 0.0995^{1})\ \text{und}\ (H)COOH\ K = 0.0214,$$

demnach $(Cl)COOH^{2})K$ etwa $90 \times 0.0214 =$ ca. 1.8, da Cl für H substituirt die Constante etwa 90 mal so gross macht:

$$\frac{K(Cl.CH_2.COOH)}{K(H.CH_2.COOH)} = \frac{0.155}{0.0018} = \text{ca. } 90.$$

[1]) Hantzsch, Zeitschr. für phys. Chemie 10, 24.

[2]) Im freien Zustand nicht existenzfähig.



$(C_6H_5)CH_2.CH_2.COOH$ Hydrozimmtsäure } K = 0.00227

$(C[:N.OH].C_6H_5)CH_2.CH_2.COOH$ Phenylsynketoximpropionsäure } K = 0.002014[1]).

Die angeführten Beispiele mögen genügen, um die Erscheinung der Säure- und Alkali-Stabilität der Oxime als unter dem oben entwickelten Gesichtspunkte darstellbar zu erweisen.

In viel umfangreicherem Maasse sind diese interessanten Isomerieverhältnisse von ihrem Entdecker Hantzsch[2]) erörtert worden, wobei eine der obigen genau entsprechende Spannungsreihe aufgestellt wurde. Die dort getroffene Anordnung der Radicale nach Maassgabe ihrer chemischen Anziehung zur Oximgruppe stimmt im Wesentlichen völlig mit obiger Anordnung nach ihrem physikalischen Verhalten gegenüber elektrischen Ladungen überein, sodass die zu letzterer führende theoretische Annahme als durch die Erfahrung — deren Ausdruck erstere ist — bestätigt gelten kann. Dass übrigens Hantzsch dem oben ausgeführten Gedanken sehr nahe war, geht aus einigen Bemerkungen seiner Abhandlung (loc. cit. S. 2175) deutlich hervor.

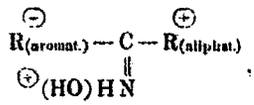
Eine Frage von besonderem Interesse ist nun die, welche der beiden isomeren Oximformen die stabile ist, wenn das Oxim weder durch Säure noch Alkali in die Rolle eines Kations resp. Anions gedrängt wird, oder mit anderen Worten: hat ein Oxim einen vorwiegend sauren oder basischen Charakter?

Es ist a priori nicht zu entscheiden, ob die untersalpetrige Säure oder das Ammoniak als Muttersubstanz dem Oxim näher steht. Nehmen wir das letztere an, dass den Oximen also in neutraler Lösung, resp. in reinem Zustande wesentlich ein basischer Charakter zukommt, während der Säurecharakter ihnen gewissermaassen erst durch Alkalinität der Lösung aufgezwungen wird. Demnach kann man auch die Stabilität reiner Oxime ebenso betrachten, als befände sich (wie oben in der säurestabilen Form) eine positive (Kation-) Ladung am Oximsauerstoff. In der That spricht die Erfahrung völlig zu Gunsten dieser Auffassung, aus der man a priori folgern muss, dass die Stabilität der beiden Stereoisomeren um so

[1]) Hantzsch, Zeitschr. für phys. Chemie 10, 24.
[2]) Hantzsch, diese Berichte 25, 2164.

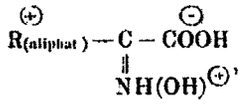
verschiedener sein wird, je grösser die elektrischen Unterschiede der beiden Radicale R_1 und R_2 sind, d. h. je entfernter sie in der Spannungsreihe von einander stehen. Die grösste Stabilitätsverschiedenheit ist natürlich die, dass überhaupt nur ein Isomeres existenzfähig ist. Dies ist nun der Fall

1. bei den Ketoximen der allgemeinen Formel:



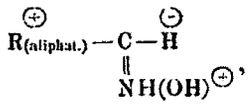
deren Configuration im Sinne der gegebenen Formel bekanntlich aus ihrer Umlagerung nach Beckmann in Anilide von Fettsäuren hervorgeht, nämlich in $R_{(aliphat.)} — CO . NH . R_{(aromat.)}$;

2. bei den Oximcarbonsäuren der Formel:



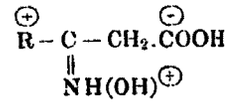
deren Configuration (wegen ihres Zerfalls in $R.C:N$, CO_2, H_2O) aus chemischen Gründen der hier stehenden Formel gemäss angenommen ist;

3. bei den Aldoximen der Fettreihe:



die nur als »Syn«-Aldoxime, gemäss vorstehender Formel, bekannt sind;

4. die β-Ketoximsäuren:



zeigen fast ausschliesslich nur die nach unserer Anschauung bevorzugte Stellung der beistehenden Formel. Dass die Gruppe ($CH_2.COOH$) negativer ist, als Phenyl und a fortiori Methyl, zeigend ie Constanten:

$(CH_2.COOH)COOH$	$(C_6H_5)COOH$	$(CH_3)COOH$
Malonsäure	Benzoësäure	Essigsäure
0.158	0.0060	0.00180

Es muss nun aber hervorgehoben werden, dass die Stellung der Radicale in der elektrischen Spannungsreihe keine aus den Dissociationsconstanten völlig eindeutig bestimmbare ist, und dies steht

im Einklang mit den Erfahrungen, die Hantzsch (loc. cit.) bereits über die Unsicherheit der Einordnung des Wasserstoffs in die Spannungsreihe gemacht und erörtert hat.

Während z. B. aus dem Vergleich der Constanten von Essigsäure und Propionsäure

$H(CH_2 . COOH) : K = 0.00180$ $CH_3(CH_2 . COOH) : K = 0.00134$

CH_3 als positiv gegen H folgt, da es der negativen Ladung des Säureanions ungünstiger ist, so ergiebt der Vergleich von Propionsäure und Buttersäure das Gegentheil, denn

$H(C_2H_5 . COOH) : K = 0.00134$ $CH_3(C_2H_5 . COOH) : K = 0.00149$.

Wenn also auch constitutive Einflüsse die eindeutige Bestimmung der elektrischen Spannungsreihe der Radicale aus der Dissociationsconstanten unsicher machen können, so ist doch trotz solcher Abweichungen das relative Verhältniss der Radicale zu einander aus dem reichen Schatz an Dissociationsconstanten mit solcher Wahrscheinlichkeit zu ermitteln, dass es zur Beurtheilung der Stabilitätsverhältnisse der Oxime zuverlässigen Anhalt gewährt, wie die obigen Ausführungen zeigen.

Göttingen, 26. Januar 1899.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 13. Februar 1899.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Der Vorsitzende bedauert, der Versammlung die Mittheilung machen zu müssen, dass die Gesellschaft seit ihrer letzten Sitzung ihr langjähriges Mitglied,

Dr. Gustav Wolffhügel,

Professor an der Universität zu Göttingen,

verloren hat. Hr. Professor Dr. K. von Buchka hat es auf die Bitte des Präsidiums übernommen, dem Verstorbenen, welchem er durch persönliche und amtliche Beziehungen nahe stand, einen Nachruf zu widmen.

Hr. v. Buchka nimmt sodann das Wort.

»Wenn der unaufhaltsame Gang der Natur dem Menschen am Abend seines Lebens ein Ziel steckt und nach langer mühevoller Arbeit die unbezwingliche Macht des Todes in ihr Recht eintritt, so beklagen wir tief und schmerzlich die Lücke, welche durch den Hingang eines nahen Angehörigen, eines Freundes oder Genossen der Arbeit entstanden ist. Wenn aber der rüstige Mann, in der besten Kraft seines Lebens, aus einer ihn befriedigenden und vollauf erfüllenden, erfolg- und segensreichen Thätigkeit unerwartet herausgerissen wird, so stehen wir erschüttert vor einem solchen Ereigniss, und mit den Klagen der Angehörigen um den ihnen zu früh Entrissenen mischt sich die Trauer der Freunde und Aller derer, die der Beruf und gleiche wissenschaftliche und ideale Interessen mit dem Dahingeschiedenen zusammengeführt hatten.

Auch wir beklagen heute den Heimgang eines Freundes und Collegen, den aus der Zeit seiner Berliner Thätigkeit her mit vielen Mitgliedern der Deutschen chemischen Gesellschaft innige Beziehungen verknüpften. Am 30. Januar d. J. verschied nach kurzer schwerer Krankheit der ordentliche Professor der Hygiene an der Universität zu Göttingen, Dr. Gustav Wolffhügel. Seinem Andenken sei es mir gestattet, einige Worte dankbarer Erinnerung zu widmen, und

dessen zu gedenken, was er in seiner Lebensarbeit geleistet und was ihn, den einer anderen Facultät Angehörigen, mit der Deutschen chemischen Gesellschaft zusammengeführt hat.

Gustav Wolffhügel wurde geboren zu Landau in der Pfalz am 27. August 1845 als Sohn des Gutsbesitzers D. Wolffhügel. Nachdem er seine Schulbildung auf dem Gymnasium zu Zweibrücken genossen und im Jahre 1864 die Maturitätsprüfung bestanden hatte, bezog er die Universität Würzburg, um sich dem Studium der Medicin zu widmen. Im Jahre 1866 bestand er daselbst die Prüfung in den naturwissenschaftlichen Fächern; im Jahre 1869 absolvirte er die medicinische Facultätsprüfung und promovirte zum Doctor medicinae. Sodann siedelte er nach Heidelberg über und übernahm dort am akademischen Krankenhaus die Stelle eines ersten klinischen Assistenzarztes in der internen Abtheilung. Beim Ausbruch des deutsch-französischen Krieges folgte auch er dem Rufe zu den Fahnen und machte den Krieg als königlich bayerischer Assistenzarzt der Landwehr mit. Im März 1871 wurde er durch die Verleihung des Eisernen Kreuzes II. Klasse ausgezeichnet und kehrte nach Beendigung des Krieges zu den Studien zurück. Im October 1871 bestand er das medicinische Staatsexamen und erhielt die Approbation als Arzt. Zunächst wandte Wolffhügel sich nun der ärztlichen Praxis zu und liess sich in seiner Heimath, in Neustadt an der Haardt nieder. Nach einem halben Jahre indessen schon, im Jahre 1872, legte er die Praxis wieder nieder und kehrte nach Heidelberg zurück, um sich dort ganz hygienischen Studien zu widmen und demnächst den akademischen Beruf zu ergreifen. Bis zum Jahre 1873 verblieb Wolffhügel in Heidelberg und arbeitete dort unter der Leitung W. Kühne's. Ostern 1873 siedelte er nach München über und setzte dort seine hygienischen Arbeiten unter der Leitung Pettenkofer's fort. Im August 1873 wurde Wolffhügel als Assistent am hygienischen Institut angestellt und verblieb auch in dieser Stellung, als er sich im Jahre 1875 als Docent der öffentlichen Gesundheitspflege an der polytechnischen Hochschule und im December 1876 auch in der medicinischen Facultät der Universität zu München habilitirte. Dort sollte indessen seine Thätigkeit nicht von langer Dauer sein.

Die Bestrebungen für die allgemeine Gesundheitspflege, deren Interessen sich auch Wolffhügel zugewandt hatte, hatten im Jahre 1876 dazu geführt, in Ausführung des Artikels 4 der Verfassung des deutschen Reiches, nach welchem Maassregeln der Medicinal- und Veterinär-Polizei vom Reiche zu treffen seien, das Kaiserliche Gesundheitsamt zu gründen. Die neu geschaffene Behörde wurde zunächst aus drei Mitgliedern zusammengesetzt und übte ihre Thätigkeit, nachdem die Organisation des jungen Amtes vollendet war, zunächst ohne eigene Laboratorien aus. In jene Zeit fallen die Vorbereitungen

für den Erlass eines Nahrungsmittelgesetzes und hierbei ergab sich bereits die Nothwendigkeit, die Thätigkeit des Gesundheitsamtes durch eigene Laboratoriumsarbeit zu fördern. Zu diesem Zweck wurde, wie bekannt, der auch schon dahingeschiedene Eugen Sell in das Gesundheitsamt berufen und die Thätigkeit des chemischen Laboratoriums im Juni 1878 eröffnet. Indessen zeigte es sich bald, dass das chemische Laboratorium allein nicht im Stande sein würde, alle an das Gesundheitsamt herantretenden Fragen zu bearbeiten, und es ergab sich die Nothwendigkeit, für die hygienischen Fragen einen Hygieniker von Fach zu gewinnen und unter seiner Leitung ein zweites, ein hygienisches Laboratorium, dem Gesundheitsamt anzugliedern.

Zur Leitung dieses Laboratoriums wurde Wolffhügel ausersehen, der damals schon mit einer Anzahl von Arbeiten aus dem Gebiete der allgemeinen Gesundheitspflege hervorgetreten war, von denen hier nur die folgenden genannt sein mögen. »Ueber die neue Wasserversorgung der Stadt München« 1875; »München eine Peststadt? Statistische Studie«, 1876; ferner »Die Grundluft und ihr Kohlensäuregehalt«, München 1879; sowie »Ueber den Kohlensäuregehalt im Geröllboden von München«.

Wolffhügel nahm den an ihn ergangenen Ruf an und siedelte im Februar 1879 nach Berlin über, nachdem er am 17. Januar dieses Jahres, nur 2 Tage später als Sell, zum Kaiserlichen Regierungsrath und Mitglied des Kaiserlichen Gesundheitsamtes ernannt worden war. Um auch seine Lehrthätigkeit fortzusetzen, habilitirte Wolffhügel sich am 20. März 1879 als Privatdocent für Staatsarzneikunde an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin, nahm aber seine Vorlesungen erst im Wintersemester 1879/80 mit einem Colleg: »Hygienische Beobachtungs- und Untersuchungs-Methoden« wieder auf. Es begann nun eine Zeit angestrengter und erfolgreicher Thätigkeit. Es galt, das Laboratorium einzurichten und seinen Zwecken, der Untersuchung von Fragen aus dem Gebiete der allgemeinen Hygiene des Bodens, des Wassers und der Luft dienstbar zu machen. Welche vielseitigen Anforderungen an das Wissen und Können desjenigen gestellt werden, der sich mit diesen Fragen zu beschäftigen hat, ist bekannt. Neben eingehender Kenntniss der hierzu erforderlichen Untersuchungsmethoden, welche theils physikalischer, theils chemischer, theils bacteriologischer oder auch anderer Art sein können, setzen diese Arbeiten auch eine völlige Beherrschung aller einschlagenden, medicinischen und allgemeinen praktischen Kenntnisse voraus, und nur eine strenge Kritik der eigenen Arbeiten schützt neben jenem Können vor Fehlschlüssen. Gerade hierin aber zeigte Wolffhügel seine Stärke; von Hause aus kritisch veranlagt, wandte er diese Kritik nicht so sehr auf die Arbeiten Anderer, als vielmehr in erster

Linie und in unerbittlicher Strenge gegen sich selbst an. So ging während seiner Berliner Thätigkeit eine Reihe von Arbeiten aus dem hygienischen Laboratorium des Gesundheitsamtes und aus Wolffhügel's Feder hervor, welche werthvolle Beiträge zu den oben bezeichneten, allgemeinen, hygienischen Fragen brachten. Es kann nun nicht meine Aufgabe sein, an dieser Stelle in eine erschöpfende Erörterung des Inhaltes und der Aufgaben aller dieser Arbeiten einzugehen; sie bewegen sich naturgemäss zum Theil auf einem Gebiete, das dem Chemiker ferner liegt, und einer berufeneren Feder muss es vorbehalten bleiben, ein vollständiges Bild dieser Thätigkeit Wolffhügel's zu geben. Nur einige seiner Arbeiten will ich anführen, theils um ein Bild von der Vielseitigkeit seiner Thätigkeit zu geben, theils weil diese Arbeiten auch für den Chemiker ein Interesse darbieten. Auf die Hygiene der Luft beziehen sich die folgenden Arbeiten.

»Kohlenoxyd und gusseiserne Oefen«; »Zur Lehre vom Luftwechsel«; »Ueber Prüfung von Ventilationsapparaten«; »Ueber den sanitären Werth des atmosphärischen Ozons«.

Die Hygiene des Bodens wird berührt in der Abhandlung: »Ueber die Verunreinigung des Bodens durch Strassencanäle, Aborte und Düngergruben.«

Eine Hauptaufgabe erwuchs ferner dem hygienischen Laboratorium des Gesundheitsamtes durch die wichtige, auch heute noch nicht von der Tagesordnung verschwundene Frage der Wasserversorgung der Städte und der Verunreinigung von Brunnen und Trinkwasser durch verschiedene Ursachen. Die in zwangloser Reihenfolge herausgegebenen »Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte«, in welchen die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten der Laboratorien des Gesundheitsamtes niedergelegt werden, beginnen mit einer Abhandlung Wolffhügel's: »Untersuchungen des Kaiserlichen Gesundheitsamtes über die Beschaffenheit des Berliner Leitungswassers«.

Dieser Arbeit schlossen sich die folgenden, gleichfalls a. a. O. veröffentlichten Arbeiten an:

»Die Vermehrung der Bacterien im Wasser« (in Gemeinschaft mit Riedel); »Erfahrungen über den Keimgehalt brauchbarer Trink- und Nutz-Wässer«; »Ergebnisse der Prüfungen von Wasserproben aus Rudolstadt«, sowie »Wasserversorgung und Bleivergiftung«, welche letztere Abhandlung durch eine grössere Anzahl in Dessau i. J. 1886 vorgekommener Bleivergiftungen veranlasst war. Nicht unerwähnt bleibe ferner, dass Wolffhügel für das von Pettenkofer und Ziemssen herausgegebene »Handbuch der Hygiene« den Abschnitt »Wasserversorgung«, sowie für das »Handbuch für das öffentliche Gesundheitswesen« von Eulenburg das Capitel »die Heizung« bearbeitet hat.

Endlich ist noch eine auf ganz anderem Gebiete liegende Arbeit Wolffhügel's zu erwähnen, welche für den Chemiker ein besonderes Interesse darbietet: »Ueber blei- und zinkhaltige Gebrauchsgegenstände. Technische Erläuterungen zu dem Entwurf eines Gesetzes, betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen« (1887), in welcher in ausführlicher Weise alles bis dahin vorliegende Material zu dieser Frage zusammengetragen und durch eigene Versuche ergänzt war. Es ist bekannt, dass die hier berührte Frage durch das Gesetz vom 25. Juni 1887 ihre Regelung fand.

Inzwischen war Wolffhügel als ordentlicher Professor für Hygiene an die Universität Göttingen berufen worden und folgte diesem Rufe mit dem Beginn des Sommersemesters 1887. Seine Beziehungen zu dem Gesundheitsamt wurden aber dadurch aufrecht erhalten, dass er im August 1887 zum ausserordentlichen Mitglied des Gesundheitsamtes ernannt wurde, in welcher Eigenschaft er noch im November vorigen Jahres an der auch vom hygienischen Standpunkte aus wichtigen Frage des Untersuchungswesens für Nahrungs- und Genuss-Mittel Theil nahm.

Wie die bisher angeführten, so erstreckten sich auch die in der Folge vorgenommenen Arbeiten auf das gesammte Gebiet der Hygiene, Desinfectionsfragen u. s. w., die zum Theil dem Interesse des Chemikers ferner liegen, die aber, wie die hier aufgeführten, die Vielseitigkeit und Gründlichkeit Wolffhügel's erkennen lassen.

Neben seiner ausgedehnten, wissenschaftlichen und Lehrthätigkeit fand Wolffhügel auch noch Zeit, sich Fragen allgemeinen Interesses, die an ihn herantraten, zu widmen, und unermüdlich und in uneigennützigster Weise war er dort thätig, wo sein Rath und seine Mithülfe gewünscht wurden.

In seinem Hause war ihm reiches Glück erblüht; seit 1879 war er mit Fräulein Anna Dacqué in glücklichster Ehe verheirathet, der zwei Söhne entsprossen. Leider starb der eine der Söhne in früher Jugend, und auch sonst war ihm in letzter Zeit manche Sorge um die Gesundheit seiner Angehörigen erwachsen. Dies konnte aber seine Arbeitskraft nicht hindern, bis ihn selbst die tödtliche Krankheit, eine Nierenerkrankung befiel, die in kurzer Zeit seinem thätigen Leben nur zu früh ein Ende setzte. Mit Wolffhügel ist ein Mann dahin geschieden, der im Leben das geleistet hat, was man von dem reich veranlagten Manne erwartet hat, und der in seiner aufreibenden und anstrengenden Thätigkeit sich stets die nöthige Frische zu bewahren wusste, der aber stets auch der gleiche, ehrenhafte und makellose Charakter blieb und dessen Dahinscheiden in den weitesten Kreisen der Freunde und Bekannten die aufrichtigste Trauer hervor rief. Möge sein Andenken in Ehren bewahrt bleiben!«

Der Vorsitzende dankt dem Redner für die eingehende und warm gehaltene Würdigung Wolffhügel's; die Versammlung ehrt das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von den Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Küspert, Dr. F., Nürnberg;
Schottländer, Dr. C., } Breslau;
Parodi-Delfino, L., } Breslau;
Hutzler, Dr. R., Charlottenburg;
Wheeler, Dr. H. J., Kingston;
Rupp, Dr. E., Marburg;
Boehringer, A., Nieder-Ingelheim a. Rh.;
Gockel, Dr. A., Freiburg;
Rachmilewitz, N., Königsberg;
Dito, J. W., Amsterdam;
Pritzkow, Dr. W., Jena;
Sachsse, Dr. H., Elberfeld;
Reisch, R., } Wien;
Ternajgo, L., } Wien;
Jaeckel, B., Charlottenburg;
Alexander, Dr. P., Winkel a. Rh.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Caspari, C. E., } Baltimore, Johns Hopkins Univ., U. S. A. (durch I. Remsen und E. Renouf);
Frape, G. E., } Baltimore, Johns Hopkins Univ., U. S. A. (durch I. Remsen und E. Renouf);
Lindley, W. P., } Baltimore, Johns Hopkins Univ., U. S. A. (durch I. Remsen und E. Renouf);
Shepherd, T. J., Ph. C., M. S., Docent an der Univ. Cincinnati, U. S. A. (durch Th. Norton und Th. Evans);
Dunlap, F. L., Worcester, Mass. U. S. A., Polyt. Inst. (durch P. Jacobson und F. Sachs);
Otto, Harry, Wien IV, Techn. Hochschule (durch P. Friedländer und E. Herbst);
Pregel, Dr. Fritz, Graz, Phys. Institut, Harrachg. 21 (durch H. Skraup und F. Henrich);
Glässner, Arthur, Prag, Bredauergasse 13 (durch W. Gintl und P. Jacobson);
Nissen, Paul, Ing.-Chem., Assistent am chem. Lab. d. Polyt., Schulenstr. 23, Qu. 7, } Riga (durch C. A. Bischoff und E. Wedekind);
Babinski, Jan von, stud. chem., Chem. Lab. d. Polytechnicums, } Riga (durch C. A. Bischoff und E. Wedekind);

Klappert, E., stud. chem., } Marburg, chem. Inst. (durch
Emmerich, W., stud. chem., } Th. Zincke u. C. Schaum);
Ostermeyer, Leon., Schloss Isenburg, Rufach } (durch J.
Schiess, Emanuel, Basel, Missionstr. 28 } Piccard und
Merckens, Otto, Eschweiler b. Aachen } F. Fichter);
Callsen, Dr. F., Berlin N., Johannisstr. 5 (durch R. Biedermann und F. Tiemann);
Ronus, Max, stud. chem., }
Preiswerk, Ernst, stud. chem., } Strassburg i. E.,
Kraus, Paul, stud. chem., } Chem. Inst., Göthestr.
Hollerith, Otto, stud. chem., } (durch R. Fittig und
König, Julius, stud. chem., } W. Köhl);
Talbott, B. Erlie, stud. chem., }
Kländer, Theodor, Ludwigstr. 6, }
Kländer, Udo, Ludwigstr. 6, }
Calov, G., Augustenstr. 87, }
Reuter, Max, Haedgestr. 25, }
Matz, Georg, Wismarschestr. 1, }
Schmidt, Hermann, Wokrenterstr. 26, } Rostock
Terheggen, A., Luisenstr. 14, } (durch A.
Veit, Ludwig, Luisenstr. 16, } Michaelis
Schönherr, Paul, A. Wendländer Sch. 10, } und R.
Behn, Heinrich, Alexandrinenstr. 51, } Störmer);
Albrecht, Hubert, Ulmenstr. 5, }
Schramm, Quirin, Ulmenstr. 13, }
Vossen, Franz, Neue Werderstr. 18, }
Gross, Alfred, Neue Werderstr. 36, }
Friese, Otto, Apostelstr. 16, }
Reichel, J., Apotheker, Heidelberg, Hauptstr. 6 (durch K. Auwers und L. Gattermann);
Merkel, Eduard, Sieglitzhoferstr. 7, } Erlangen (durch
Cassel, Julius, Marquardsenstr. 7, } H. Paal und
Gember, Leo van, Krankenhausstr. 1, } U. Apitzsch);
Voss, Franz, Löwenichstr. 35, }
Hauser, Otto, Assistent, München, Arcisstr. 1 (durch W. Muthmann und J. Thiele);
Wiechell, Dr. Heinr., Erkner b. Berlin (durch A. Spilker und F. Frank);
Ebeling, Dr. A., } Hannover, Herschelstr. 1a, } (durch C.
Fischer, Dr. O., } } Willgerodt
Paack, Dr. Fritz, Freiburg i. B., Kaiserstrasse 149, } und
} W. Meigen);
Klein, Dr. J., Director d. Milchw. Inst., Proskau (durch B. Heinze und P. Jacobson);

Kaserer, Hermann, I, Stadiongasse 4,
Hauser, Max, IX, Fuchsthalergasse 4,
Graetz, Benno, I, Hansenstr. 6,
Eisenstein, Carl, IX, Wasagasse 8,
Biach, Otto, VIII, Landesger.-Str. 15,
Kaufler, Felix, I, Marc-Aurelstr. 9,
Liebschitz, Jacob, IX, Schwarzspanierstrasse 21,
} Wien (durch J. Herzig und J. Pollak);

Sicherer, Walther von, München, Arcisstr. 1 (durch R. Willstätter und W. Dieckmann);

Geiger, Theodor, Padua, Ist. Chim. (durch G. Ciamician und R. Nasini);

Darzens, Sandoz, } Paris, Rue de Rennes 44 (durch A. Béhal und A. Bouveault);

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Hrn. Professor Dr. A. Michaelis aus Rostock.

Der Schriftführer legt ein Preisausschreiben des Vereines Deutscher Ingenieure über die Frage:

»Welche praktisch brauchbaren Verfahren stehen derzeit »zu Gebote, um Wärme auf directem Wege (ohne Motoren) in »elektrodynamische Energie umzusetzen?«

vor.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

201. 14th Annual report of the bureau of Animal Industry for the fiscal year 1897. Washington 1898.
961. Bleier, Otto. Das Messen der Gase, Flüssigkeiten und festen Körper. Diss.-Schrift. Wien 1898.
962. Orloff, M. Die Wälder des süd-westlichen Russlands. Warschau 1898. (Russisch.)
963. Mewes, Rudolf. Licht-, Elektricitäts- und X-Strahlen. 2. Ausgabe. Berlin 1899.
703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfr. 97, 98. Hamburg, Leipzig 1898.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

44. Clemens Winkler: Zur Entdeckung des Germaniums.

(Eingegangen am 10. Februar.)

In No. 10 der »Vereinsmittheilungen« vom 29. October 1898, Beilage zu No. 44 der »Oesterreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen« (Redaction: Hans Höfer in Leoben und C. von Ernst in Wien), findet sich als Fussnote zum Nekrolog des am 25. September 1898 in Freiberg verstorbenen Hrn. Geheimen Bergraths Prof. Dr. Theodor Richter folgende Bemerkung:

> »Th. Richter war auch der eigentliche Entdecker des Germaniums, da er bei der Untersuchung eines Freiberger Silberglanzes mittels des Löthrohres eine fremde Reaction erhielt, worauf hin er dieses Mineral Prof. Cl. Winkler zur weiteren Untersuchung übergab, welcher das neue Element, Germanium genannt, abschied und auf seine Eigenschaften untersuchte.
>
> Die Red.«

Sowie diese höchst befremdliche Bemerkung zu meiner Kenntniss gelangt war, habe ich der Redaction der »Oesterreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen« in Wien mittels Briefes vom 12. December 1898 erklärt, dass sie sich damit einer Unwahrheit schuldig gemacht habe, welche nur zu geeignet sei, meine Forscherehrlichkeit in Zweifel zu stellen, und deren volle Zurücknahme unter Abdruck meines Schreibens ich fordern müsse. Es sei eine in Freiberg allbekannte, durch vollwichtige Zeugenaussagen sofort zu erhärtende Thatsache, dass Th. Richter das Germanium bei der Untersuchung des Argyrodits vor dem Löthrohre gerade eben nicht gefunden, es vielmehr mit Quecksilber verwechselt habe.

Die Redaction der »Oesterreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen« hat als solche hierauf nicht geantwortet, nur hat sich das eine Mitglied derselben, Hr. Prof. Hans Höfer in Leoben, in einem unter dem 27. December 1898 an mich gerichteten Briefe zur Autorschaft der beanstandeten Notiz bekannt und mich über den Ursprung seiner Angabe aufzuklären gesucht. Da ich jedoch auf Zurücknahme der in Rede stehenden Veröffentlichung durch die Redaction, welche sie unterzeichnet hat, selbst bestehen muss, meine hierauf gerichtete nochmalige Aufforderung vom 30. December 1898 aber wiederum unberücksichtigt geblieben ist und nicht einmal Beantwortung erfahren hat, so sehe ich mich gezwungen, unter Hinweis auf meine Veröffentlichungen über das Germanium[1]) zu erklären, dass

[1]) Diese Berichte 19, 210; Journ. f. prakt. Chem. N. F. 34, 177 und 36, 177.

die chemische Untersuchung des damals von A. Weisbach als neue Mineralspecies erkannten und mineralogisch bestimmten Argyrodits einzig auf dessen Veranlassung und mit von ihm präparirtem Material von mir durchgeführt worden ist und dass an der Auffindung des darin enthaltenen Elementes Germanium Niemand Theil hat, als ich allein.

Es wird Solches bezeugt durch die nachstehend abgedruckten Erklärungen des Hrn. Oberbergrathes Dr. A. Weisbach, Prof. der Mineralogie an der Königlichen Bergakademie Freiberg, und des Hrn. Dr. Friedr. Kolbeck, Prof. der Probirkunde und Löthrohrprobirkunde ebendaselbst:

Erklärung.

Der Unterzeichnete bestätigt hiermit, dass er derjenige gewesen ist, welcher von dem von ihm als Mineralspecies aufgestellten Argyrodit eine sorgfältig von begleitenden Erzen befreite Probe Ende October oder Anfang November des Jahres 1885 Hrn. Dr. Clemens Winkler behufs Ausführung einer quantitativen Analyse eingehändigt hat.

Gleichzeitig giebt der Unterzeichnete die Erklärung ab, dass seines Wissens vor der Entdeckung des Germaniums durch Winkler (1. Februar 1886) von Niemandem in Freiberg nicht einmal vermuthungsweise der Gedanke, es möge im Argyrodit ein neues chemisches Element sein, ausgesprochen worden ist.

Freiberg, den 3. Februar 1899.

Oberbergrath Prof. Dr. A. Weisbach.

Erklärung.

Der Unterzeichnete, seit 1884 an der Bergakademie, anfänglich als Assistent für Probirkunde und Löthrohrprobirkunde, thätig und daher mit der Geschichte der Entdeckung des Elementes Germanium vollkommen vertraut, erklärt hiermit nach bestem Wissen und Gewissen, dass an der Entdeckung und Auffindung des Germaniums lediglich der damalige Bergrath, jetzt Geheimer Rath Hr. Prof. Dr. Clemens Winkler Theil hat.

Freiberg (Sachsen), den 3. Februar 1899.

Dr. Friedr. Kolbeck,
Professor für Probirkunde und Löthrohrprobirkunde.

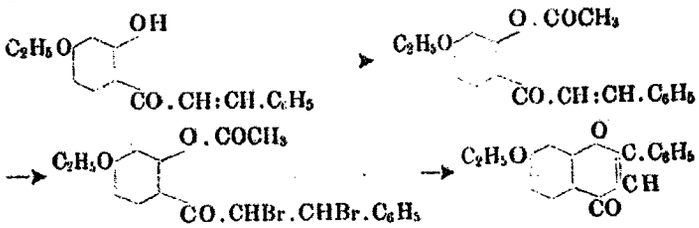
Die vorstehenden Erklärungen sind, ebenso wie alle anderen auf die in Rede stehende Angelegenheit bezüglichen Schriftstücke, dem Vorstande der Deutschen chemischen Gesellschaft im Original vorgelegt worden.

Freiberg, den 6. Februar 1899.

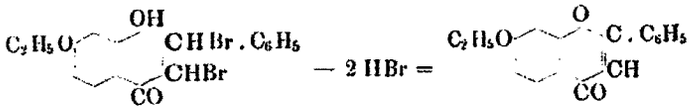
45. T. Emilewicz und St. v. Kostanecki: Ueber das 3-Aethoxy-Piperonalcumaranon.

(Eingegangen am 2. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Vor Kurzem haben wir gezeigt [1]), dass sich der Benzaldehyd mit dem Resacetophenonmonoäthyläther zu einem ungesättigten Keton paaren lässt, und dass der entstandene Benzalresacetophenonmonoäthyläther durch folgende Zwischenproducte in das 3-Aethoxyflavon übergeführt werden kann.



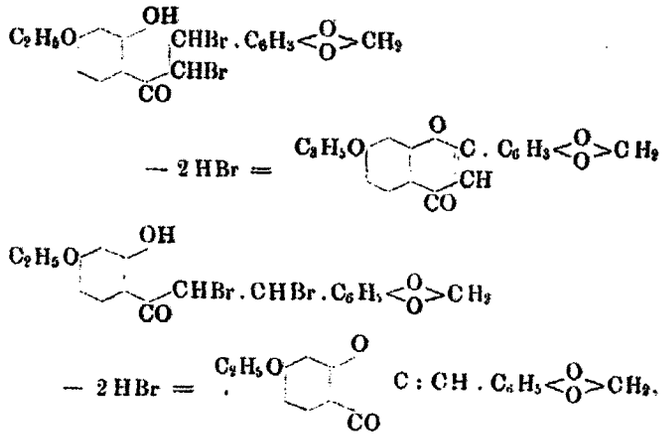
Gleichzeitig haben wir, im Hinblick darauf, dass die technisch wichtigsten Oxyflavone den Protocatechusäurerest enthalten, die Einwirkung des Piperonals auf den Resacetophenonmonoäthyläther untersucht. Wir erhielten, wie wir bereits mitgetheilt haben, den Piperonalresacetophenonmonoäthyläther, der sich ebenso wie der Benzalresacetophenonmonoäthyläther acetyliren und in ein Dibromid überführen liess. Dieses Dibromid zeigte aber bei der Behandlung mit alkoholischem Kali ein ganz anderes Verhalten als das analoge Benzaldehydproduct. Während das Benzalresacetophenonmonoäthylätherdibromid bei Berührung mit diesem Reagens nach folgender Gleichung:



unter Bildung eines sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ringes in das 3-Aethoxyflavon übergeht, liefert das Piperonalresacetophenonmonoäthylätherdibromid unter ganz analogen Bedingungen einen Körper, der zwar die Zusammensetzung des erwarteten Flavonderivates besitzt, indessen sich in seinen Reactionen völlig von allen bisher bekannten Aethern der Oxyflavone unterscheidet. Der Körper ist nämlich gelb gefärbt und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit eosinrother Farbe auf, besitzt also zwei Eigenschaften, die bei den Aethern der Oxyflavone nie beobachtet worden sind, wie Kesselkaul und der Eine von uns [2]) bereits vor 2 Jahren betont haben.

[1]) Diese Berichte 31, 695. [2]) Diese Berichte 29, 1886.

Da theoretisch die Bildung einer Verbindung von der Formel $C_{18}H_{14}O_5$ aus dem Piperonalresacetophenonmonoäthylätherdibromid nach zwei Richtungen verlaufen kann:



so liess sich sofort vermuthen, dass die von uns erhaltene Verbindung nach der zweiten Gleichung unter Schliessung eines fünfgliedrigen sauerstoffhaltigen Ringes entstanden sei und somit das 3-Aethoxypiperonalcumaranon vorstellt. Trotzdem haben wir es vorgezogen, uns über die Natur dieses Productes in unserer citirten Abhandlung nicht eher definitiv zu äussern, als bis wir noch weitere Belege für die Constitution desselben erbracht hätten.

3-Aethoxypiperonalcumaranon.

$$C_2H_5O\,(3)\,C_6H_3{<}^{O}_{CO}{>}C:CH\,.\,C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2.$$

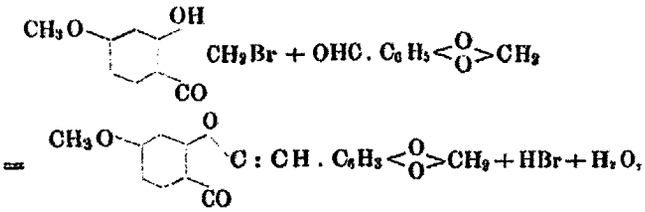
Zur Darstellung dieser sehr schön krystallisirenden Verbindung wird das Piperonalacetophenonmonoäthylätherdibromid in Alkohol gelöst und zu der Lösung die berechnete Menge 30-procentiger Kalilauge zugesetzt. Alsbald beginnt die Ausscheidung gelber Nadeln, deren Menge sehr rasch zunimmt. Dieselben werden abfiltrirt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so dünne, lange, zu Rosetten vereinigte, strohgelbe Nadeln, die bei 150° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit eosinrother Farbe lösen.

$C_{18}H_{14}O_5$. Ber. C 69.68, H 4.51.
Gef. » 69.44, » 4.60.

Ein Analogon des 3-Aethoxypiperonalcumaranons ist bereits bekannt. Es ist das von Friedländer und Brüll[1]) als Flavonderivat

[1]) Diese Berichte 30, 302.

beschriebene 3-Methoxypiperonalcumaranon. Seine Constitution folgt aus seiner Bildung aus α-Bromacetopaeonol und Piperonal, welche Reactionen, wie aus der Arbeit von Kesselkaul und Kostanecki folgt, im Sinne der Gleichung:



verläuft. Ausserdem besitzt das von Friedländer und Brüll erhaltene Product alle Eigenschaften, welche die Oxybenzalcumaranone und die diesen nahe verwandten Farbstoffklassen[1]) charakterisiren. Ihm schliesst sich nun das 3-Aethoxypiperonalcumaranon in seinem Habitus und seinen Reactionen eng an. Beide Verbindungen sind gelb gefärbt, beide werden von concentrirter Schwefelsäure mit eosinrother Farbe aufgenommen. Um ihren Zusammenhang ausser jeden Zweifel zu stellen, haben wir das 3-Methoxypiperonalcumaranon analog dem Aethoxyderivat — aus Paeonol (Resacetophenonmonomethyläther) und Piperonal — dargestellt und den von Friedländer und Brüll beschriebenen Körper mit allen von ihnen angegebenen Eigenschaften erhalten.

Das Paeonol lässt sich unter passenden Bedingungen ebenso leicht wie der Resacetophenonmonoäthyläther mit den Aldehyden paaren. Das Benzaldehydderivat führt auch hier zu einem Flavonderivat, wie Hr. Am Rhyn festgestellt hat, während wir unter analogen Bedingungen aus dem Piperonalproducte das erwähnte Cumaranonderivat erhalten haben.

Wir lassen nun die mittels Paeonol erhaltenen Verbindungen folgen.

Benzal-Paeonol, $CH_3O(4).C_6H_3<^{(2)OH}_{(1)CO}.CH{:}CH.C_6H_5$.

Die Bildung dieser Substanz erfolgt unter denselben Bedingungen und unter denselben Erscheinungen, wie wir sie bei der Darstellung des Benzal-Resacetophenonmonoäthyläthers beschrieben haben. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man lange, tief gelbe Nadeln, die bei 105° schmelzen und sich mit concentrirter Schwefelsäure roth färben, während ihre Lösung gelb gefärbt erscheint.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.
Gef. » 75.50, » 5.63.

[1]) Vergl. Klobski und Kostanecki, diese Berichte 31, 720.

In verdünnter Natronlauge ist das Benzalpaeonol nicht ganz unlöslich wie der Benzalresacetophenonmonoäthyläther. Namentlich beim schwachen Erwärmen geht es theilweise mit Orangefarbe in Lösung; beim Kochen mit Natronlauge tritt Benzaldehydgeruch auf. Setzt man zu der alkoholischen Lösung der freien Verbindung Natronlauge hinzu, so krystallisirt das schwer lösliche Natriumsalz in intensiv gelben Nadeln aus.

Das Acetyl-Benzalpaeonol,

$$CH_3O(4).C_6H_3<\begin{matrix}(2)O.COCH_3\\(1)CO.CH:CH.C_6H_5\end{matrix},$$

krystallisirt aus Alkohol in sehr schwach gelblichen, dicken Nadeln vom Schmp. 83—84°.

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 72.97, H 5.40.
Gef. » 73.00, » 5.56.

Es nimmt in Schwefelkohlenstofflösung zwei Atome Brom auf und liefert das

Acetyl-Benzalpaeonoldibromid,

$$CH_3O(4).C_6H_3<\begin{matrix}(2)O.COCH_3\\(1)CO.CHBr.CHBr.C_6H_5\end{matrix},$$

welches aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt. Schmp. 130.5—131.5°.

$C_{18}H_{16}O_4Br_2$. Ber. C 47.39, H 3.51, Br 35.05.
Gef. » 47.36, » 3.83, » 35.02.

3-Methoxyflavon, $CH_3O(3).C_6H_3<\begin{matrix}O.\overset{\cdot\cdot}{C}.C_6H_5\\CO.\overset{\cdot\cdot}{C}H\end{matrix}$. Die alkoholische Lösung des obigen Dibromids färbt sich auf Zusatz von Kalilauge vorübergehend rothgelb, dann gelb und liefert, mit Wasser versetzt, einen flockigen Niederschlag, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, bromfreie Nadeln vom Schmp. 110—111° ergiebt.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.19, H 4.76.
Gef. » 75.93, » 4.99.

Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit der für das 3-Oxyflavon und das 3-Aethoxyflavon so charakteristischen blauen Fluorescenz. Es kann sonach keinem Zweifel unterliegen, dass sie das 3-Methoxyflavon vorstellen.

Piperonalpaeonol,

$$CH_3O(4).C_6H_3<\begin{matrix}(2)OH\\(1)CO.CH:CH.C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2\end{matrix}.$$

Die Darstellung dieser Verbindung geschah genau nach der Vorschrift, die wir für die Gewinnung des Benzalresacetophenonmonoäthyläthers angegeben haben. Das Piperonalpaeonol krystallisirt aus

viel Alkohol in prachtvollen, langen, gelben Nadeln, die bei 148.5° schmelzen und sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure roth färben, während ihre Lösung gelbroth ist:

$C_{17}H_{14}O_5$. Ber. C 68.45, H 4.70.
Gef. » 68.61, » 4.45.

Das Piperonalpaeonol ist in Natronlauge unlöslich. Sein Natriumsalz lässt sich jedoch erhalten, wenn man zu seiner alkoholischen Lösung verdünnte Natronlauge zusetzt. Es fällt dann das charakteristische, intensiv gelb gefärbte, unlösliche Natriumsalz aus.

Acetyl-Piperonalpaeonol,

$$CH_3O(4).C_6H_3<\begin{matrix}(2)\,O\,.\,CO\,CH_3\\(1)\,CO\,.\,CH:CH\,.\,C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2.\end{matrix}$$

Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 158—159°.

$C_{19}H_{16}O_6$. Ber. C 67.06, H 4.70.
Gef. » 66.91, » 4.64.

Das **Acetyl-Piperonalpaeonoldibromid,**

$$CH_3O(4).C_6H_3<\begin{matrix}(2)\,O\,.\,CO\,CH_3\\(1)\,CO\,.\,CHBr\,.\,CHBr\,.\,C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2,\end{matrix}$$

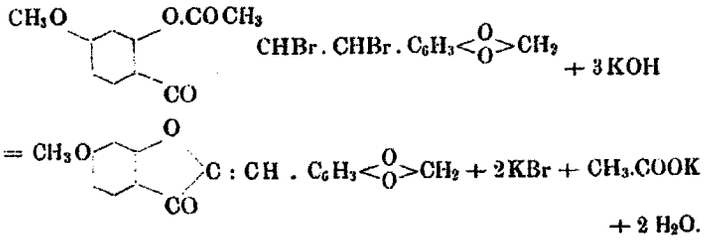
wurde durch Zusatz von 1 Mol.-Gew. Brom zu dem in Chloroform gelösten Acetyl-Piperonalpaeonol dargestellt. Es bildet, aus einem Gemisch von Chloroform und Aether umkrystallisirt, weisse Nädelchen, die bei 137—138° schmelzen.

$C_{19}H_{16}O_6Br_2$. Ber. C 45.61, H 3.21, Br 31.94.
Gef. » 46.11, » 3.58, » 31.62.

3-Methoxy-Piperonalcumaranon,

$$CH_3O(3)\,.\,C_6H_3<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C:CH.C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2.$$

Das oben beschriebene Dibromid setzt sich bei der Behandlung mit alkoholischem Kali entsprechend folgender Gleichung um:



Das hierbei entstehende 3-Methoxypiperonalcumaranon ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und krystallisirt in schönen, rosettenförmig gruppirten, gelben Nadeln.

$C_{17}H_{12}O_5$. Ber. C 68.91, H 4.05.
Gef. » 68.69, » 4.28.

Es schmilzt bei 176° (Friedländer und Brüll fanden 175°) und löst sich in concentrirter Schwefelsäure, wie die Genannten gefunden haben, mit eosinrother Farbe auf.

Wenn auch die beschriebenen Thatsachen zur Genüge dafür sprechen, dass die von uns als 3-Aethoxypiperonalcumaranon beschriebene Verbindung in der That ein Oxindogenid ist, so möchten wir doch noch eine Reaction anführen, welche deutlich zeigt, dass sie nicht das isomere Flavonderivat sein kann. Wie wir nämlich am 3-Aethoxyflavon, Flavon und Naphtoflavon festgestellt haben, zerfallen die Flavone beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat sehr leicht, indem ein Oxyketon und eine aromatische Säure entstehen. Diese Spaltung erfolgt ausserordentlich glatt, ohne jede Harzbildung, sodass in den erwähnten Fällen die gebildeten Spaltungsproducte sich quantitativ gewinnen liessen. Wenn der von uns dargestellte Körper ein Flavonderivat wäre, so müsste er demnach beim Kochen mit Natriumalkoholat Paeonol und Piperonylsäure liefern. Kocht man das 3-Aethoxypiperonalcumaranon mit einer concentrirten Lösung von Natriumäthylat unter genau denselben Bedingungen, wie wir sie bei der Spaltung des 3-Aethoxyflavons eingehalten haben, so färbt sich die Lösung zuerst grün, dann braun und beim Eingiessen in Wasser erhält man ein alkaliunlösliches Harz neben geringen Mengen alkalilöslicher Producte. Von einer glatten Spaltung kann also bei dieser Verbindung gar keine Rede sein. Der Versuch erinnerte uns übrigens an das Verhalten des von Kesselkaul und Kostanecki beschriebenen 3,4-Diäthoxybenzalcumaranons (Benzalanhydroglykogalloldiäthyläthers), welches wir seinerzeit durch verschiedene alkalische Mittel glatt zu spalten versuchten, und das beim Kochen mit Natriumalkoholat als Hauptproduct ebenfalls nur ein alkaliunlösliches Harz lieferte.

Zu den von uns angegebenen mannigfachen Unterschieden in den Reactionen der Aether der Oxybenzalcumaranone und derjenigen der Oxyflavone kommt somit noch ein neuer hinzu: die beiden Körperklassen zeigen ein durchaus verschiedenes Verhalten beim Kochen mit Natriumalkoholat.

Bern, Universitätslaboratorium.

46. W. Feuerstein und St. v. Kostanecki: Ueber das Piperonalcumaranon.

(Eingegangen am 2. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Im Anschluss an unsere Mittheilung über das Flavon und die vorstehende Untersuchung von Emilewicz und Kostanecki haben wir das Piperonal mit dem *o*-Oxyacetophenon zu dem 2'-Oxy-Piperonalacetophenon,

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CO\end{matrix}.CH:CH.C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2,$$

gepaart, um zu untersuchen, ob diese Verbindung nach der Ueberführung in das 2'-Acetoxypiperonalacetophenondibromid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}O.COCH_3\\CO\end{matrix}.CHBr.CHBr.C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2,$$

bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge ein Derivat des Flavons oder des isomeren Benzalcumaranons ergeben würde.

2'-Oxypiperonalacetophenon,

$$C_6H_4<\begin{matrix}(2)\ OH\\(1)\ CO\end{matrix}.CH:CH.C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2.$$

Eine warme Lösung von 4 g *o*-Oxyacetophenon und 4.5 g Piperonal in 40 g Alkohol wird mit 8 g 50-procentiger Natronlauge versetzt. Nach einigem Stehen an einem warmen Orte beginnt die Ausscheidung von intensiv gelb gefärbten Nädelchen, deren Menge rasch zunimmt, sodass das Ganze zu einer festen Masse erstarrt. Dieselbe besteht aus dem Natriumsalze des 2'-Oxypiperonalacetophenons. Man bringt den Kolbeninhalt in verdünnte Salzsäure, filtrirt und krystallisirt den auf dem Filter gebliebenen Rückstand aus Alkohol um. Das 2'-Oxypiperonalacetophenon ist in diesem Lösungsmittel ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in tief gelben Nädelchen, die bei 137—138° schmelzen.

$C_{16}H_{12}O_4$.	Ber.	C 71.49,	H 4.48.
	Gef.	» 71.64, 71.64,	» 4.95, 4.85.

Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Krystalle dunkelroth; ihre Lösung ist kirschroth gefärbt. In Alkalien ist das 2'-Oxypiperonalacetophenon unlöslich. Sein Natriumsalz wird jedoch erhalten, wenn man die freie Verbindung in Alkohol löst und Natronlauge hinzusetzt. Es fällt alsdann als voluminöser, tief gelber Niederschlag aus.

Das 2'-Acetoxypiperonalacetophenon,

$$C_6H_4<^{(1)\,O.CO\,CH_3}_{(2)\,CO\,.\,CH:CH\,.\,C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2},$$

wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 95—96½°.

$C_{18}H_{14}O_5$. Ber. C 69.68, H 4.51.
Gef. » 69.54, » 4.76.

2'-Acetoxypiperonalacetophenondibromid,

$$C_6H_4<^{(2)\,O.CO\,CH_3}_{(1)\,CO\,.\,CHBr\,.\,CHBr\,.\,C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2}.$$

Das 2'-Acetoxypiperonalacetophenon nimmt in Schwefelkohlenstofflösung ohne Bromwasserstoffentwickelung zwei Atome Brom auf. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine Krystallmasse, die zur Analyse aus Aether umkrystallisirt wurde. Wir erhielten so weisse, dünne Prismen, die bei 113—114° schmolzen.

$C_{18}H_{14}Br_2O_5$. Ber. Br 33.98. Gef. Br. 34.11.

Piperonalcumaranon, $C_6H_4<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$.

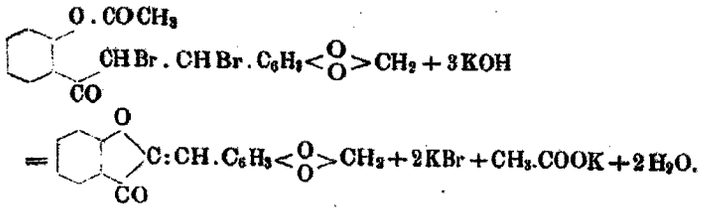
Löst man das 2'-Acetoxypiperonalacetophenondibromid in Alkohol auf und setzt Kalilauge hinzu, so färbt sich die Lösung röthlich-gelb und alsbald scheiden sich gelbe Nädelchen einer in Alkohol schwer löslichen, neuen Verbindung ab. Durch Zusatz von Wasser wird das gesammte Reactionsproduct ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisirt. Der entstandene Körper krystallisirt in intensiv gelben, zu Rosetten vereinigten Nadeln, die bei 192° schmelzen.

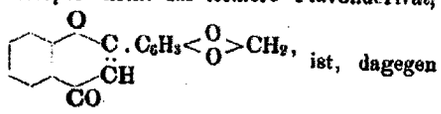
$C_{16}H_{10}O_4$. Ber. C 72.18, H 3.76.
Gef. » 71.82, » 3.97.

Von concentrirter Schwefelsäure werden die Krystalle dunkelroth gefärbt und geben eine eosinrothe Lösung. Die Eigenschaften dieser Verbindung lassen keinen Zweifel darüber übrig, dass sie identisch mit dem Piperonalcumaranon ist, welches Friedländer und Neudörfer[1]) in Händen hatten, das sie aber als Methylendioxyflavon beschrieben haben. Die Farbe der Krystalle, ihr Schmelzpunkt und ihre Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure stimmen bei beiden Verbindungen genau überein. Das Piperonalcumaranon ist somit aus

[1]) Diese Berichte 30, 1077.

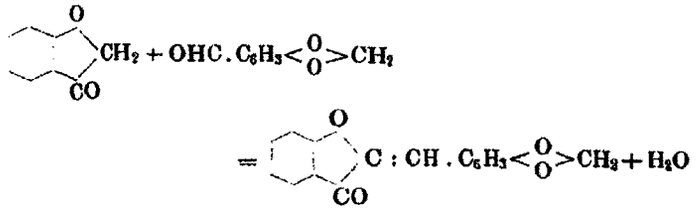
dem 2'-Acetoxypiperonalacetophenondibromid nach folgender Gleichung entstanden:



Dass der vorliegende Körper nicht das isomere Flavonderivat, das Methylendioxyflavon, 

ist, dagegen sprechen folgende Thatsachen:

1. Seine Entstehung aus Cumaranon und Piperonal, welche Reaction, wie aus der Arbeit von Kesselkaul und Kostanecki[1]) folgt, entsprechend der Gleichung:



verläuft.

2. Die intensiv gelbe Farbe der Krystalle (die neutralen Aether der Oxyflavone sind weiss).

3. Die eosinrothe Lösungsfarbe in der concentrirten Schwefelsäure (alle bisher bekannten Oxyflavone geben rein gelbe Lösung, mit oder ohne Fluorescenz).

4. Das Verhalten beim Kochen mit Natriumalkoholat. Das Piperonalcumaranon wird nämlich durch dieses Reagens nicht in alkalilösliche Producte, wie die Flavone übergeführt, sondern seine alkoholische Lösung färbt sich mit Natriumalkoholat zuerst grün, dann blau, und auf Wasserzusatz erhält man, wie beim 3-Aethoxypiperonalcumaranon[2]), ein alkaliunlösliches Harz, neben Spuren alkalilöslicher Producte.

Bern, Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte 29, 1886.

[2]) Vgl. die vorstehende Mittheilung von Emilewicz und Kostanecki.

47. F. Herstein und St. v. Kostanecki: Ueber das 4'-Methoxybenzalcumaranon.

(Eingegangen am 2. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Die gelben Pflanzenfarbstoffe, die als Oxyflavone oder Oxyflavonole erkannt worden sind, enthalten den Benzoësäurerest, wie das Chrysin, oder den Protocatechusäurerest, wie das Quercetin, das Fisetin und das Rhamnetin. Vielleicht ist indessen auch ein Oxyflavonol mit dem Anissäurereste in den Pflanzen bereits aufgefunden worden, nämlich das von Jahns[1]) studirte Kämpferid, das seinen Eigenschaften nach sehr wohl ein 1.3-Dioxy-4'-Methoxyflavonol sein kann.

Aus diesem Grunde erschien es uns von Interesse, auch die Synthese solcher Oxyflavone in Angriff zu nehmen, in denen der Anissäurerest enthalten wäre. Wir haben, um zunächst das einfachste derartige Oxyflavon kennen zu lernen, das *o*-Oxyacetophenon mit Anisaldehyd zu dem 2'-Oxy-Anisalacetophenon gepaart und letzteres auf dem von Emilewicz und Kostanecki[2]) angegebenen Wege in das 4'-Methoxyflavon überzuführen versucht. Es resultirte hier jedoch — wie bei dem von Feuerstein und Kostanecki mit dem 2'-Oxy-Piperonalacetophenon ausgeführten Versuche — nicht das erwartete Flavonderivat, sondern, wie weiter unten begründet werden soll, das Anisalcumaranon.

2'-Oxy-Anisalacetophenon,

$$C_6H_4 < {}^{(2)\,OH}_{(1)\,CO}\,.\,CH:CH\,.\,(1)\,C_6H_4\,(4)\,.\,OCH_3\,.$$

Zu einer warmen Lösung von 5 g Anisaldehyd und 5 g *o*-Oxyacetophenon in 50 g Alkohol werden 10 g 50-procentiger Natronlauge auf einmal hinzugesetzt. Man lässt alsdann die gelbroth gefärbte Flüssigkeit an einem warmen Orte so lange stehen, bis das schwer lösliche, tief gelbe Natriumsalz des 2'-Oxy-Anisalacetophenons ausgeschieden ist. Der breiige Kolbeninhalt wird nun in verdünnte Salzsäure eingetragen, das freie 2'-Oxy-Anisalacetophenon abfiltrirt und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in hellorangen Tafeln vom Schmp. 93—94° erhalten.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.
Gef. » 75.47, 75.76, » 5.57, 5.63.

Wie alle Oxybenzalacetophenone, die ein freies Hydroxyl in Orthostellung zu der Carbonylgruppe enthalten, liefert auch das 2'-Oxy-Anisalacetophenon ein unlösliches, tief gelbes Natriumsalz, wenn man zu seiner alkoholischen Lösung Natronlauge zusetzt. Von concentrirter

[1]) Diese Berichte 14, 2385. [2]) Diese Berichte 31, 696.

Schwefelsäure werden die Krystalle roth gefärbt und liefern eine orange gefärbte Lösung.

2'-Acetoxy-Anisalacetophenon,

$$C_6H_4 < {(2)\,O\,.\,CO\,CH_3 \atop (1)\,CO\,.\,CH:CH\,.\,(1)\,C_6H_4\,(4)\,.\,OCH_3}.$$

Nach dem üblichen Verfahren dargestellt, krystallisirt das 2'-Acetoxy-Anisalacetophenon in farblosen Prismen, die bei 84° schmelzen.

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 72.97, H 5.41.
Gef. » 72.85, » 5.68.

2'-Acetoxy-Anisalacetophenondibromid,

$$C_6H_4 < {(2)\,O\,.\,CO\,CH_3 \atop (1)\,CO\,.\,CHBr\,.\,CHBr\,.\,(1)\,C_6H_4\,(4)\,.\,OCH_3}.$$

Das 2'-Acetoxy-Anisalacetophenon wird in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer Lösung von 2 Atom-Gew. Brom in demselben Lösungsmittel versetzt. Das Brom wird rasch und ohne Bromwasserstoffentwickelung absorbirt. Der nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs zurückgebliebene Rückstand wird aus einem Gemisch von Chloroform und Aether umkrystallisirt. Weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 104—105°.

$C_{18}H_{16}Br_2O_4$. Ber. C 47.39, H 3.51, Br 35.05.
Gef. » 47.78, » 3.97, » 34.94.

4'-Methoxybenzalcumaranon (Anisalcumaranon),

$$C_6H_4 < {O \atop CO} > C:CH\,.\,(1)\,C_6H_4\,(4)\,.\,OCH_3.$$

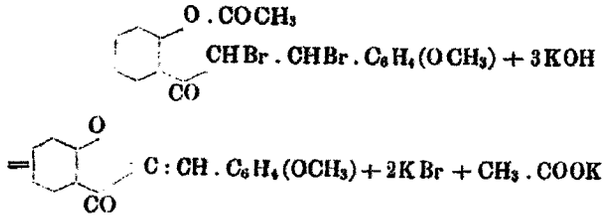
Löst man das 2'-Acetoxyanisalacetophenondibromid in Alkohol auf und setzt Kalilauge hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend röthlichgelb, dann gelb, und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von gelben, voluminösen Nädelchen.

Man fällt das Ganze mit Wasser, bringt den Niederschlag auf ein Filter und krystallisirt ihn aus Alkohol um. Die neue Verbindung bildet prachtvolle, lange, dünne Nadeln, die gelb gefärbt sind und bei 133.5—134.5° schmelzen.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.19, H 4.76.
Gef. » 75.78, » 4.91.

In concentrirte Schwefelsäure eingetragen, färben sich die Krystalle roth, ihre Lösung erscheint orange gefärbt. Beim Kochen mit Natriumalkoholat entsteht eine grün gefärbte Lösung, die auf Wasserzusatz ein alkaliunlösliches Harz ergiebt. Eine Spaltung in *o*-Oxy-

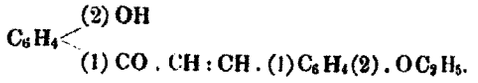
acetophenon und Anissäure, wie sie eintreten müsste, falls der Körper ein Flavonderivat wäre, findet somit bei dieser Verbindung nicht statt. Hingegen lassen alle Eigenschaften des Körpers deutlich erkennen, dass hier ein Analogon des Piperonalcumaranons vorliegt, dass also das 2'-Acetoxyanisalacetophenondibromid nach folgender Gleichung:



umgesetzt wurde, indem das 4'-Methoxybenzalcumaranon entstand.

Im Anschluss an diese Untersuchung hat Hr. B. Bednarski den Aethylsalicylaldehyd auf *o*-Oxyacetophenon einwirken lassen. Er enthielt das erwartete 2'-Oxy-2-Aethoxybenzalacetophenon und dessen Acetylverbindung; jedoch gelang es bisher nicht, das Dibromid der letzteren in krystallisirtem Zustande zu erhalten.

2'-Oxy-2-Aethoxybenzalacetophenon,



4.5 g Aethylsalicylaldehyd und 4 g *o*-Oxyacetophenon werden in 40 g Alkohol gelöst und mit 8 g 50-procentiger Natronlauge versetzt. Die gelbroth gefärbte Flüssigkeit lässt man einige Zeit an einem warmen Orte stehen, bis eine mit Wasser versetzte Probe einen reichlichen, intensiv gelb gefärbten Niederschlag liefert, der aus dem sehr schwer löslichen Natriumsalze besteht. Man fällt alsdann das Ganze mit Wasser und setzt verdünnte Salzsäure hinzu. Bei richtiger Darstellung erhält man das freie 2'-Oxy-2-Aethoxybenzalacetophenon sofort fest oder das ausgeschiedene Oel erstarrt nach kurzer Zeit. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol trübt sich gewöhnlich die Flüssigkeit zuerst milchig, und es scheiden sich dann gelbe, zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmp. 61° aus, die von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt werden, während die Lösung orange gefärbt erscheint.

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.12, H 5.97.
Gef. » 75.78, » 6.23.

Das

2'-Acetoxy-2-Aethoxybenzalacetophenon,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} (2)\,O\,.\,COCH_3 \\ (1)\,CO\,.\,CH:CH\,.\,(1)\,C_6H_4\,(2)\,.\,OC_2H_5, \end{matrix}$$

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr schwach gelb gefärbten Blättchen, die bei 68° schmelzen.

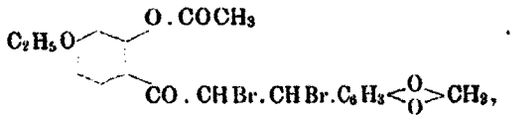
$C_{19}H_{18}O_4$. Ber. C 73.55, H 5.80.
Gef. » 73.54, » 6.09.

Bern, Universitätslaboratorium.

48. St. v. Kostanecki und F. W. Osius: Ueber das 3.4'-Dioxyflavon.

(Eingegangen am 2. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

In der vorstehenden Abhandlung von Emilewicz und dem Einen von uns ist gezeigt worden, dass das Dibromid des Acetyl-Piperonalresacetophenonmonoäthyläthers,



sich beim Behandeln mit alkoholischem Kali anders verhält als das Dibromid des Acetyl-Benzalresacetophenonmonoäthyläthers. Während nämlich aus der letzteren Verbindung unter Bildung eines sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ringes das 3-Aethoxyflavon[1]) resultirt, entsteht aus dem ersteren Dibromid unter ganz analogen Bedingungen das 3-Aethoxypiperonalcumaranon, das einen fünfgliedrigen sauerstoffhaltigen Ring enthält. Ganz dieselben Erfahrungen haben Feuerstein und Kostanecki bei dem Studium des Benzal-*o*-Oxyacetophenons[2]) und des Piperonal-*o*-Oxyacetophenons[3]) gemacht. Das Benzaldehydproduct führte zum Flavon, das Piperonalproduct ergab Piperonalcumaranon. Diese Thatsachen müssen um so mehr auffallen, als in der Naphtalinreihe ein derartiger Einfluss des Benzaldehyd- resp. des Piperonal-Restes nicht beobachtet worden ist. Sowohl das 2-Benzalaceto-1-Naphtol, als auch das 2-Piperonalaceto-1-Naphtol

[1]) Diese Berichte 31, 696. [2]) Diese Berichte 31, 1757.
[3]) Siehe die vorstehende Mittheilung.

haben nach der Ueberführung in die Dibromide ihrer Acetylverbindungen bei der Behandlung mit alkoholischem Kali Naphtoflavone[1]) ergeben.

Es entstand nun die Frage, welchen Einfluss andere Aldehydreste auf den Verlauf der in Rede stehenden Reaction ausüben würden? Herstein und Kostanecki[2]) haben bereits das Anisal-o-Oxyacetophenon nach dieser Richtung hin untersucht und statt des erhofften 4'-Methoxyflavons das 4'-Methoxybenzalcumaranon erhalten. Trotz dieses nicht nach Wunsch ausgefallenen Versuches erschien es uns doch geboten, den Anisaldehyd mit noch einem anderen orthohydroxylirten Acetophenon — dem Resacetophenonmonoäthyläther — zu paaren und den entstandenen Anisal-Resacetophenonmonoäthyläther auf seine eventuelle Fähigkeit, in ein Flavonderivat überzugehen, zu prüfen. Wie weiter unten bewiesen werden soll, sind wir hierbei zu dem 3-Aethoxy-4'-Methoxyflavon gelangt, das sich durch Entalkyliren in das 3.4'-Dioxyflavon überführen liess.

Die Einwirkung des Anisaldehyds auf den Resacetophenonmonomethyläther (Paeonol) oder den Resacetophenonmonoäthyläther erfolgt leicht, wenn man genau die Versuchsbedingungen einhält, die Emilewicz und Kostanecki für die Paarung des Benzaldehyds und des Piperonals mit den Resacetophenonäthern angegeben haben. Das Ende der Reaction erkennt man auch hier daran, dass die Reactionsflüssigkeit zu einer festen, gelben Masse erstarrt, welche aus den schwer löslichen Natriumsalzen des Anisal-Paeonols resp. des Anisal-Resacetophenonmonoäthyläthers besteht.

Das Anisal-Paeonol,

$$CH_3O.(4)C_6H_3\begin{cases}(2)OH\\(1)CO.CH:CH.(1)C_6H_4(4).OCH_3\end{cases}$$

bildet gelbe Nadeln, die bei 113—114° schmelzen. Es liefert ein in Wasser sehr schwer lösliches, intensiv gelbes Natriumsalz, wenn man seine alkoholische Lösung mit Natronlauge versetzt. Von concentrirter Schwefelsäure werden Krystalle des Anisal-Paeonols roth gefärbt und ergeben eine hellorange gefärbte Lösung.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.83, H 5.63.
Gef. » 71.71, » 5.69.

Beim kurzen Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat entsteht das Acetyl-Anisal-Paeonol,

$$CH_3O.(4)C_6H_3\begin{cases}(2)O.COCH_3\\(1)CO.CH:CH.(1)C_6H_4(4).OCH_3\end{cases}$$

welches in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 103—104° aus Alkohol krystallisirt.

[1]) Diese Berichte 31, 705.
[2]) Siehe die vorstehende Mittheilung.

$C_{19}H_{18}O_5$. Ber. C 69.99, H 5.52.
Gef. » 69.91, » 5.72.

Anisal-Resacetophenonmonoäthyläther,

$$C_2H_5O.(4)C_6H_3<\begin{matrix}(2)OH\\(1)CO.CH:CH.(1)C_6H_4(4).OCH_3\end{matrix}.$$

Krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 110—111° schmelzen und beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt werden, während die Schwefelsäurelösung hellorange gefärbt erscheint.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.48, H 6.04.
Gef. » 72.34, » 6.28.

Acetyl-Anisal-Resacetophenonmonoäthyläther,

$$C_2H_5O.(4)C_6H_3<\begin{matrix}(2)O.COCH_3\\(1)CO.CH:CH.(1)C_6H_4(4).OCH_3\end{matrix}.$$

Kurze, dicke Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 75°.

$C_{20}H_{20}O_5$. Ber. C 70.58, H 5.88.
Gef. » 70.50, » 6.05.

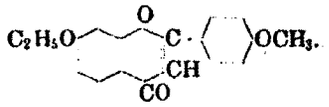
Acetyl-Anisal-Resacetophenonmonoäthylätherdibromid,

$$C_2H_5O.(4)C_6H_3<\begin{matrix}(2)O.COCH_3\\(1)CO.CHBr.CHBr.(1)C_6H_4(4).OCH_3\end{matrix}.$$

Die letztere Acetylverbindung wurde in Schwefelkohlenstofflösung bromirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben weisse, zu Rosetten vereinigte Nadeln, die sich aus Chloroform-Aether umkrystallisiren lassen. Weisse Nädelchen vom Schmp. 130—131°.

$C_{20}H_{20}O_5Br_2$. Ber. C 48.00, H 4.00, Br 32.00.
Gef. » 48.42, » 4.45, » 32.02.

3-Aethoxy-4'-Methoxyflavon,



Die Ringschliessung bei dem eben beschriebenen Dibromid lässt sich leicht bewerkstelligen, wenn man folgendermaassen verfährt. Man suspendirt das ziemlich schwer lösliche Dibromid in warmem Alkohol und setzt starke Kalilauge hinzu. Durch Schütteln lässt sich das gesammte Dibromid in Lösung bringen; man überlässt dann die gelbrothe Flüssigkeit sich selbst. Nach einiger Zeit ist das Reactionsproduct zum grössten Theile auskrystallisirt. Es ist rathsam, dasselbe abzufiltriren und auf einem Thonteller abzupressen. In der Mutterlauge bleiben Verunreinigungen; sie fallen auf Wasserzusatz als schmieriger Niederschlag aus, dessen Aufarbeitung nicht lohnt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir sehr schwach

gelb gefärbte Nadeln, die sich, wie ein Oxindogenid, mit concentrirter Schwefelsäure roth färbten und eine orangefarbene Lösung lieferten. Das entstandene Flavonderivat verrieth sich aber durch die blaue Fluorescenz, welche seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure nach einigem Stehen annahm. Es ist nun leicht, durch Umkrystallisiren aus Benzol die Substanz so weit zu reinigen [1]), dass die Schwefelsäurelösung gelb gefärbt erscheint und eine deutliche blaue Fluorescenz zeigt, aber es ist recht mühsam, ein Präparat zu erhalten, dessen Kryställchen sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr orange färben.

Wir haben die Substanz so lange aus Alkohol und aus Benzol umkrystallisirt, bis die Kryställchen sich beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure rein gelb färbten. Die Schwefelsäurelösung war alsdann schwach gelblich gefärbt und besass namentlich nach einigem Stehen eine intensive, prachtvoll blaue Fluorescenz. Das 3-Aethoxy-4'-Methoxyflavon krystallisirt am schönsten aus Benzol, in weissen Täfelchen, die bei 144—145° schmelzen.

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 72.97, H 5.40.
Gef. » 72.67, » 5.34.

Spaltung des 3-Aethoxy-4'-Methoxyflavons durch Natriumalkoholat.

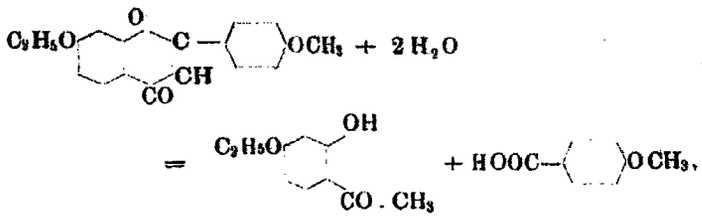
1 g 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavon wurde mit einer alkoholischen Lösung von 2 g Natrium auf dem Wasserbade zwei Stunden erhitzt. Dann wurde durch Einleiten von Wasserdampf der Alkohol vertrieben, die Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet.

[1]) Das neben dem 3-Aethoxy-4'-Methoxyflavon in untergeordneter Menge gebildete Product ist seinen Reactionen nach sehr wahrscheinlich 3-Aethoxy-4'-Methoxybenzalcumaranon. Auch bei der Darstellung des 3-Aethoxyflavons und des Flavons haben wir beobachtet, dass die rohen Reactionsproducte mit concentrirter Schwefelsäure Färbungen zeigten, die auf das Vorhandensein geringer Beimengungen der entsprechenden Benzalcumaranonderivate hindeuteten. Wir halten es auch für nicht unmöglich, dass in denjenigen Fällen, in welchen wir Benzalcumaranonderivate erhalten haben (s. die vorstehenden Mittheilungen), in geringer Menge zugleich Flavonderivate entstehen, konnten aber bisher keine experimentellen Anhaltspunkte dafür gewinnen. Die Anwesenheit von geringen Mengen eines Flavonderivates in einem Benzalcumaranon lässt sich aber auch nicht mit derselben Schärfe nachweisen wie in dem umgekehrten Falle, wo schon die geringsten Mengen eines Benzalcumaranonabkömmlinges sich an der orangerothen Färbung mit concentrirter Schwefelsäure erkennen lassen.

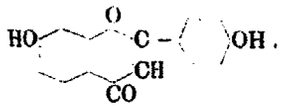
Die von uns isolirten Benzalcumaranone waren frei von den entsprechenden Flavonen, denn wir haben beim Kochen mit Natriumalkoholat keine Spur von Resacetophenonmonoäthyläther resp. *o*-Oxyacetophenon erhalten.

Es ging Resacetophenonmonoäthyläther über, und die zurückgebliebene Flüssigkeit enthielt nur noch Anissäure.

Das 3-Aethoxy-4'-Methoxyflavon ist somit beim Kochen mit Natriumalkoholat glatt in Resacetophenonmonoäthyläther und Anissäure nach folgender Gleichung gespalten worden:



woraus, unter Berücksichtigung seiner Entstehungsweise, seine Constitution sich in ganz derselben Weise ableiten lässt, wie Emilewicz und der Eine von uns diejenige des 3-Aethoxyflavons aus den analogen Spaltungsproducten entwickelt haben.

3.4'-Dioxyflavon, 

Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 3-Aethoxy-4'-Methoxyflavon entalkyliren. Das freie 3.4'-Dioxyflavon besitzt geringe Krystallisationsfähigkeit. Es ist ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol und scheidet sich beim starken Einengen der Lösung als schwach gelb gefärbtes Krystallpulver ab. Es schmilzt bei 315° und löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und sehr schwach grünlicher Fluorescenz. Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb, ihre Lösung erscheint fast farblos und zeigt intensive, prachtvoll blaue Fluorescenz.

$C_{15}H_{10}O_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.
Gef. » 70.48, » 4.33.

Das 3.4'-Diacetoxyflavon, $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$, krystallisirt aus Alkohol, so wie die Acetylverbindungen der meisten Oxyflavone und Oxyxanthone, in rein weissen, seideglänzenden Nadeln. Schmp. 182—183°.

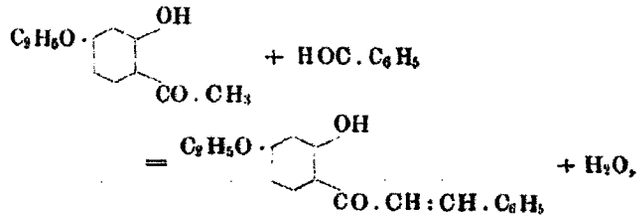
$C_{19}H_{14}O_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.
Gef. » 67.58, » 4.39.

Bern, Universitäts-Laboratorium.

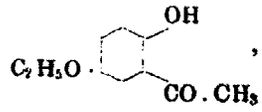
49. St. v. Kostanecki, R. Levi und J. Tambor: Synthese des 2-Oxyflavons.

(Eingegangen am 2. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Während der Resacetophenonmonoäthyläther bei der Paarung mit Benzaldehyd unter den von Emilewicz und Kostanecki[1]) gewählten Bedingungen ein ungesättigtes Oxyketon, den Benzalresacetophenonmonoäthyläther, ergiebt:

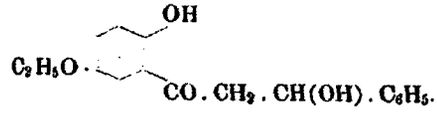


liefert der Chinacetophenonmonoäthyläther,



bei der analogen Reaction einen Körper, der zwar die Bruttoformel des Benzalchinacetophenonmonoäthyläthers besitzt, sich jedoch von allen orthohydroxylirten, ungesättigten Ketonen sehr auffallend unterscheidet. Der Körper ist nämlich farblos und löst sich in Alkohol mit blauer Fluorescenz. Er enthält keine intacte Hydroxylgruppe mehr; denn er lässt sich nicht acetyliren. Demnach hatte sich das Hydroxyl an der Reaction betheiligt, und diese Thatsache, in Verbindung mit der Entstehungsweise des Körpers, erlaubt eine Vorstellung über seine Constitution.

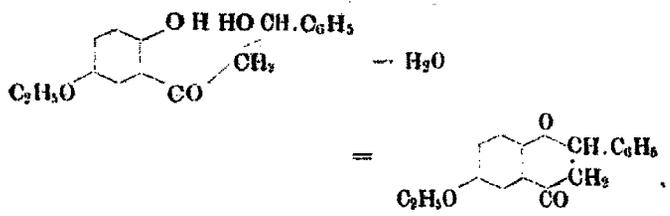
Bei der Einwirkung der Aldehyde auf Ketone tritt bekanntlich zuerst die Aldolbildung ein. Aus Chinacetophenonmonoäthyläther und Benzaldehyd konnte somit folgende Verbindung entstehen:



Wenn nun Wasserabspaltung stattfindet, und zwar nicht aus der Seitenkette unter Bildung eines ungesättigten Ketons, sondern unter Ringschliessung:

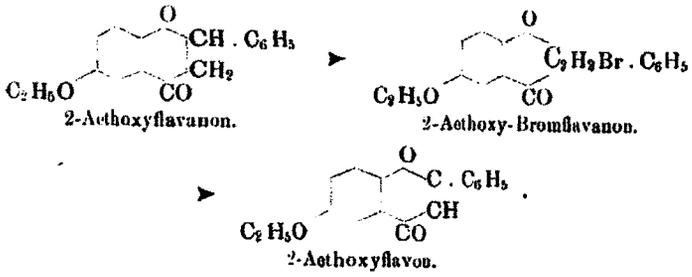
---

[1]) Diese Berichte 31, 696.



entsteht ein 2-Aethoxy-Dihydroflavon, das wir 2-Aethoxy-flavanon nennen wollen.

Diese Ansicht hat sich im Laufe der Untersuchung bestätigt. Durch Bromiren in Schwefelkohlenstofflösung wird ein Wasserstoffatom des Dihydro-γ-Pyronringes durch Brom ersetzt. Das entstandene 2-Aethoxy-Bromflavanon spaltet bei Berührung mit alkoholischem Kali ein Molekül Bromwasserstoffsäure ab und liefert einen Körper von der Formel $C_{15}H_9(OC_2H_5)O_2$, der alle Eigenschaften eines Flavonderivates besitzt und als das 2-Aethoxyflavon angesehen werden muss.



Aethylirung des Chinacetophenons.

Wie Dreher und Kostanecki[1]) gezeigt haben, ist dasjenige Hydroxyl der Oxyxanthone und Oxyflavone, welches sich am Benzolkern in Orthostellung zum Carbonyl befindet, unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht alkylirbar. Mehrere Beobachtungen, die theils vor uns, theils durch uns gemacht worden sind, zeigen, dass sich diese Regel auch bei Oxyketonen und Oxysäuren verfolgen lässt. Sowohl beim Resacetophenon[2]) als auch bei der β-Resorcylsäure[3]) und der Hydrochinoncarbonsäure[4]) wird dasjenige Hydroxyl, welches

[1]) Diese Berichte 26, 71.

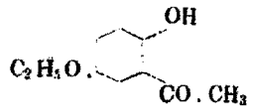
[2]) Tahara, diese Berichte 24, 2459; Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2305.

[3]) Tiemann und Parrisius, diese Berichte 13, 2354.

[4]) Kostanecki und Tambor, Monatshefte für Chemie 16, 920.

sich in Orthostellung zu der Carbonyl- resp. Carboxyl-Gruppe befindet, schwerer ätherificirt, als die in anderen Stellungen befindlichen Hydroxyle.

Bei der Aethylirung des Chinacetophenons entsteht ein Monoäthyl- und ein Diäthyl-Aether. Dem ersteren muss die Constitutionsformel



zuertheilt werden, da wir ihn in das 2-Aethoxyflavon übergeführt haben. Es ist also auch in diesem Falle das in Orthostellung zur Carbonylgruppe stehende Hydroxyl schwerer äthylirbar, als das in der Metastellung befindliche.

Chinacetophenonmonoäthyläther,

$$C_2H_5O.(5)C_6H_3<^{(2)OH}_{(1)CO.CH_3},$$

Zu einer alkoholischen Lösung von 10 g Chinacetophenon und 4 g Kalihydrat werden 10 g Aethylbromid hinzugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erhitzt. Nach der Verjagung des Alkohols gab der Rückstand an verdünnte Natronlauge den Chinacetophenonmonoäthyläther und das unveränderte Chinacetophenon ab, während geringe Mengen des Diäthyläthers ungelöst blieben. Der aus der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure ausgefällte Niederschlag wird mit Wasserdämpfen destillirt. Der Chinacetophenonmonoäthyläther geht hierbei leicht über, während das unveränderte Chinacetophenon in geringer Menge zurückbleibt. Zur vollständigen Reinigung wird der Monoäthyläther aus Alkohol umkrystallisirt, wobei hellgelbe Prismen vom Schmp. 57° erhalten werden.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.66, H 6.66.
Gef. » 66.34, » 6.85.

Den Chinacetophenondiäthyläther,

$$C_2H_5O.(5)C_6H_3<^{(2)OC_2H_5}_{(1)CO.CH_3},$$

erhält man in guter Ausbeute, wenn man auf 10 g Chinacetophenon 8 g Kalihydrat und 16 g Aethylbromid anwendet. Er ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig und krystallisirt aus Alkohol in grossen Krystallen vom Schmp. 42°, für deren Messung wir Hrn. A. Fock-Berlin zu bestem Danke verpflichtet sind.

Krystallsystem: triklin.

$a : b : c = 0.8630 : 1 : 0.829.$

$A = 83^0\ 34'$ $\alpha = 87^0\ 45'$
$B = 119^0\ 49'$ $\beta = 119^0\ 15'$
$C = 80^0\ 35'$ $\gamma = 82^0\ 45'$

Beobachtete Formen: $b = \{010\}\ \infty \breve{P} \infty$. $c = \{001\}$. $0P$, $m = \{\bar{1}10\}\ \infty P_1'$, $a = \{100\}\ \infty \bar{P} \infty$ und $q = \{011\}\ \breve{P}_1 \infty$.

Die farblosen Krystalle sind theils prismatisch nach der Verticalaxe, theils auch tafelförmig nach dem Pinakoïd b $\{010\}$ und zeigen Dimensionen bis zu etwa 2 cm. Von den angegebenen Formen tritt a $\{100\}$ nur ganz untergeordnet auf und $q = \{011\}$ wurde nur an einem Individuum in eben messbarem Zustande beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$a : b = (100) : (0\bar{1}0)$	$80^0\ 35'$	—
$c : b = (001) : (0\bar{1}0)$	$83^0\ 34'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$40^0\ 21'$	—
$c : m = (001) : (110)$	$68^0\ 58'$	—
$q : b = (0\bar{1}1) : (010)$	$49^0\ 49'$	—
$c : a = (001) : (100)$	ca. $62^1/_2{}^0$	$60^0\ 11'$

Spaltbarkeit vollkommen nach c $\{001\}$ und deutlich nach $b = \{010\}$.

Die Ebene der optischen Axen steht angenähert senkrecht zur Fläche c $\{001\}$ und halbirt ungefähr den spitzen Winkel $(0\bar{1}0) : (110)$. Die erste Mittellinie ist so gut wie normal zur Fläche c $\{001\}$.

$2E =$ ca. 85^0 für Na-Licht.

$C_{19}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.
Gef. » 69.14, » 7.78.

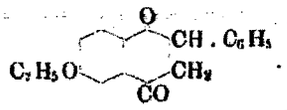
Condensation von Benzaldehyd mit den Chinacetophenonäthern.

Benzal-Chinacetophenondiäthyläther,

$$C_2H_5O.(5)C_6H_3 < \begin{matrix}(1)CO.CH:CH.C_6H_5\\(2)OC_2H_5\end{matrix}.$$

Zu einer kalten Lösung von 5 g Chinacetophenondiäthyläther und 2.5 g Benzaldehyd in 40 g Alkohol setzt man 10 g 50-procentiger Natronlauge, lässt dieses Gemisch 24 Stunden stehen, filtrirt die alsdann ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt dieselben aus Alkohol um. Man erhält so gelbe Prismen, die bei 50—51° schmelzen und sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure roth färben, während die Schwefelsäurelösung orange gefärbt erscheint.

$C_{19}H_{20}O_3$. Ber. C 77.02, H 6.75.
Gef. » 76.72, » 6.85.

2-Aethoxyflavanon, 

Eine warme Lösung von 10 g Chinacetophenonmonoäthyläther und 8.5 g Benzaldehyd in 80 g Alkohol wird mit 20 g 50-procentiger Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich roth und erstarrt nach einiger Zeit zu einer rothgefärbten, halbfesten Masse. Man setzt nun Wasser hinzu, filtrirt den jetzt orange gefärbten Niederschlag ab und reinigt ihn durch Lösen in warmem Alkohol und Ausfällen mit Wasser. Das so gereinigte Product ist gelblich gefärbt; erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wird es farblos und zeigt dann in verdünnter alkoholischer Lösung bläuliche Fluorescenz. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln, die bei 103° schmelzen.

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.12, H 5.97.
Gef. » 76.29, 75.97, » 5.96, 6.17.

2-Aethoxy-Bromflavanon,

$$C_2H_5O.(2)C_6H_3<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C_7H_2Br.C_6H_5.$$

Die Bromirung geschah in Schwefelkohlenstofflösung. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine gelblich gefärbte Krystallmasse, die aus verdünntem Alkohol in farblosen, zu Krusten vereinigten Blättchen krystallisirt. Schmp. 98—99°.

$C_{17}H_{15}BrO_3$. Ber. C 58.83, H 4.32, Br 22.98.
Gef. » 58.89, » 4.68, » 23.25.

2-Aethoxyflavon, $C_2H_5O.(2)C_6H_3<\begin{matrix}O & C.C_6H_5\\CO & CH\end{matrix}$.

Löst man das 2-Aethoxy-Bromflavanon in Alkohol auf und setzt starke Kalilauge hinzu, so beginnt sofort die Ausscheidung gelblich gefärbter, glänzender Nadeln, die sich aus Alkohol, Benzol oder Ligroïn umkrystallisiren lassen. Trotz der grossen Krystallisationsfähigkeit dieser Verbindung ist es doch schwierig, ihren gelblichen Ton gänzlich zu beseitigen. Wir haben aber ein Präparat erhalten, welches vollständig farblos war. Das 2-Aethoxyflavon krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroïn, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in Nadeln; aus Benzol werden schöne, gut ausgebildete Prismen erhalten. Es schmilzt bei 146—147°. Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle rein gelb, ihre Lösung ist schwach gelb gefärbt und zeigt zum Unterschied von der blauen Fluorescenz des 3-Aethoxyflavons [1]), eine schöne, grünliche Fluorescenz.

[1]) Emilewicz und Kostanecki, loc. cit.

Ein ganz ähnlicher Unterschied ist auch bei den Aethern des 3-Oxy- und des 2-Oxy-Xanthons von Dreher und Kostanecki[1]) beobachtet worden. Das 3-Aethoxyxanthon löst sich mit bläulicher, das 2-Aethoxyxanthon »mit gelbgrüner Fluorescenz« auf.

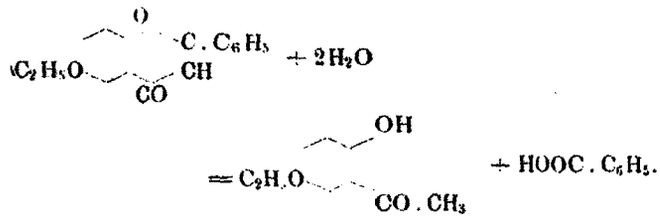
$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76.69, H 5.26.
Gef. » 76.35, » 5.01.

Verhalten des 2-Aethoxyflavons beim Kochen mit Natriumalkoholat.

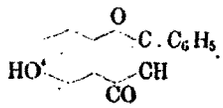
1½ g 2-Aethoxyflavon wurden mit einer concentrirten Lösung von 3 g metallischem Natrium einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Der Alkohol wurde alsdann durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben, die Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet. Es ging hierbei ein gelblich gefärbter Körper über, der in Natriumcarbonatlösung unlöslich war und sich als Chinacetophenonmonoäthyläther erwies.

Die zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abtreiben des Aethers gewonnene Rückstand besass alle Eigenschaften der Benzoësäure.

Das 2-Aethoxyflavon erlitt also beim Kochen mit Natriumalkoholat eine Spaltung in Chinacetophenonmonoäthyläther und Benzoësäure, entsprechend folgender Gleichung:



Es lieferte somit ganz analoge Spaltungsproducte, wie das 3-Aethoxyflavon unter denselben Bedingungen.

2-Oxyflavon. 

Durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure lässt sich das 2-Aethoxyflavon entalkyliren. Das entstandene 2-Oxyflavon wird mit kalter, verdünnter Natronlauge aufgenommen, mit Salzsäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet

[1]) Diese Berichte 26, 77.

schöne, sehr schwach gelbliche, fast farblose Nadeln, die bei 231—232° schmelzen.

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. C 75.63, H 4.20.
Gef. » 75.42, » 4.44.

Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle rein gelb, die Lösung erscheint fast farblos und zeigt eine äusserst schwache, grünliche Fluorescenz. In verdünnter Natronlauge ist das 2-Oxyflavon mit grünlich gelber Farbe leicht löslich; bei Zusatz von mehr Alkali krystallisirt das Natriumsalz des 2-Oxyflavons in gelben Nadeln aus.

2-Acetoxyflavon, $C_{15}H_9O_2(O.COCH_3)$, wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, sehr langen, dünnen, seidenglänzenden, blendend weissen Nadeln, vom Schmp. 157—158°.

$C_{17}H_{12}O_4$. Ber. C 72.85, H 4.28.
Gef. » 72.49, » 4.39.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

50. Robert Schiff: Ueber die isomeren Formen des Benzalbisacetessigesters.

[Eingeg. am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.]

In dem soeben erschienenen ersten Hefte des laufenden Jahrganges[1]) beschreibt P. Rabe die Darstellung der Enolform des Benzalbisacetessigesters. Bei Fortsetzung meiner früher beschriebenen Versuche[2]) bin ich ebenfalls, und zwar in ähnlicher Weise wie Rabe, auf diesen Ester gestossen und habe den Angaben Rabe's darüber nichts hinzuzufügen, sehe mich jedoch veranlasst, früher als es eigentlich meine Absicht war, meine Erfahrungen über einige andere, isomere Formen des Benzal-bis-acetessigesters kurz mitzutheilen.

Nach van 't Hoff müssen die den Weinsäuren vergleichbaren Keto-Benzal-bis-acetessigester,

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.\overset{\alpha}{C}H.COOC_2H_5 \\ C_6H_5.\overset{\alpha}{C}H \end{array},$$

$$CH_3.CO.\overset{\alpha}{C}H.COOC_2H_5$$

in zwei inactiven Formen existenzfähig sein, während, wie schon Knorr[3]) in seinen schönen »Studien zur Tautomerie« bemerkt, diese

[1]) Diese Berichte 32, 84. [2]) Diese Berichte 31, 205, 608 und 1588.
[3]) Ann. d. Chem. 293, 71.

Zahl sich bedeutend vermehrt, wenn wir die Möglichkeit von Keto-Enol-Mischformen in's Auge fassen: z. B.

$$CH_3 . CO . \overset{\alpha}{C}H . COOC_2H_5$$

$$C_6H_5 . \overset{\alpha}{C}H$$

$$CH_3 . C(OH) : C . COOC_2H_5$$

Es ist mir geglückt, abgesehen von der Bis-Enolform, eine Anzahl isomerer, wie mir scheint, wohl charakterisirter Formen darzustellen; daneben habe ich aber auch unentwirrbare Gemenge von Isomeren erhalten. Es ist eine allgemeine Eigenschaft aller dieser Formen, beim Erwärmen mit Acetanhydrid sogleich in denselben gewöhnlichen Benzal-bis-acetessigester (Schmp. 151°) von Hantzsch [1]) überzugehen. Ehe ich aber zur Beschreibung meiner Beobachtungen schreite, muss ich einen früher begangenen Fehler berichtigen.

Schon im vorigen Jahre habe ich drei verschiedene, isomere Benzal-bis-acetessigester erhalten, dieselben aber unter einem falschen Namen beschrieben [2]).

Bei Einwirkung geringer Mengen von Natriumäthylat auf alkoholische Lösungen der drei isomeren Benzal-Anilin-Acetessigester (Schmp. 104°, 78° und 95°) erhielt ich drei isomere, bei 150°, 134° und 120° schmelzende Körper, welche ich als isomere Phenylcarbinol-acetessigester auffasste:

$$C_6H_5 . \overset{\alpha}{C}H . OH$$

$$CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5.$$

$C_{13}H_{16}O_4$. Ber. C 66.10, H 6.77.

Die Analysen stimmten, aber bei nochmaliger Durcharbeitung [3]) des Gebietes stellte es sich heraus, dass aus zwei Molekülen der verschiedenen Benzal-Anilin-Acetessigester, unter Austritt von zwei Molekülen Anilin und einem Molekül Benzaldehyd, drei verschiedene Benzal-bis-acetessigester, $C_{19}H_{24}O_6$, entstanden waren.

Für $C_{19}H_{24}O_6$ berechnet sich: C 65.52, H 6.90.
Mittel aller s. Z. mitgetheilten Analysen: » 65.51, » 6.98.

Das bei 150—151° schmelzende Einwirkungsproduct von Acetanhydrid auf jene drei Isomere hat sich als gewöhnlicher Benzal-bis-

[1]) Diese Berichte 18, 2583. Vergl. Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 25.
[2]) Diese Berichte 31, 605.
[3]) Zu derselben wurde ich durch eine freundliche Privatmittheilung des Hrn. E. Knoevenagel veranlasst, welcher mich darauf aufmerksam machte, dass das bei 150° schmelzende Isomere denselben Schmelzpunkt wie der gewöhnliche Benzal-bis-acetessigester habe und dass auch die mitgetheilten Analysen auf diesen Ester ebenso gut als auf meine Formel stimmen.

acetessigester (Schmp. 151°) erwiesen. Das Product gab bei erneuter Darstellung und Reinigung folgende, mit den vorjährigen übereinstimmende Zahlen:

$C_{19}H_{24}O_6$. Ber. C 65.52, H 6.90.
Gef. » 65.27, » 7.08.

Die weiteren, für die drei Isomeren neu erzielten, mit den früheren gut stimmenden Analysenresultate und Molekulargewichtsbestimmungen werden unten angeführt.

Die drei, bei 151°, bei 134° und bei 120° schmelzenden Benzal-bis-acetessigester geben in alkoholischer Lösung mit wässrigem Eisenchlorid erst gar keine, nach längerer Zeit roth-violette Färbung, und zwar färbt sich unter vergleichbaren Versuchsbedingungen der bei 120° schmelzende zuerst, viel später der bei 134° schmelzende und endlich zuletzt der bei 151° schmelzende gewöhnliche Ester.

Dieselben isomeren Formen bilden sich auch gleichzeitig bei der bekannten Synthese aus Acetessigester (2 Mol.), Benzaldehyd (1 Mol.) und Piperidin oder Dipropylamin unter Zusatz eines dem Gewichte des Substanzgemisches gleichen Gewichts Weingeist. Man saugt alle 3—4 Tage vom Ausgeschiedenen ab, wäscht den Niederschlag mit 50-procentigem Alkohol, erwärmt die Mutterlauge einige Zeit auf dem Wasserbade und stellt sie wieder zur Krystallisation bei Seite.

So erhält man eine Reihe von Portionen, von welchen die erste (die Hauptportion) aus gewöhnlichem Ester (Schmp. 151°) besteht, während aus den späteren, niedriger schmelzenden Fractionen die anderen isomeren Formen abscheidbar sind.

Das bei 151° schmelzende Isomere entsteht:

1. bei der angeführten Synthese des Benzal-bis-acetessigesters als erste und reichlichste Fraction;

2. bei Einwirkung geringer Mengen von Natriumäthylat auf die alkoholische Lösung des bei 104° schmelzenden Benzal-Anilin-Acetessigesters:

3. bei Einwirkung von Acetanhydrid auf alle anderen isomeren Formen.

Diese Form ist aber sehr beständig und in Lösungsmitteln von allen Isomeren am wenigsten löslich. Sie unterscheidet sich von allen anderen dadurch, dass sie beim Schmelzen im Röhrchen reichlich Gasbläschen entwickelt. Zwei Stunden auf 170° erhitzt, langsam abgekühlt und aus Alkohol umkrystallisirt, bleibt die Substanz unverändert.

$C_{19}H_{24}O_6$. Ber. C 65.52, H 6.90.
Gef. » 65.20, » 7.24.

Molekulargewicht[1]) in Benzol nach der Siedemethode:
Ber. 348. Gef. 340.

Das bei 134—135° schmelzende Isomere entsteht:

1. bei der angeführten Synthese des Benzal-bis-acetessigesters und ist aus den letzten Fractionen durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist, als der weniger lösliche Bestandtheil des Gemisches abzuscheiden;

2. bei Einwirkung von Natriumäthylat auf die alkoholische Lösung des bei 78° schmelzenden Benzal-Anilin-Acetessigesters. Daneben bilden sich fast stets kleine Mengen des Isomeren, Schmp. 151°, welche durch ihre geringere Löslichkeit in Benzol leicht getrennt werden können. Einmal ergab diese Reaction ausschliesslich das bei 120° schmelzende Isomere;

3. bei raschem Eingiessen in kaltgehaltenes Ligroïn von fast bis zum Siedepunkt erhitztem, bei 151° schmelzendem Ester und Umlösen aus Benzol-Ligroïn;

Dieses Isomere ist aus Alkohol unverändert umlösbar, nur das nach Methode No. 3 gewonnene Product geht hierbei leicht in die gewöhnliche Modification, Schmp. 151°, über. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter löslich, als der gewöhnliche Ester, Schmp. 151°, in welchen es durch Acetanhydrid sogleich übergeführt wird.

$C_{19}H_{24}O_6$. Ber. C 65.52, H 6.90.
Gef. » 65.21, 65.89, » 7.00, 7.32.

Molekulargewicht in Benzol:
Ber. 348. Gef. 347.

Das bei 120° schmelzende Isomere entsteht:

1. bei Einwirkung von Natriumäthylat auf die alkoholische Lösung des bei 95° schmelzenden Benzal-Anilin-Acetessigester. Die Reaction missglückt häufig und giebt alsdann aus mir unbekannten Gründen das bei 134° schmelzende Isomere;

2. zusammen mit einem noch niedriger schmelzenden Isomeren bei der directen Synthese des Esters. Es ist in den letzten löslichsten Fractionen enthalten, und ist es ausserordentlich mühsam, es daraus abzuscheiden;

3. bei raschem Eingiessen in kalt gehaltenes Ligroïn des einige Zeit zum vollen Sieden erhitzten, bei 134° schmelzenden Isomeren. Auch aus dem bei 151° schmelzenden Körper kann es auf diese Weise erhalten werden.

[1]) Die hier angeführten Molekulargewichtsbestimmungen sind nach der ausgezeichneten, von W. Landsberger (diese Berichte 31, 458) beschriebenen Methode ausgeführt. Dieselbe ist wegen ihrer einfachen, raschen Ausführbarkeit auf's Wärmste zu empfehlen.

Das auf diese letztere Weise erzielte Product schmilzt unscharf bei 119—122°, ohne vollkommen klar zu werden, und erhöht durch längeres Erhitzen mit Alkohol oder Benzol seinen Schmelpunkt, welcher durch häufiges Umlösen bis auf 151° gebracht werden kann. Wie gesagt, geht auch dieses Isomere durch Acetanhydrid sogleich in die gewöhnliche Modification, Schmp. 151°, über; es ist in den Lösungsmitteln leichter löslich, als die beiden vorher beschriebenen Formen.

$C_{19}H_{24}O_6$. Ber. C 65.52, H 6.90.
Gef. » 65.52, » 7.90.

Molekulargewicht in Benzol:

Ber. 348. Gef. 349.

Ein bei 142° schmelzendes Isomere entsteht bei Zersetzung der wässrigen Lösung des Dinatrium-benzal-bis-acetessigesters, Schmp. 151°, durch Säuren. Zersetzt man mit überschüssigen Mineralsäuren, so entsteht, wie auch Rabe[1]) gefunden hat, nur flüssiger, bald erstarrender, in Aether leicht löslicher Enolester; zersetzt man mit Essigsäure, so erhält man den ursprünglichen Ester, Schmp. 151° (wahrscheinlich Ketoform), zurück; zersetzt man aber mit Essigsäure und Salzsäure, indem man erst erstere, dann sogleich letztere zufügt, so erhält man ein bei 142—143° schmelzendes Isomere, welches auch nach viermaligem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroïn seinen Schmelzpunkt nicht im Mindesten ändert, wohl aber durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist oder durch langes Aufbewahren (einige Monate) in die gewöhnliche, bei 151° schmelzende Modification zurückgeht.

Es könnte dieses Isomere vielleicht eine Keto-Enol-Mischform darstellen.

$C_{19}H_{24}O_6$. Ber. C 65.52. H 6.90.
Gef. » 65.67, » 7.40.

Ein bei 90—112° schmelzendes Isomerengemisch entsteht als letzte löslichste Portion, welche sich aus den wässrig-alkoholischen Mutterlaugen bei der directen Synthese des gewöhnlichen Benzal-bis-acetessigesters, Schmp. 151°, ausscheidet. Das Gemisch enthält ohne Zweifel etwas des bei 120° schmelzenden Isomeren, zusammen mit einer oder vielleicht auch mehreren, niedriger schmelzenden Modificationen. Eine Trennung ist mir trotz häufigen Fractionirens aus Weingeist oder aus Kohlenwasserstoffen nicht geglückt; dass es sich aber um ein Gemisch von isomeren Benzal-bis-acetessigestern handelt, beweisen folgende Zahlen:

$C_{19}H_{24}O_6$. Ber. C 65.52, H 6.90.
Gef. » 65.51, » 7.06.

[1]) Diese Berichte 32, 84.

Ich wage es nicht, Vermuthungen über die nähere Constitution dieser zahlreichen Isomeren Ausdruck zu geben, hierzu sind meine Erfahrungen noch viel zu lückenhaft. Wir haben es hier mit ungemein complicirten Verhältnissen zu thun und die Anzahl der für den Benzal-bis-acetessigester denkbaren Isomeren ist eine ausserordentlich grosse.

Hr. Paul Rabe hat unabhängig von mir die Untersuchung dieser Gruppe von Isomeren unternommen; wir sind übereingekommen, dass ich ihm das weitere Studium aller Alkyliden-bis-acetessigester allein überlassen und mich auf die schon ziemlich weit fortgeschrittene Untersuchung der desmotrop- und stereo-isomeren Alkyliden-bis-acetylacetone beschränken werde.

Pisa, 3. Februar 1899.

51. A. Michaelis und M. Pitsch: Ueber das Verhalten des Phosphors gegen wässrig-alkoholisches Alkali.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Vorgetragen und demonstrirt in der Sitzung von Hrn. A. Michaelis.)

Es ist bekannt, dass sich beim Erwärmen des gewöhnlichen Phosphors mit alkoholischem Alkali Phosphorwasserstoff, Wasserstoff und unterphosphorige Säure bilden. Gelegentlich einer Untersuchung über die niederen Oxyde des Phosphors haben wir jedoch beobachtet, dass diese Reaction erst die zweite Phase der Einwirkung des alkoholischen Alkalis ist und dass derselben eine andere, eigenthümliche Reaction vorausgeht.

Uebergiesst man nämlich fein vertheilten Phosphor mit einer Mischung von 1 Vol. 10-proc. Natronlauge (oder Kalilauge) und 2 Vol. Alkohol, so beobachtet man, dass sich derselbe nach kurzer Zeit mit dunkelrother Farbe zu lösen beginnt. Zur Ausführung des Versuchs benutzt man am besten fein gekörnten reinen Phosphor, den man erhält, indem man den gewöhnlichen Phosphor zuerst durch Erwärmen mit wässrigem Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure reinigt und dann den ganz hellen, durchsichtigen Phosphor in einer starken Glasflasche mit genügend warmem Wasser so lange schüttelt (am besten in einer Schüttelmaschine), bis der anfangs flüssige Phosphor erstarrt ist[1]). Er bildet dann feine, durchsichtige Kügelchen. Von diesen bringt man eine beliebige Menge in ein Kölbchen, giesst das Wasser ab und spült einige Male mit Alkohol nach, um an-

[1]) Vgl. Michaelis, Lehrb. der anorg. Chemie 2, 284 u. f.

hängendes Wasser zu entfernen. Uebergiesst man nun den Phosphor mit der oben angegebenen Mischung, so beobachtet man nach wenigen Minuten auf demselben rothe Streifen, die beim Umschütteln die Flüssigkeit roth färben, und nach weiteren wenigen Minuten ist die ganze Flüssigkeit intensiv dunkelroth gefärbt. Es entwickelt sich dabei stetig Gas in feinen Bläschen, das nach Phosphorwasserstoff riecht, aber fast reiner Wasserstoff ist, dem nur wenig Phosphorwasserstoff anhängt. Die klare, leicht filtrirbare Flüssigkeit giebt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure einen grünlich-gelben Niederschlag, der, abfiltrirt und getrocknet, erst dunkelgelb und zuletzt, nachdem alles Wasser entfernt ist (im Vacuumexsiccator neben Phosphorpentoxyd), röthlich erscheint.

Dieser Niederschlag ist nichts Anderes, als das zuerst von Le Verrier[1]) erhaltene Phosphoroxyd. P_4O. Es entspricht ganz genau der Beschreibung dieses exacten Forschers. Die Analysen ergaben einen Gehalt von 88.7, 88.5 pCt. P, mitunter aber auch einen etwas höheren Gehalt bis 90 pCt. P. während die Formel 88.57 pCt. P verlangt. Wahrscheinlich sind demselben leicht kleine Mengen von Phosphor beigemischt, namentlich, wenn die Lösung nicht mit sehr verdünnter Säure gefällt war. In dieser Beziehung sind unsere Versuche noch nicht abgeschlossen.

Das Phosphoroxyd ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, mit Ausnahme des alkoholisch wässrigen Alkalis, in welchem es sich (auch vollkommen getrocknet) sehr leicht mit intensiv dunkelrother Farbe wieder löst.

Die Löslichkeit des Phosphors in wässrig-alkoholischem Alkali mit dunkelrother Farbe tritt auch hervor, wenn man eine Phosphorstange unter Wasser in feine Scheiben zerschneidet, mit Alkohol abspült und mit der oben angegebenen Mischung übergiesst. Nur tritt dann die Rothfärbung langsamer ein und ist nicht so intensiv. Auch wenn man eine Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff oder Terpentinöl mit wässrig-alkoholischem Alkali versetzt, bemerkt man nach kurzer Zeit eine rothe Färbung.

Die Lösung lässt in concentrirtem Zustande fast nur rothes Licht durch, sodass die Farbe nahezu Spectralroth darstellt. Die Lösung ist nicht beständig; überlässt man dieselbe einige Zeit sich selbst oder erwärmt sie, so verblasst die Farbe unter Entwickelung eines Gemisches von Phosphorwasserstoff und Wasserstoff. In der Lösung ist dann unterphosphorige Säure enthalten.

[1]) Ann. chim. phys. 65, 257.

Die erste Wirkung des wässrig-alkoholischen Alkalis auf den Phosphor ist also die Bildung des Phosphoroxyds, entsprechend der einfachen Gleichung:

$$P_4 + H_2O = P_4O + H_2,$$

wobei der Wasserstoff im Entstehungszustand etwas Phosphor in Phosphorwasserstoff überführt. Der Phosphor löst sich also in dem Alkali ähnlich wie ein Metall, etwa Zink, auf.

Beim Erwärmen der rothen Lösung wird dieses Oxyd weiter oxydirt, indem unterphosphorige Säure und Wasserstoff bezw. Phosphorwasserstoff entstehen:

$$P_4O + H_2O = 2\,P_2O + H_2$$
$$P_2O + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_2.$$

Erwärmt man Phosphor direct mit dem verdünnten alkoholischen Alkali, so bemerkt man die erste Reaction nicht, und es treten dann nur Wasserstoff, Phosphorwasserstoff und unterphosphorige Säure auf.

Es ist bemerkenswerth, dass die beschriebene, so charakteristische Eigenschaft des Phosphors, sich mit intensiv rother Farbe in wässrig-alkoholischem Alkali zu lösen, erst jetzt beobachtet wurde, obgleich der Phosphor schon mehr als 200 Jahre bekannt ist.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, 12. Februar 1899.

52. A. Edinger: Ueber die Molekulargrösse des Digitogenins und seiner Abbauproducte.

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

(Eingeg. am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das in Wasser unlösliche Spaltungsproduct des Digitonins, das *Digitogenin*, soll nach Kiliani[1]) die Formel $C_{15}H_{24}O_3$ besitzen. Diese Annahme wurde zuerst nur aus den Resultaten der Analysen dieser Substanz abgeleitet, sie schien aber bestens bestätigt zu werden durch die Untersuchung der Oxydationsproducte des Digitogenins. Letztere besitzen den Charakter von Säuren und liefern als solche gut krystallisirte Salze, deren Metallgehalt Veranlassung gab, den nachbenannten Derivaten des Digitogenins die beigefügten Molekulargrössen zuzuerkennen.

[1]) Diese Berichte 23, 1555; 24, 339.

	Dargestellte Salze.
Digitogensäure [1]), $C_{14}H_{22}O_4$	$(C_{14}H_{21}O_4)_2Cd$
	$(C_{14}H_{21}O_4)_2Mg$
Oxydigitogensäure, $C_{14}H_{20}O_4$	$(C_{14}H_{19}O_4)_2Mg$
Desoxydigitogensäure, $C_{14}H_{22}O_3$	
Digitosäure [2]), $C_{13}H_{20}O_3$	$(C_{13}H_{19}O_3)_2Mg$
Hydrodigitosäure, $C_{13}H_{22}O_3$	$(C_{13}H_{21}O_3)_2Mg$
Digitsäure [3]), $C_{10}H_{16}O_4$	$(C_{10}H_{15}O_4)_2Ba$

Lediglich bei der Digitogensäure war auf Kiliani's Veranlassung von Klobukow [4]) der Versuch gemacht worden, das Molekulargewicht auch auf physikalischem Wege nach der Gefrier-Methode zu ermitteln, aber nur mit äusserst wenig Material (0.20753) in 100 g Eisessig, sodass die erhaltene Depression nur 0.032° betrug, wodurch das Ergebniss, welches im Uebrigen mit obiger Formel harmonirte, nicht einwandsfrei erschien.

Bei Gelegenheit anderer Versuche, welche ich im Laufe des letzten Jahres mit dem Digitogenin und seinen Derivaten ausführte, theilte mir Kiliani mit, dass nach seinen Erfahrungen bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Digitogensäure gut krystallisirte stickstoffhaltige Säuren entstehen, dass er aber die betreffenden Resultate bisher nicht veröffentlicht habe, weil sie noch sorgfältigerer Durcharbeitung bedurften, insbesondere sei es auffällig, dass der Stickstoff und der Metallgehalt der Salze für Formeln mit 17 oder noch mehr Kohlenstoffatomen sprechen würden.

Diese Mittheilung im Zusammenhange mit anderweitigen eigenen Beobachtungen legte mir die Vermuthung nahe, dass die bisher aufgestellten Molekulargrössen für das Digitogenin und seine Derivate zu niedrig angenommen seien.

Aus diesen Gründen habe ich es unternommen, von verschiedenen Körpern dieser Reihe Molekulargewichtsbestimmungen vorzunehmen, bei deren Ausführungsart ich, je nach der Löslichkeit des betreffenden Körpers, entweder Alkohol [5]) oder Eisessig [6]) oder Naphtalin [7]) in Anwendung brachte. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

[1]) Diese Berichte 24, 343.
[2]) Arch. f. Pharmacie 231, 457.
[3]) Diese Berichte 24, 347. [4]) Diese Berichte 24, 343.
[5]) Diese Berichte 31, 458.

Die Erfahrungen, welche ich mit dem daselbst beschriebenen Apparat gemacht habe, kann ich nur als äusserst günstige bezeichnen. Ehe ich an die eigentliche Untersuchung der Digitaliskörper ging, liess ich durch Hrn. cand. chem. Schuhmacher Benzoësäure und Phtalsäureanhydrid bestimmen. Für Benzoësäure wurde gefunden 117 statt 122, für Phtalsäureanhydrid 158 statt 148.

[6]) Nach der Raoult'schen Methode. [7]) Diese Berichte 24, 1431.

Neue Bestimmungen.

	Bisher angenommene Formel	Entsprechendes Mol.-Gew.	Angewandte Substanz	Lösungsmittel	g Lösungsmittel	Depression bez. Siedep.-Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
Digitogenin . .	$C_{13}H_{24}O_3$	252	0.2452	Naphtalin	25	0.13°	528
»	»	»	1.23	Eisessig	51.88	0.185°	503
Digitogensäure .	$C_{14}H_{22}O_4$	254	1.2666	Alkohol	20.98	0.157°	442
»	»	»	1.0293	»	21.79	0.124°	438
»	»	»	1.0245	»	19.54	0.138°	437
Hydrodigitosäure	$C_{13}H_{22}O_3$	226	0.786	»	17.84	0.10°	506
Digitsäure . . .	$C_{10}H_{16}O_4$	200	0.615	»	31.015	0.067°	340
»	»	»	0.4997	»	29.65	0.052°	398
Digitonin . . .	$C_{27}H_{46}O_{14}$	594	1.5420	Eisessig	51.874	0.10°	1159
»	»	»	1.5075	»	55.789	0.09°	1179

Demnach wären sämmtliche bisher angenommenen Formeln zu verdoppeln, und, soweit Säuren in Frage kommen, wären dieselben natürlich zweibasisch statt einbasisch anzunehmen. Dieser Befund giebt begreiflicher Weise nach verschiedenen Richtungen hin lebhafte Anregung zu einer Revision der Arbeiten über Digitogenin und seiner Derivate; eine solche Revision ist von Kiliani bereits in Angriff genommen.

Erwähnenswerth erscheint noch, dass Digitosäure und Hydrodigitosäure bei den Versuchen, ihr Molekulargewicht mittels Naphtalin zu bestimmen, sogar das Vierfache der bisher angenommenen Grösse ergaben, nämlich 915 bezw. 929. Die betreffenden Werthe dürften aber als abnorm zu betrachten sein, zumal da ähnliche Abweichungen bezüglich organischer Säuren bei Anwendung von Naphtalin schon von Fabinyi[1]) beobachtet wurden.

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 38.

53. Eug. Bamberger und Fred. Tschirner: Zur Oxydation aromatischer Basen.

[Mitgetheilt von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Anilin verwandelt sich — in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Formaldehyd der Einwirkung von Permanganat überlassen — in Nitrosobenzol und eine Reihe anderer Substanzen, deren nähere Untersuchung in einer kürzlich[1]) erschienenen Mittheilung in Aussicht gestellt wurde. Diese Untersuchung ist inzwischen beendet worden und hat zur Isolirung von

Nitrobenzol, Azoxybenzol und Di-*p*-diamidodiphenylmethan

geführt. In dem Nachweis des Azoxybenzols[2]) erblicken wir eine neue experimentelle Stütze für die Annahme, dass eines der ersten Oxydationsproducte des Anilins das *β*-Phenylhydroxylamin ist, denn dieses vereinigt sich, früheren Darlegungen[3]) zu Folge, ausserordentlich geschwind mit Nitrosobenzol zur Azoxyverbindung. Die Einzelheiten unserer Versuche sollen später zur Mittheilung gelangen.

[1]) Diese Berichte 31, 1522. Wahrscheinlich bilden sich bei dieser Reaction noch andere Substanzen, obwohl uns deren Isolirung nicht gelungen ist. Nachträglich sei hinzugefügt, dass sich auch bei der Oxydation einer schwefelsauren Lösung von Methylendiphenyldiimid, $CH_2<\begin{smallmatrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{smallmatrix}$, mittels Permanganat Nitrosobenzol bildet. Letzteres entsteht ferner, wie inzwischen H. Caro mittheilte, aus Anilin und einer in gewissen Persulfatsorten des Handels vorkommenden, noch nicht aufgeklärten Substanz (Z. f. angew. Chemie, September 1898).

Phenylhydroxylamin verwandelt sich durch Oxydation (z. B. bei Anwendung von Kaliumpermanganat in wässrig-neutraler Lösung) zunächst in Nitrosobenzol. Ob man dieses als solches erhält, hängt von den Versuchsbedingungen ab. Findet es genügende Mengen unveränderten Phenylhydroxylamins vor, um sich mit demselben zu Azoxybenzol verbinden zu können, so entsteht letzteres; das ist der Fall, wenn das Permanganat allmählich zum Phenylhydroxylamin gelangt. Fügt man jedoch allmählich eine wässrige Lösung von diesem zum Permanganat, so scheidet sich (neben Braunstein) Nitrosobenzol ab, welches — wofern hinreichende Mengen des Oxydationsmittels zugegen sind — allmählich in Nitrobenzol übergeht.

Letzteren Oxydationsprocess ($C_6H_5.NO \rightarrow C_6H_5.NO_2$) habe ich schon vor mehreren Jahren durchgeführt. (Vergl. Vierteljahresschrift der Naturforsch. Gesellsch. zu Zürich, 1896, p. 185.) B.

[2]) Welches unter Anwendung von Wasserstoffperoxyd schon von Prud'homme aus Anilin erhalten worden ist. Bull. soc. chim. (3) 7, 621—623.

[3]) Diese Berichte 30, 2278.

Mit der Isolirung des Nitrosobenzols, Nitrobenzols und Azoxybenzols war man dem Mechanismus der Anilinoxydation zwar einen erheblichen Schritt näher, aber noch nicht auf den Grund gekommen. Wenn auch an dem intermediären Auftreten von Phenylhydroxylamin nicht zu zweifeln war, so blieb doch unsicher, ob dieses als unmittelbares Product der Oxydation zu betrachten ist. Noch immer war die Möglichkeit vorhanden — ich selbst ging sogar von dieser Annahme aus —, dass das Hydroxylamin erst in zweiter Linie entsteht, nämlich durch Isomerisation eines zunächst erzeugten »Anilinoxyds«,

$$C_6H_5 . NH_2 \rightarrow C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}H_2 \rightarrow C_6H_5 . N{<}^{H}_{OH},$$

von welchem, in seiner Eigenschaft als nicht salzartiger Verbindung des pentavalenten Stickstoffatoms, grosse Labilität und daher Isomerisationsneigung mit Bestimmtheit zu erwarten war[1]).

War daher auch die directe experimentelle Prüfung dieser Anilinoxyd-Hypothese von vornherein aussichtslos, so schien doch der Versuch einer solchen auf indirectem Wege Erfolg zu versprechen; da nämlich die Umlagerung des Anilinoxyds zum Hydroxylamin vermuthlich die Gegenwart der Amidwasserstoffatome zur Voraussetzung hat, so sollte sie sich vermeiden lassen, wenn man als Oxydationsobject an Stelle des Anilins ein tertiäres Substitutionsproduct desselben — etwa Dimethylanilin — benutzte.

Derartige Ueberlegungen haben die unten beschriebenen Versuche[2]) veranlasst — übrigens nicht die ersten ihrer Art, denn Leeds hat sich schon vor vielen Jahren mit der Einwirkung des Wasserstoffsuper-

[1]) Ich habe schon vor längerer Zeit in Erwägung gezogen, ob nicht Phenylhydroxylamin desmotrop ist und die Formel des Anilinoxyds $C_6H_5 . N{<}^{H_2}_{O}$ neben der bisher allein benutzten Phenylhydroxylaminformel $C_6H_5 . NH(OH)$ in gewissen Fällen Berücksichtigung verdiene. Die Messungsergebnisse von Brühl, welchen ich von dieser Ansicht vor Jahren in Kenntniss setzte und welcher meiner Bitte um refractometrische Prüfung freundlichst entsprach, ergaben die übliche Hydroxylaminformel (Z. phys. Chemie 26, 52 u. diese Berichte 31, 1467). Dem würde natürlich die Thatsache, dass Anilinoxyd als primäres Oxydationsproduct des Anilins entsteht, nicht widersprechen.

[2]) Ich habe diese Versuche während des Sommersemesters 1898 zunächst in kleinem Maassstab ausgeführt und, nachdem ich die Ueberzeugung von der Oxydirbarkeit des Dimethylanilins zu einem entsprechenden Oxyd gewonnen hatte, gemeinsam mit Hrn. Tschirner in grösserem Styl wiederholt und fortgesetzt. Wie sich aus der Einleitung ergiebt, sind dieselben die Fortsetzung unserer Studien über Anilinoxydation: sie waren längst im Gang,

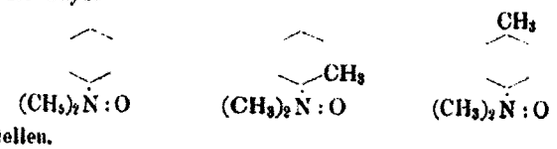
oxyds auf Dimethylanilin beschäftigt[1]), ohne indess etwas Anderes als die Bildung »einer tiefrothen Flüssigkeit mit schwarzem, alkohollöslichem Rückstand« constatiren zu können. Das Ergebnis unserer Versuche ist Folgendes:

Dimethylanilin nimmt, in Berührung mit wässriger Wasserstoffsuperoxydlösung, ein Atom Sauerstoff auf. Das Oxydationsproduct, der Structurformel

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\vdots}}{N} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

gemäss zusammengesetzt und daher als »Dimethylanilinoxyd« zu bezeichnen, entsteht in so reichlicher Menge, dass von 66 g Dimethylanilin, welche zu einem Ansatz gedient hatten, keine wägbaren Mengen zurückgewonnen werden konnten.

Dieses Verhalten gegen Wasserstoffperoxyd ist allen bisher untersuchten aromatischen Basen vom Typus Alph . N : $(Alk)_2$ gemeinsam; aus den entsprechenden Dialkylanilinen liessen sich ohne Schwierigkeit die Oxyde



herstellen.

Dimethylanilinoxyd bildet glasglänzende, farblose, spielend in Wasser lösliche und rasch an der Luft zerfliessende Prismen, deren wässrige Lösung gegen Lakmus, Congo und geröthetes Methylorange stark, gegen Curcuma schwach und gegen Phenolphtaleïn garnicht alkalisch reagirt — ein Zeichen, dass diese Lösung zur Hauptsache das Oxyd (beziehungsweise das undissociirte Hydrat, $C_6H_5 . N < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big)$ HO OH und nur sehr wenig Ionen $(C_6H_5 . \overset{+}{N} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big)$ OH und $(\overset{-}{O}H)$ enthält. In Uebereinstimmung damit ergaben kryoskopische, in Wasser ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen scharf zur Formel $C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\vdots}}{N} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ stimmende Werthe.

---

als die Wernick-Wolffenstein'sche Publication über die Merling'schen Piperidinoxyde erschien.

Versuche über Oxydation des Anilins mit Wasserstoffperoxyd habe ich schon vor anderthalb Jahren in Angriff genommen, ohne indess zur Fortsetzung derselben bis jetzt Zeit gefunden zu haben.

[1]) Diese Berichte 14, 1383.

Dimethylanilinoxyd vereinigt sich mit Säuren zu prächtig krystallisirenden, in wässriger Lösung sauer reagirenden und bitterschmeckenden Salzen vom Typus $(C_6H_5 . N<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}).A$, von welchen

$$\underset{OH}{}$$

im experimentellen Theil das Chlorhydrat, Pikrat, saure Ferrocyanid, Chloroplatinat und Chloraurat beschrieben sind.

Dass sich das Sauerstoffatom in Verbindung mit dem Stickstoffatom befindet, ergiebt sich aus seiner auffallend geringen Haftintensität; es kann — unter Rückbildung von Dimethylanilin — durch Zink bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien, durch Zinn und Chlorwasserstoff, durch Schwefeldioxyd[1]), durch Jodmethyl[1]), durch Schwefelwasserstoff, durch Schwefelammonium, ja sogar schon durch Silberoxyd[2]) entfernt werden. Auch beim Schmelzen der freien Base entsteht Dimethylanilin.

Der Typus der Aminoxyde ist durchaus nicht neu; er liegt seit langem in dem von Bewad aus Nitroäthan und Zinkäthyl dargestellten[3]) Triäthylaminoxyd, $O:N:(C_2H_5)_3$, und ferner in den von Merling[4]) entdeckten und von Wernick und Wolffenstein[5]) zuerst richtig gedeuteten Alkylpiperidinoxyden, $CH_2\langle CH_2 CH_2 \rangle N<\begin{smallmatrix}Alk\\O\end{smallmatrix}$, vor. Das Eigenartige der von uns beschriebenen Körperklasse liegt nur in dem Umstand, dass sich hier die dreiwerthige Atomgruppe $(NO)^{III}$ am Benzolkern befindet — eine Structureigenthümlichkeit, welche gewisse Umsetzungserscheinungen voraussehen lässt, die bei den bisherigen Aminoxyden, ihrem molekularen Gefüge entsprechend, nicht wohl eintreten können.

Zu derartigen Reactionen gehört z. B. die Wirkung der salpetrigen Säure, welche Dimethylanilinoxyd fast momentan in ein Gemenge von Ortho- und Para-Nitrodimethylanilin verwandelt[6]); wir nehmen an,

[1]) Diese Reactionen werden in der heutigen Abhandlung noch nicht besprochen, weil sie noch eingehender studirt werden sollen.

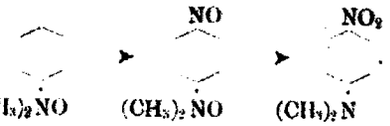
[2]) Durch letzteres allerdings nur spurenweis.

[3]) Diese Berichte 21, R. 479. Salze desselben Oxyds sind durch Methylirung von Hydroxylamin von Dunstan und Goulding (Journ. Chem. Soc. 69, 839) und nochmals von Hantzsch und Hilland (diese Berichte 31, 2058) erhalten worden.

[4]) Diese Berichte 25, 3123. [5]) Diese Berichte 31, 1553.

[6]) Diese Reaction ist in den experimentellen Theil nicht aufgenommen, weil andere, ausser den beiden Nitrodimethylanilinen dabei entstehende Producte noch untersucht werden müssen. In obigen Formeln figurirt nur die Paraverbindung, obwohl Orthonitrodimethylanilin in etwa gleicher Menge erzeugt wird.

dass letztere durch spontan erfolgende Isomerisation primär erzeugten Nitrosodimethylanilinoxyds entstehen:



Erwärmt man salzsaures Dimethylanilinoxyd mehrere Stunden lang mit (überschüssigem) Benzaldehyd auf dem Wasserbad, so entsteht — ohne dass es des Zusatzes eines Condensations- oder Oxydations-Mittels bedarf — Malachitgrün, welches nach bekannten Methoden abgeschieden wurde. Dasselbe scheint dabei von anderen Farbstoffen begleitet zu werden, was nicht Wunder nehmen kann, wenn man bedenkt, dass in einer Molekel Dimethylanilinoxyd viel mehr Sauerstoff zur Verfügung steht, als zur Bildung des Malachitgrüns erforderlich ist.

Uebrigens unterscheidet sich das Dimethylanilinoxyd vom Trimethylaminoxyd vor Allem durch den Mangel an Reductionsvermögen und durch die sehr viel geringere Neigung zur Abgabe des Sauerstoffatoms; während die Salze des Trimethylaminoxyds schon in der Kälte bei Zusatz von Alkalien den Geruch[1]) des Trimethylamins entwickeln, können alkalisch-wässrige Lösungen unseres Oxyds längere Zeit ohne merkbare Veränderung gekocht werden.

Zum Unterschied von den Merling-Wolffenstein'schen Alkylpiperidinoxyden scheidet das Oxyd des Dimethylanilins aus einer neutralen Jodkaliumlösung zunächst kein Jod ab; die Oxydation tritt erst (nach wenigen Minuten) auf Zusatz von Ferrosulfat ein; in dieser Beziehung — aber auch, soviel wir bis jetzt urtheilen können, nur in dieser — erinnert das Dimethylanilinoxyd an Wasserstoffperoxyd[2]).

Das Verhalten der Dialkylanilinbasen gegen Wasserstoffsuperoxyd spricht für die Zulässigkeit der am Eingange dieser Abhandlung ausgesprochenen Hypothese, der zu Folge als erstes Product der Anilinoxydation das Oxyd $C_6H_5.\underset{\underset{O}{\vdots}}{N}H_2$ zu betrachten ist.

Dimethylanilinoxyd, $C_6H_5.N\begin{matrix}CH_3\\-CH_3\\O\end{matrix}$.

Die Oxydation des Dimethylanilins zu dem in der Ueberschrift bezeichneten Oxyd vollzieht sich schon in der Kälte, wenn man die

[1]) Hantzsch und Hilland, diese Berichte 31, 2064.

[2]) Man könnte in gleichem Sinne allenfalls noch die durch Silberoxyd bewirkte Rückbildung von Dimethylanilin anführen, wenn dieselbe nicht in so ausserordentlich geringem Grade stattfände.

Base dem Drei- bis Vier-Fachen der theoretischen Menge Wasserstoffsuperoxyd überlässt; indess dauert die Reaction unter diesen Umständen[1]) so lange, dass sie bei Anwendung von 66 g Dimethylanilin erst nach Monaten beendet ist.

Ausserordentlich viel schneller läuft sie in der Wärme ab; 50 g Dimethylanilin werden durch 1410 ccm des käuflichen 3.2-procentigen Wasserstoffsuperoxyds bei 60—70° unter Anwendung eines Schultzeschen Intensivrührers innerhalb 12 Stunden so weitgehend oxydirt, dass nicht nur sämmtliches Oel, sondern auch der Geruch desselben verschwunden ist. Man dampft die von geringen anorganischen Beimengungen abfiltrirte Oxydationsflüssigkeit über freier Flamme auf die Hälfte ihres Volumens ein und fällt durch Zusatz von 95 g Pikrinsäure, gelöst in 1710 ccm kochendem Wasser, zunächst das Pikrat des Oxyds aus, welches in der Regel ohne Weiteres rein[2]) ist und durchschnittlich 90 pCt. der theoretischen Menge beträgt.

Berücksichtigt man den Umstand, dass das pikrinsaure Salz in Wasser nicht unlöslich ist und vor Allem, dass unsere Versuchsanordnung die Verflüchtigung von Dimethylanilindämpfen während des Oxydationsvorganges nicht verhinderte, so sieht man, dass derselbe so gut wie quantitativ im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5.N:(CH_3)_2 + O = C_6H_5.\underset{\ddot{O}}{N}:(CH_3)_2$$

verläuft.

Das aus dem Pikrat nach unten gegebener Vorschrift hergestellte, vollständig reine Chlorhydrat dient zur Darstellung der Base:

5 g des Salzes werden in 10 ccm Wasser gelöst und in einem Mörser mit 6 g frisch gefälltem Silberoxyd verrieben; die saure Reaction der Flüssigkeit gegenüber Lakmus verschwindet rasch und ist nach kurzer Digestion durch eine stark alkalische ersetzt; gleichzeitig wird der Geruch nach Dimethylanilin[3]) deutlich bemerkbar. Die vom Chlorsilber abgesaugte Lösung wird durch Ausäthern von geringen Mengen Dimethylanilin befreit und in einem mit englischer Schwefelsäure, Stangenkali und Phosphorpentoxyd beschickten Vacuumexsiccator der Verdunstung überlassen; das Dimethylanilinoxyd hinterbleibt als äusserst zähflüssiger, durch etwas Silberoxyd dunkel gefärbter Syrup. Man nimmt denselben in absolutem Alkohol auf, setzt so viel trocknen Aether hinzu, dass noch keine Fällung des Oxyds erfolgt, filtrirt vom Silberoxyd ab, entfernt das Lösungsmittel auf dem Wasserbad und

[1]) Ohne Anwendung eines Rührers.

[2]) Einmal schmolz das Pikrat 4—5 Grade zu hoch, wurde aber durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, welches nur sehr geringen Substanzverlust bringt, vollständig rein.

[3]) Welcher nicht auftritt, wenn man das Salz mit Aetzalkalien zerlegt.

bewahrt das rückständige Oel in dem oben bezeichneten Exsiccator mehrere Wochen bei Winterkälte auf, bis es völlig zu einem Krystallbrei erstarrt ist.

Man erhält das Dimethylanilinoxyd auf diese Weise in prachtvoll glasglänzenden, farblosen Prismen, welche sich spielend in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Chloroform, fast garnicht in Aether und Petroläther auflösen und ihrer stark hygroskopischen Eigenschaften wegen im Exsiccator oder in zugeschmolzenen Röhren aufzubewahren sind. Sie schmelzen bei 152—153°, nachdem sie bereits 6—7° früher begonnen haben, zu erweichen. Wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes verwandeln sie sich unter Gasentwickelung in Dimethylanilin, welches am Geruch und sonstigen Eigenschaften leicht zu erkennen ist; es wurde mit Dampf abgeblasen und in Form des Jodmethylats (Dissociationspunkt 228—229°) identificirt.

Von der alkalischen Reaction der wässrigen Lösung des Dimethylanilinoxyds war bereits in der Einleitung die Rede. Aus der Luft zieht es Kohlensäure nicht oder doch in nicht merkbarer Weise an. Reducirende Eigenschaften besitzt die Base nicht. Jodkaliumstärkelösung färbt sie erst nach Zusatz von Ferrosulfat; übrigens nicht rein blau, sondern bräunlich violet.

Die wässrige, etwas erwärmte Lösung trübt sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff sehr bald in Folge von Schwefelabscheidung und nimmt gleichzeitig den Geruch des Dimethylanilins an.

Die Base schmeckt intensiv bitter.

Zum Zweck der Analyse wurde die auf Thon vollständig trocken gesaugte Substanz in ein gewogenes Porzellanschiffchen übergeführt, in diesem bei gewöhnlicher Temperatur bis zur scharfen Gewichtsconstanz getrocknet und in einem dicht verschlossenen Gefäss gewogen; wegen der lebhaften Gasentwickelung, welche kurz oberhalb des Schmelzpunkts beginnt, muss die Verbrennung mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden.

I. 0.1797 g Sbst.: 0.4600 g CO_2, 0.1357 g H_2O.
II. 0.1518 g Sbst.: 0.3879 g CO_2 0.1136 g H_2O.
III. 0.1023 g Sbst.: 9.5 ccm N (16°, 729 mm).
IV. 0.1271 g Sbst.: 11.6 ccm N (17.5°, 732 mm).

$C_6H_5 . N(CH_3)_2 : O$.	Ber. C 70.07,	H 8.03,	N 10.22.
	Gef. » 69.86, 69.69,	» 8.39, 8.31,	» 10.43, 10.23.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen.

13 g Wasser. K = 18.9.

Subst. in g	Δ	M
0.2255	0.25°	130.7
0.5683	0.59°	138.6

$C_8H_{11}NO$. Ber. 137. Gef. 134.7.

Dimethylphenyloxyammoniumsalze.

Dimethylphenyloxyammoniumpikrat, $C_6H_5.N\begin{cases}(CH_3)_2\\OH\\O.C_6H_2(NO_2)_3\end{cases}$,

dessen Darstellung oben beschrieben ist, krystallisirt in intensiv atlasglänzenden, flachen, schwefelgelben Nadeln; aus langsam erkaltendem Alkohol erhält man meist compacte Prismen mit schwach violettem Oberflächenschimmer, welche über- und neben-einander gelagert sind und daher mit gerieftem Oberfläche erscheinen. Hrn. Prof. Grubenmann verdanken wir folgende Angaben über ein besonders schönes, aus Chloroform krystallisirtes Präparat:

»System: monosymmetrisch.

Taflig nach (010), welche mit + 33° schief auslöscht; dazu (110) (kko) (001) (011) (111) ($\bar{1}01$).«

Das Salz bräunt sich und sintert bei 135°; bei 137—138° schmilzt es zu einer schwarzgrünen Flüssigkeit, welche einige Grade höher unter lebhaftem Aufschäumen ihr Volum vervielfacht. Löslichkeit:

In kochendem Alkohol — leicht; in kaltem schwer.
In kochendem Wasser — ziemlich leicht; in kaltem sehr schwer.
In kochendem Benzol — ziemlich schwer; in kaltem sehr schwer.
In kochendem Chloroform — leicht; in kaltem schwierig.

I. 0.1584 g Sbst.: 0.2672 g CO_2, 0.056 g H_2O.
II. 0.1433 g Sbst.: 20.3 ccm N (18°, 725 mm).
III. 0.1193 g Sbst.: 16.8 ccm N (18°, 728.5 mm).

$C_{14}H_{14}N_4O_8$. Ber. C 45.9, H 3.82, N 15.3.
Gef. » 46.0, » 3.91, » 15.57, 15.56.

Dimethylphenyloxyammoniumchlorhydrat, $C_6H_5.N\begin{cases}(CH_3)_2\\OH\\Cl\end{cases}$,

kann direct durch Eindampfen der von geringen anorganischen Ausscheidungen abfiltrirten und mit Salzsäure übersäuerten Oxydationsflüssigkeit — erst auf dem Wasserbad, zuletzt im Kaliexsiccator — erhalten werden; meist zogen wir es vor, dasselbe aus dem reinen Pikrat herzustellen:

10 g wurden in fein gepulvertem Zustand mit dem Sechs- bis Sieben-Fachen der erforderlichen Menge concentrirter Salzsäure eine Viertelstunde erwärmt; nach dem Abkühlen wurde die Lösung von der reichlich ausgeschiedenen Pikrinsäure abgesaugt, von den letzten Resten durch mehrmaliges Ausäthern befreit, auf dem Wasserbad bis zur Abscheidung eines Salzhäutchens eingedampft und zuletzt bei Zimmertemperatur im Vacuum über Aetzkali und Schwefelsäure concentrirt. Oft krystallisirte das Chlorhydrat dann bei längerem Stehen in wasserhellen, glasglänzenden, zolllangen, salpeterähnlichen Säulen aus, in der Regel erschien es in weissen, seideglänzenden Nadeln.

Sollten die Krystalle grünlich gefärbt sein, so löse man sie in Chloroform, entferne geringe Mengen eines grünlichen Pulvers durch Filtration, koche mit Thierkohle auf und fälle mit Aether; ein dem Salz auch dann noch etwa anhaftender röthlicher Schein ist durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Aether unschwer zu entfernen.

Zur Reinigung empfiehlt es sich auch, das Chlorhydrat in warmem Aceton zu lösen und nach Hinzufügung von Benzol langsam abzukühlen; es krystallisirt dann in langen, weissen Nadeln.

Es schmilzt, nachdem es sich bereits einige Grade vorher geschwärzt hat, bei 124—125°, zerfliesst nach kurzem Verweilen an der Luft und ist nicht nur spielend in Wasser, sondern auch leicht in Alkohol und Chloroform löslich, röthet Lakmus und besitzt einen intensiv bitteren und zugleich säuerlichen Geschmack. Wie aus der Bereitungsart hervorgeht, kann seine wässrige Lösung ohne Zersetzungsgefahr gekocht werden.

I. 0.1787 g Sbst.: 0.3609 g CO_2, 0.1162 g H_2O.
II. 0.3013 g Sbst.: 0.2505 g AgCl.

$C_8H_{19}NOCl$. Ber. C 55.33, H 6.92, Cl 20.46.
Gef. » 55.09, » 7.24, » 20.56.

In der wässrigen Lösung des Chlorhydrats erzeugt:

Phosphorwolframsäure: eine reichliche, auch beim Erhitzen nur wenig lösliche, flockige Fällung.

Jod-Jodkalium: eine schwarze, ölige Ausscheidung.

Jodwismuth-Jodkalium: einen scharlachrothen, öligen Niederschlag.

Sublimat: eine anfangs wieder verschwindende, bei weiterem Zusatz des Reagens bleibende, sehr schwache Emulsion, welche sich in der genügenden Wassermenge klar löst.

Dimethylphenyloxyammoniumchloroplatinat, $\left[C_6H_5 . N\begin{matrix}(CH_3)_2\\OH\end{matrix}\right]_2 PtCl_6$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung seiner Componenten nach einigem Stehen in hell orangerothen, meist lamellenartig über einander geschichteten, glänzenden Tafeln ab, welche sich in heissem Wasser sehr leicht auflösen, um beim Erkalten zum weitaus grössten Theil wieder auszukrystallisiren. Bei sehr langsamer Ausscheidung erhielten wir das Salz einige Male in Form compacter, wasserheller, langer Säulen von orangerother Farbe, welche — nach gütiger Mittheilung von Hrn. Professor Grubenmann — dem rhombischen System angehören und die Flächen (110) (101) (111) (001) und ?(010) aufweisen. Das im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Präparat lieferte folgende Analysenzahlen:

0.1706 g Sbst.: 0.0490 g Pt.

$C_{16}H_{34}N_2O_2PtCl_6$. Ber. Pt 28.49. Gef. Pt 28.72.

Das Salz scheint Krystallwasser zu enthalten, denn es schmilzt unmittelbar, nachdem es auf Thon getrocknet ist, bei etwa[1]) 95°, nach eintägigem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure aber bei etwa 136—137°. Beide Angaben machen keinen Anspruch auf Genauigkeit, da das Zusammenschmelzen erst nach allmählichem Erweichen eintritt und an der schon vorher sehr dunkel gewordenen Substanz nicht ganz scharf erkennbar ist. Bei ca. 146° zersetzt sich die im Vacuum getrocknete Substanz unter lebhaftem Aufschäumen.

Dimethylphenyloxyammoniumchloraurat, $\left[C_6H_5 . N<^{(CH_3)_2}_{OH}\right] AuCl_4$, fällt beim Vermischen wässriger Lösungen von salzsaurem Dimethylanilinoxyd und Goldchlorid als Oel aus, welches beim Umrühren mit dem Glasstab zu kleinen, glänzenden, gelben Krystallen erstarrt; die sich später noch in der Mutterlauge ausscheidenden Partien krystallisiren direct in langen, glasglänzenden Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Chloroform und Aceton, kaum in Benzol und Petroläther. Aether verwandelt die prächtigen Krystalle, ohne sie zu lösen, augenblicklich in ein Oel. Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Präparats:

I. 0.2078 g Sbst.: 0.1541 g CO_2, 0.0526 g H_2O.
II. 0.1834 g Sbst.: 0.0764 g Au.

$C_8H_{12}NOCl_4Au$. Ber. C 20.12, H 2.52, Au 41.32.
Gef. » 20.27, » 2.82, » 41.65.

Saures Dimethylphenyloxyammoniumferrocyanid, $\left[C_6H_5 . N<^{(CH_3)_2}_{OH}\right]_2 H_2\} FeCy_6$, scheidet sich aus einer mit Salzsäure versetzten Lösung des Chlorhydrats (0.5 g) auf Zusatz von Ferrocyankalium als glänzend krystallinischer, weisser Niederschlag ab (0.7 g), welcher in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich ist. In ein auf 115° vorgeheiztes Bad getaucht, verpufft es bei 144.5°, nachdem es bereits 10° darunter begonnen hat, sich dunkel zu färben.

I. 0.1227 g Sbst.: 0.2417 g CO_2, 0.0655 g H_2O.
II. 0.1936 g Sbst.: 0.0321 g Fe_2O_3.

$C_{22}H_{26}N_8O_2Fe$. Ber. C 53.87, H 5.35, Fe 11.43.
Gef. » 53.61, » 5.93, » 11.60.

Die

Reduction des Dimethylanilinoxyds zu Dimethylanilin

kann mit den verschiedensten Mitteln bewirkt werden; sie erfolgt quantitativ, wenn man 3 g Dimethylphenyloxyammoniumchlorid, gelöst in 20 g Wasser und 8 g concentrirter Salzsäure, allmählich unter

[1]) Nach mehrtägigem Liegen auf Thon an der Luft bei etwa 100°.

Wasserkühlung mit überschüssigen Zinngranalien versetzt. Gasentwickelung tritt erst gegen Schluss der Operation ein. Nach zweistündiger Einwirkung wurde das ungelöste Metall entfernt und das Reductionsproduct in bekannter Weise abgeschieden. Man erhielt 2.07 g Dimethylanilin statt der berechneten 2.09 g. Dass dasselbe rein war, bewies die Behandlung desselben mit Jodmethyl (4 g), welches das Oel im Verlauf zweitägiger Berührung in einen harten Krystallkuchen verwandelte, der gepulvert und mit etwas Aether abgespült 4.45 g wog und reines Dimethylphenylammoniumjodid repräsentirte, denn er zeigte ohne Weiteres den Dissociationspunkt 228—229°.

Gleichartig verläuft die Reduction des Dimethylanilinoxyds, wenn man sie durch Zinkstaub und Salzsäure in der Kälte herbeiführt. Erwärmt man die wässrige Lösung der Base mit Schwefelammonium, so trübt sie sich plötzlich; es scheidet sich Schwefel und Dimethylanilin ab, welches mit Wasserdampf abgeblasen und leicht identificirt werden kann.

Diäthylanilinoxyd[1]), $C_6H_5 . N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ O \end{cases}$,

entsteht bei langandauernder Einwirkung von Wasserstoffsuperoxydlösung (3.2 proc.) auf Diäthylanilin. 50 g Base erforderten bis zu vollendeter Auflösung eine 25-tägige Einwirkung von 1200 ccm der Oxydationsflüssigkeit, obwohl das Rührwerk täglich im Durchschnitt 10 Stunden bei 60° in Thätigkeit war. Die nach dieser Zeit von etwa 4—5 g eines halböligen Harzes durch ein Nassfilter befreite Lösung gab an Aether noch 7 g Oel ab, welches fast ausschliesslich aus unangegriffenem Diäthylanilin bestand, sie wurde darauf zum Sieden erhitzt und mit einer kochenden Solution von 70 g Pikrinsäure in 1200 ccm Wasser versetzt. Das nach zwölfstündigem Stehen abgesaugte Pikrat — im Gewicht von 58 g — schmolz, in ein 130° heisses Bad getaucht, bei 154° (in einem anderen Fall bei 164—165°), nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Alkohol constant bei 156.5—157°. Dieser Schmelzpunkt änderte sich auch nicht beim Umlösen aus Benzol oder Wasser; einige Grade vor dem Schmelzen tritt Sinterung ein.

Aus langsam erkaltendem Alkohol krystallisirt das Diäthylphenyloxyammoniumpikrat in grünstichig dunkelgelben, compacten,

[1]) Dieses und die nachfolgend beschriebenen Oxyde (resp. Salze) sind bisher nur ganz oberflächlich untersucht worden. Wir haben uns darauf beschränkt, die Pikrate rein darzustellen, zu analysiren und ihre Reducirbarkeit zu den entsprechenden Dialkylanilinoxyden zu constatiren.

violet schimmernden Prismen, welche wie Kochsalz treppenartig aufgeschichtete Aggregate bilden. Löslichkeit:

In kochendem Alkohol — ziemlich leicht; in kaltem schwer.
In kochendem Wasser — ziemlich schwer; in kaltem äusserst wenig.
In kochendem Benzol — sehr schwer; in kaltem fast garnicht.
In kochendem Chloroform — sehr leicht; in kaltem leicht.

I. 0.1659 g Sbst.: 0.2952 g CO_2, 0.0722 g H_2O.
II. 0.1308 g Sbst.: 0.2337 g CO_2, 0.0555 g H_2O.
III. 0.1056 g Sbst.: 13.5 ccm, N 728.5 mm, 16°.

$C_{16}H_{18}N_4O_8$. Ber. C 48.73, H 4.57, N 14.22.
Gef. » 48.71, 48.72, » 4.83, 4.71, » 14.22.

Ein Theil des Diäthylanilinoxyds wird durch das Wasserstoffsuperoxyd unter Sprengung des Benzolrings zerstört; im Filtrat des pikrinsauren Salzes findet sich Ameisensäure, an sämmtlichen charakteristischen Reactionen scharf identificirbar, ferner noch andere, ölige Säuren, unter ihnen eine von brenztraubensäureartigem Geruch, endlich amidophenolartige (in Mineralsäuren und Aetzalkalien lösliche) Substanzen. Auch Ammoniak und Diäthylamin liessen sich — letzteres in nicht unbeträchtlicher Menge — isoliren. Beide Basen wurden durch einen Luftstrom in verdünnte Salzsäure hinübergetrieben, in Form der Chlorhydrate durch mehrmalige Behandlung mit absolutem Alkohol, zum Schluss noch mittels Chloroform getrennt. Das Diäthylaminsalz schmolz — genau mit einem Typ übereinstimmend — bei 224°, nachdem es gegen 214° zu erweichen begonnen hatte. (Litteraturangabe: 215—217°.)

0.3150 g Sbst.: 0.4071 g AgCl.

$(C_2H_5)_2 . NH_2Cl$. Ber. HCl 33.33. Gef. HCl 32.70.

Das in prachtvollen orangerothen Säulen erhaltene Chloroplatinat zeigte (ebenso wie ein Vergleichspräparat) den am Aufschäumen scharf erkennbaren Zersetzungspunkt von 227.5°.

0.1174 g Sbst.: 0.0402 g Pt.

$(NH_2 : C_4H_{10})_2PtCl_6$. Ber. Pt 35.05. Gef. Pt 34.24.

Dimethyl-*p*-toluidinoxyd, $\overset{(1)}{CH_3} . C_6H_4 . \overset{(4)}{N}\begin{matrix}-CH_3\\-O\end{matrix}$.

100 g Dimethyl-*p*-toluidin wurden mit 2515 g 3.2-procentigem, käuflichem Wasserstoffsuperoxyd auf 60—70° erwärmt; nach 30—36-stündigem Rühren war sämmtliches Oel verschwunden. Da die Oxydation in einem offenen Stutzen vorgenommen wurde, ergab sich ein erheblicher Verlust: die filtrirte Lösung betrug nur noch 1845 ccm. Sie wurde so lange mit einer kochenden Pikrinsäurelösung versetzt, bis keine Zunahme der Ausscheidung mehr bemerkbar war. Das Pikrat war in rohem Zustand nahezu, einmal aus siedendem Alkohol krystallisirt vollständig, rein.

Dimethyl-*p*-Tolyloxyammoniumpikrat,

$$CH_3 . C_6H_4 . N\begin{matrix}(CH_3)_2\\ -OH\\ O . C_6H_2(NO_2)_3\end{matrix},$$

ist dem entsprechenden Salz des Dimethylanilinoxyds in Krystallform und Farbe so ähnlich, dass eine besondere Beschreibung unnöthig ist. Es schmilzt bei 106—107°; in Wasser suspendirt, schon unter 100°.

Löslichkeit:

In kochendem Wasser mässig leicht: in kaltem äusserst schwer.
In kochendem Alkohol leicht: in kaltem schwer.
In kochendem Benzol leicht; in kaltem recht schwer.

I. 0.1607 g Sbst.: 0.2781 g CO_2, 0.0643 g H_2O.
II. 0.1037 g Sbst.: 14.0 ccm N (734 mm, 18°).
III. 0.1638 g Sbst.: 21.6 ccm N (731.5 mm, 16°).

$C_{15}H_{16}N_4O_8$. Ber. C 47.36, H 4.21, N 14.73.
Gef. » 47.19, » 4.44, » 15.02, 14.78.

Dimethyl-*o*-toluidinoxyd, $\overset{1}{CH_3} . C_6H_4 . \overset{2}{N}\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ O\end{matrix}$.

100 g Dimethylorthotoluidin wurden mit 2850 ccm 3.2-procentigen Wasserstoffsuperoxyds bei 60—70° mittels Rührwerk bis zur Lösung der Base durch einander gewirbelt, wozu etwa 300 Stunden erforderlich waren. Die von braunen, organischen Flocken und etwas zähflüssigem Oel abfiltrirte Flüssigkeit wurde, nachdem sie über freiem Feuer auf etwas weniger, als die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingedampft war, mit einer siedenden, wässrigen Lösung von Pikrinsäure versetzt, wodurch ein öliges, beim Erkalten zu einem dunkelgelben Krystallkuchen erstarrendes Pikrat in auffallend geringer[1]) Menge gefällt wurde; nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol war dasselbe rein.

Dimethyl-*o*-tolyloxyammoniumpikrat,

$$CH_3 . C_6H_4 . N\begin{matrix}(CH_3)_2\\ -OH\\ O . C_6H_2(NO_2)_3\end{matrix},$$

stellt zolllange, grünstichig goldgelbe, seideglänzende, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmp. 145.5—146.5° (Schmelzfluss: schwarzgrün) dar von folgenden Löslichkeitsverhältnissen:

In kochendem Wasser mässig leicht; in kaltem äusserst schwer.
In kochendem Alkohol sehr leicht; in kaltem schwer.

[1]) Im Filtrat befindet sich eine Reihe anderer Substanzen, welche noch in Untersuchung befindlich sind.

In kochendem Benzol ziemlich schwer; in kaltem sehr schwer.
In kochendem Chloroform mässig; in kaltem ziemlich schwer.

I. 0.2042 g Sbst.: 0.3522 g CO_2, 0.0795 g H_2O.
II. 0.2053 g Sbst.: 0.3555 g CO_2, 0.0805 g H_2O.

$C_{15}H_{18}N_4O_3$. Ber. C 47.36, H 4.21.
Gef. » 47.04, 47.23, » 4.33, 4.36.

Die Untersuchung über die Oxydation alkylirter Anilinbasen wird fortgesetzt; Monomethylanilin ist bereits in Angriff genommen.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

54. Heinrich Goldschmidt und Emil Bürkle: Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe.

[III. Mittheilung[1].]

(Eingegangen am 7. Februar.)

Die Entstehung der Amidoazofarbstoffe aus den Salzen der tertiären Amine und Diazobenzolsulfosäure ist bereits von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit A. Merz und F. Buss eingehend studirt worden. Hierbei hatte sich ergeben, dass die Diazobenzolsulfosäure als solche mit dem Theil des tertiären Amins in Reaction tritt, der durch Hydrolyse aus dem Salz in Freiheit gesetzt ist. Für den Fall, dass eine starke Säure zur Lösung der Base angewandt wurde, ergaben sich für die Geschwindigkeitsconstanten die folgenden Gleichungen:

$$K = \frac{1}{t}\left\{\frac{a+b}{a} \cdot \frac{x}{a-x} - 2.3 \log \frac{a}{a-x}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

$$K = \frac{1}{t}\,\frac{2.3}{a-c}\left\{(b+c)\log \frac{c}{c-x} - (b+a)\log \frac{a}{a-x}\right\}. \quad (2).$$

Gleichung (1) gilt für den Fall, dass äquivalente Mengen Diazobenzolsulfosäure und Base zur Anwendung kommen, Gleichung (2) hingegen für nicht äquivalente Mengen. a bedeutet die Concentration des angewandten Salzes der Base, resp. der äquivalenten Menge Diazosäure, b die Concentration der überschüssigen starken Säure, c die Concentration der Diazobenzolsulfosäure für den Fall, dass diese dem Amin nicht äquivalent war.

Ist das tertiäre Amin in einer schwachen Säure gelöst, so ergiebt sich für äquivalente Mengen Amin und Diazobenzolsulfosäure die Gleichung:

$$K = \frac{1}{t}\left\{\frac{a+b}{2a^2} \cdot \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2} - \frac{a(a-x)}{x}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

[1]) Die früheren Mittheilungen befinden sich diese Berichte 30, 670 u. 2075.

Wie in der zweiten Mittheilung dargelegt ist, ist K_s die Constante bei Anwendung starker Säure, die von nun ab kurzweg K_{HCl} genannt werden soll, gleich dem Product der wirklichen Geschwindigkeitsconstante k, die für die Reaction der freien Base mit gelöster Diazosäure gültig ist, mit $\varkappa$, der Constante der Hydrolyse des salzsauren Salzes. Also

$$K_{HCl} = k \cdot \varkappa.$$

Wendet man schwache Säuren an, so ist die Constante K_s durch den Ausdruck gegeben:

$$K_s = \frac{k \cdot \varkappa}{K'} = \frac{K_{HCl}}{K'},$$

K' bedeutet die Affinitätsgrösse der schwachen Säure.

Wir haben zunächst diese Beziehungen an einer grösseren Reihe von Beispielen noch eingehender, als es bisher geschehen war, geprüft. Ferner haben wir untersucht, wie der Reactionsverlauf ist, wenn man an Stelle von Diazobenzolsulfosäure ein Diazoniumsalz anwendet. Endlich haben wir die Farbstoffbildung in einem heterogenen System geprüft, indem wir mit ungelöster Diazobenzolsulfosäure als Bodenkörper arbeiteten.

1. Beziehungen zwischen der Bildungsgeschwindigkeit der Farbstoffe und der Stärke der angewandten Säuren.

Die oben angeführte Beziehung

$$K_{HCl} = k\varkappa$$

lässt voraussehen, dass die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung dieselbe sein muss, wenn man an Stelle von Salzsäure irgend eine andere Säure von gleicher Stärke zur Lösung der tertiären Base verwendet, denn die hydrolytische Constante $\varkappa$ ist nur von dem Dissociationsgrad der Säure, nicht aber sonst von deren Zusammensetzung abhängig. Wir haben zunächst Versuche mit Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und Benzolsulfosäure angestellt.

Dimethylanilin und Bromwasserstoffsäure.

Tabelle 1.

$a = 0.04 \quad b = 0 \quad c = a \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a − x	K
15	10.41	0.0274	0.0055
40	8.48	0.0223	0.0053
75	6.84	0.0179	0.0057
110	6.05	0.0159	0.0054
250	4.37	0.0115	0.0051
400	3.32	0.0087	0.0051
		Mittel:	0.0054

Dimethylanilin und Salpetersäure.

Tabelle 2.

a = 0.04 b = 0.022 c = a ϑ = 20°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a − x	K
15	13.66	0.0358	0.0046
40	11.46	0.0331	0.0056
85	9.58	0.0251	0.0058
230	6.40	0.0168	0.0055
370	5.01	0.0131	0.0055
460	4.30	0.0113	0.0058
		Mittel:	0.0054

Dimethylanilin und Benzolsulfosäure.

Tabelle 3.

a = 0.04 b = 0 c = a ϑ = 20°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a − x	K
10	9.97	0.0262	(0.0104)
30	8.73	0.0223	0.0063
60	7.54	0.0198	0.0063
90	5.92	0.0155	0.0064
120	5.58	0.0147	0.0060
160	4.77	0.0125	0.0064
		Mittel:	0.0063

Die Geschwindigkeitsconstanten für die Lösungen mit Bromwasserstoff und Salpetersäure sind also mit der unter den gleichen Umständen mit Salzsäure beobachteten (0.0053) identisch, die für Benzolsulfosäure beobachtete liegt nicht weit entfernt davon. Wir haben auch eine Versuchsreihe mit Schwefelsäure ausgeführt. Wenn auch dem Werth $K_{(H_2SO_4)}$ nicht ganz dieselbe Bedeutung zukommt, wie den entsprechenden bei Anwendung einbasischer Säuren, weil die Dissociationsverhältnisse hier anders liegen, so ergiebt der Versuch doch, dass die Schwefelsäure als schwächere Säure einen schnelleren Verlauf der Farbstoffbildung gestattet.

Dimethylanilin und Schwefelsäure.

Tabelle 4.

a = 0.04 b = 0 c = a ϑ = 20°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a − x	K
10	9.35	0.0241	(0.0141)
30	7.50	0.0197	0.0107
60	6.00	0.0158	0.0101
90	5.09	0.0134	0.0097
120	4.53	0.0120	0.0096
180	3.97	0.0104	0.0111
		Mittel:	0.0102

Ueber die Beziehung zwischen der Geschwindigkeitsconstante der Farbstoffbildung und der Affinitätsconstante schwacher Säuren (K') sind schon von H. Goldschmidt und F. Buss l. c. Versuche angestellt worden. Beim Arbeiten mit Monochloressigsäure und Essigsäure ergab sich eine befriedigende Uebereinstimmung mit der oben erwähnten Formel

$$K_s = \frac{K_{HCl}}{K'}.$$

Wir haben weitere Versuche angestellt, bei denen Ameisensäure, Propionsäure, Lävulinsäure und Milchsäure zur Anwendung kamen. Die Berechnung der Versuche erfolgte nach Gleichung (3). Bei allen diesen Versuchen kam ein grosser Ueberschuss der Säuren zur Anwendung, denn nur unter dieser Bedingung ist die Gleichung richtig.

Dimethylanilin und Ameisensäure.

Tabelle 5.

$a = 0.04 \quad b = 0.2 = 5a \quad c = a \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.15	0.0240	23.4
15	5.69	0.0149	28.0
45	3.59	0.0094	26.6
90	2.71	0.0071	24.3
110	2.27	0.0059	29.3
130	2.20	0.0058	25.9
		Mittel:	26.1

Tabelle 6.

$a = 0.04 \quad b = 0.28 = 7a \quad c = a \quad \vartheta = 20^0.$

t nuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.43	0.0248	28.9
15	7.13	0.0187	21.9
40	4.77	0.0126	21.3
70	3.53	0.0094	23.5
100	2.77	0.0072	28.5
125	2.48	0.0065	28.2
		Mittel:	25,4

Die folgenden Versuche wurden mit dem langsamer reagirenden Diäthylanilin angestellt.

Diäthylanilin und Ameisensäure.

Tabelle 7.

$a = 0.04$ $b = 0.12 = 3a$ $c = a$ $\vartheta = 20^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	12.86	0.0338	3.1
15	9.19	0.0241	4.1
35	6.91	0.0181	4.6
70	5.82	0.0153	3.6
120	4.60	0.0121	3.6
190	3.48	0.0091	4.4
		Mittel:	3.9

Tabelle 8.

$a = 0.04$ $b = 0.2 = 5a$ $c = a$ $\vartheta = 20^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
10	12.33	0.0324	3.3
30	8.97	0.0235	4.2
55	7.33	0.0193	4.0
85	6.19	0.0163	4.0
125	5.46	0.0144	3.7
180	4.52	0.0119	3.9
		Mittel:	3.9

Tabelle 9.

$a = 0.04$ $b = 0.12 = 3a$ $c = a$ $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	10.76	0.0283	7.9
15	7.71	0.0203	7.9
30	6.37	0.0167	6.7
55	5.18	0.0135	6.2
90	3.84	0.0100	7.5
140	3.05	0.0080	7.9
		Mittel:	7.3

Tabelle 10.

$a = 0.04$ $b = 0.2 = 5a$ $c = a$ $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
10	10.44	0.0274	7.3
25	8.06	0.0212	6.9
50	6.44	0.0169	6.1
85	5.03	0.0132	6.8
120	4.25	0.0112	6.8
160	3.70	0.0097	6.5
		Mittel:	6.7

Die Constante der Farbstoffbildung aus Dimethylanilin ist bei 20° 25.8 im Mittel. Die Affinitätsconstante für Ameisensäure ist 0.000214. Dieser bei 25° bestimmte Werth kann auch ohne merklichen Fehler für 20° angenommen werden. K_{HCl} ist zu 0.0053 gefunden. $K_s = \frac{K_{HCl}}{K'} = 25$. Für Diäthylanilin wurde bei 20° 3.9, bei 27° 7.0 gefunden. K_{HCl} ist für diese Temperaturen 0.00095, resp. 0.00145. Daraus berechnet sich K_s zu 4.4, resp. 6.8.

Diäthylanilin und Propionsäure.

Tabelle 11.

$a = 0.04$ $b = 0.56 = 14a$ $c = a$ $\vartheta = 20°$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.79	0.0257	50.3
15	6.48	0.0170	47.5
30	4.77	0.0125	55.8
50	3.75	0.0099	56.2
75	3.03	0.0080	58.5
100	2.70	0.0071	56.3
		Mittel:	54.1

Tabelle 12.

$a = 0.04$ $b = 0.76 = 19a$ $c = a$ $\vartheta = 20°$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.75	0.0256	67.2
15	7.18	0.0189	56.2
30	5.51	0.0145	53.7
50	4.11	0.0108	62.2
90	3.33	0.0087	54.9
120	2.92	0.0077	53.3
		Mittel:	57.9

Tabelle 13.

$a = 0.04$ $b = 96 = 24a$ $c = a$ $\vartheta = 20°$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	10.0	0.0263	79.3
15	7.07	0.0186	74.9
35	4.90	0.0129	75.3
60	4.14	0.0109	73.5
100	3.25	0.0085	64.0
125	2.9	0.0076	65.6
		Mittel:	70.3

Tabelle 14.

$a = 0.04$ $b = 0.8 = 20a$ $c = a$ $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	8.51	0.0223	112.6
15	5.90	0.0155	96.5
30	4.28	0.0122	100.7
60	2.96	0.0078	109.8
100	2.45	0.0066	98.8
180	2.11	0.0055	102.0
		Mittel:	103.4

Tabelle 15.

$a = 0.04$ $b = 0.96 = 24a$ $c = a$ $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.23	0.0242	105.0
10	6.48	0.0170	(138.3)
20	5.07	0.0133	123.1
40	3.88	0.0102	110.4
70	2.88	0.0076	118.6
140	2.10	0.0055	113.1
		Mittel:	114.0

Bei 20° ist das Mittel der K-Werthe 61, mit Hülfe der Affinitätsconstante 0.0000134 berechnet sich der Werth 70.9. Bei 25° ist das Mittel 108.7, der berechnete Werth ist 108.2.

Diäthylanilin und Lävulinsäure.

Tabelle 16.

$a = 0.04$ $b = 0.2 = 5a$ $c = a$ $\vartheta = 20^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	7.59	0.0200	40.8
10	6.03	0.0158	36.7
20	4.77	0.0124	34.6
30	3.89	0.0102	32.6
40	3.14	0.0083	34.7
		Mittel:	35.7

Tabelle 17.

a = 0.04 b = 0.36 = 9a c = a ϑ = 20°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.25	0.0243	40.3
15	6.0	0.0156	43.8
30	4.4	0.0116	43.3
50	3.75	0.0098	37.6
75	3.07	0.0080	38.6
		Mittel:	40.9

Tabelle 18.

a = 0.04 b = 0.44 = 11a c = a ϑ = 25°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	7.96	0.0209	75.4
15	5.20	0.0137	72.0
25	4.08	0.0107	74.7
45	3.70	0.0097	73.5
60	2.76	0.0073	71.8
85	2.57	0.0064	67.0
		Mittel:	72.4

Tabelle 19.

a = 0.04 b = 0.6 = 15a c = a ϑ = 25°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	7.92	0.0208	(103.0)
15	5.71	0.0150	78.7
30	4.08	0.0107	81.6
45	3.78	0.0099	75.9
65	2.98	0.0078	76.2
90	2.52	0.0066	78.0
		Mittel:	78.1

Die Affinitätsconstante der Lävulinsäure ist nach Ostwald[1]) 0.0000255. K_s bei 20° berechnet sich zu 37.3, während bei dieser Temperatur im Durchschnitt 38.3 gefunden wurde. Bei 25° wurde 75.3 im Mittel gefunden, während der berechnete Werth 57 ist.

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. 3, 193.

Diäthylanilin und Milchsäure.

Zur Anwendung kam käufliche Milchsäure, die aus verschiedenen Fabriken bezogen wurde. Das Präparat enthielt stets über 70 pCt. Säure. Durch fractionirte Krystallisation des Zinksalzes wurde nachgewiesen, dass fremde Säuren in irgendwie nennenswerther Menge nicht vorhanden waren.

Tabelle 20.

a = 0.04 b = 0.12 = 3a c = a ϑ = 20°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
10	11.65	0.0306	2.8
25	8.90	0.0234	3.1
45	6.90	0.0179	3.3
80	6.02	0.0158	2.9
125	5.12	0.0135	2.7
180	4.45	0.0117	2.6
		Mittel:	2.9

Tabelle 21.

a = 0.04 b = 0.2 = 5 a c = a ϑ = 20°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
10	12.63	0.0332	3.2
30	9.49	0.0250	3.4
50	8.34	0.0220	3.1
70	7.44	0.0196	3.0
105	6.22	0.0163	3.2
150	5.58	0.0147	3.1
		Mittel:	3.2

Tabelle 22.

a = 0.04 b = 0.2 = 5 a c = a ϑ = 25°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	12.76	0.0335	5.2
15	10.45	0.0275	4.8
30	8.18	0.0215	5.3
50	7.31	0.0192	4.5
75	6.28	0.0165	4.4
105	5.16	0.0135	5.2
		Mittel:	4.9

Tabelle 23.

$a = 0.04$ $b = 0.28 = 7a$ $c = a$ $\vartheta = 25^0$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	13.39	0.0352	5.1
15	11.55	0.0304	4.4
30	9.70	0.0243	5.2
60	7.17	0.0188	5.4
95	6.28	0.0165	4.8
140	5.11	0.0134	5.3
		Mittel:	5.0

Ostwald (l. c.) giebt die Affinitätsconstante der Milchsäure zu 0.000138 an. Berechnet man mit diesem Werth die Geschwindigkeitsconstanten, so findet man für 20° 6.9, für 25° 10.5. Dies stimmt mit den gefundenen Werthen 3.1 resp. 5.0 durchaus nicht überein. Auf Veranlassung des Einen von uns hat darum Hr. W. Bernays im hiesigen Laboratorium Leitfähigkeitsbestimmungen der käuflichen Milchsäure vorgenommen. Die von ihm erhaltenen Zahlen seien hier mitgetheilt.

$\mu_\infty = 358$.

v	μ	100 m	100 K'
7.65	18.2	5.09	0.0356
15.30	24.1	6.74	0.0318
30.61	33.4	9.33	0.0314
61.22	45.9	12.83	0.0308
122.43	62.3	17.42	0.0301
244.86	85.4	23.85	0.0305
489.73	120.6	33.68	0.0349
979.46	164.4	45.92	0.0398

Diese Zahlen zeigen, dass das zur Verwendung gelangte Handelsproduct noch nicht völlig rein ist. Als Hauptbestandtheil wird aber eine Säure von der Affinitätsconstante 0.00031 anzunehmen sein. Berechnet man mit dieser Zahl die Geschwindigkeitsconstanten, so findet man 3.1 resp. 4.7 gegen 3.1 und 5.0 nach den Tabellen.

In der folgenden Zusammenstellung finden sich die von uns, sowie die von Goldschmidt und Buss bestimmten Geschwindigkeitsconstanten neben den aus den Affinitätsconstanten berechneten.

Säure	Base	ϑ	K_{HCl}	100 K'	$\frac{K_{HCl}}{K'}$	Ka gef.
Monochloressigsäure	Diäthylanilin	25°	0.00145	0.155	0.94	1.15
Essigsäure . . .	»	25°	0.00145	0.0018	80.6	77.7
» . . .	»	20°	0.00095	0.0018	52.8	49.2
Ameisensäure . .	Dimethylanilin	20°	0.00053	0.0214	25.0	25.8
» . .	Diäthylanilin	20°	0.00095	0.0214	4.4	3.9
» . .	»	25°	0.00145	0.0214	6.8	7.0
Propionsäure . .	»	20°	0.00095	0.00134	70.9	61.0
» . .	»	25°	0.00145	0.00134	108.2	108.7
Lävulinsäure . .	»	20°	0.00085	0.00255	37.3	38.3
» . .	»	25°	0.00145	0.00255	57.0	75.3
Milchsäure . . .	»	20°	0.00095	0.0310	3.1	3.1
» . . .	»	25°	0.00145	0.0310	4.7	5.0

Damit dürfte die Richtigkeit der über die Farbstoffbildung aufgestellten Ansichten zur Genüge bewiesen sein.

2. Die Farbstoffbildung aus Salzen tertiärer Amine und Diazoniumsalzen.

In allen bisher untersuchten Fällen der Farbstoffbildung war der angewandte Diazokörper die Diazobenzolsulfosäure. Wir wollen nun den Fall nehmen, dass ein Diazoniumsalz, z. B. Diazobenzolchlorid, zur Reaction kommt. Wir machen die nächstliegende Annahme, dass auch hier die Diazoverbindung ihrer ganzen Menge nach mit dem hydrolytisch gespaltenen Antheil des Salzes der tertiären Base reagire. Um die Concentration der in Freiheit gesetzten Base, ξ, zu finden, haben wir vorerst die Reactionsgleichung aufzustellen. Diese lautet:

$$C_6H_5 . N_2 . Cl + C_6H_5 . N{<}^{CH_3}_{CH_3} , HCl$$
$$= C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N{<}^{CH_3}_{CH_3} + 2HCl.$$

Der entstandene basische Farbstoff wird sich, da in verdünnter Lösung gearbeitet wird, zum allergrössten Theil als solcher abscheiden, man kann also ohne grossen Fehler annehmen, dass für jedes entstandene Molekül des Farbstoffs zwei Moleküle Säure in Freiheit gesetzt werden. Ist $\varkappa$ die hydrolytische Constante, a die Anfangsconcentration des salzsauren Dimethylanilins, b der Säureüberschuss und x die Menge des entstandenen Farbstoffs, so besteht die Beziehung

$$\varkappa = \frac{\xi(\xi + 2x + b)}{a - x - \xi}.$$

Vernachlässigt man wieder, wie bei den früheren Ableitungen, ξ gegen $2x + b$ und $a - x$, so erhält man

$$\varkappa = \frac{\xi(2x + b)}{a - x} \text{ und } \xi = \varkappa \frac{a - x}{2x + b}.$$

Ist die Anfangsconcentration des Diazobenzolchlorids auch a, so ist die Geschwindigkeit der Reaction gegeben durch

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x \frac{(a-x)^2}{2x+b} = K \frac{(a-x)^2}{2x+b}.$$

Daraus erhält man durch Integration

$$K = \frac{1}{t}\left\{\frac{(2a+b)}{a} \cdot \frac{x}{a-x} - 4.6 \log \cdot \frac{a}{a-x}\right\} \quad . \quad . \quad (3).$$

Hat man keinen Säureüberschuss genommen, so ist $b = 0$ und die Gleichung bekommt die Form:

$$K = \frac{2}{t}\left\{\frac{x}{a-x} - 2.3 \log \frac{a}{a-x}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a).$$

Diese Gleichungen unterscheiden sich von den für die Farbstoffbildung mit Diazobenzolsulfosäuren entwickelten nur unwesentlich. Alle Folgerungen, die sich aus letzteren ziehen liessen, müssen auch für die neuen Gleichungen gelten. Mit wachsendem Ueberschuss der Säure wird auch hier die Reaction verlangsamt werden. Ferner wird bei Abwesenheit überschüssiger Säure auch in diesem Fall die zur Umsetzung eines bestimmten Procentsatzes nöthige Zeit von der Concentration des Diazoniumsalzes und der Base unabhängig sein müssen. Treffen diese Bedingungen ein, so ist bewiesen, dass die bei der Ableitung der Gleichung gemachten Annahmen zutreffen.

Wendet man nichtäquivalente Mengen von Diazoniumsalz und Salz der Base an, so wird die Reactionsgleichung etwas verändert. Ist die Concentration des Diazoniumsalzes c, so erhält man für die Reactionsgeschwindigkeit die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(a-x)}{2x+b}(c-x).$$

Daraus erhält man durch Integration

$$K = \frac{2.3}{t(a-c)}\left\{(b+2c)\log \frac{c}{c-x} - (b+2a)\log \frac{a}{a-x}\right\} \quad (4).$$

Für den Fall, dass $b = 0$ ist, lautet die Gleichung

$$K = \frac{4.6}{t(a-c)}\left\{c \log \frac{c}{c-x} - a \log \frac{a}{a-x}\right\} \quad . \quad . \quad (4a).$$

Hier muss die bei der analogen Gleichung für Diazobenzolsulfosäure gezogene Schlussfolgerung zutreffen, dass die zur Umsetzung eines bestimmten Procentsatzes nothwendige Zeit nur von dem Verhältniss $\frac{c}{a}$, nicht aber von den absoluten Werthen von a und c abhängig ist.

Zur Prüfung dieser Verhältnisse haben wir nicht Diazobenzolchlorid, sondern *m*- und *p*-Nitrodiazobenzolnitrat angewandt. Diese

Körper sind leichter rein zu erhalten und zersetzen sich in trocknem Zustande nicht so schnell. Ferner sind die nitrirten Farbstoffe noch schwächere Basen, als das Benzolazodimethylanilin und Benzolazodiäthylanilin. Daher wird von der bei der Reaction entstehenden Säure nur äusserst wenig gebunden werden, und die bei der Ableitung der Gleichungen gemachten Voraussetzungen treffen fast vollständig zu. Endlich reagiren die Nitrodiazoniumsalze viel schneller als Diazoniumchlorid, man hat also weniger zu befürchten, dass in der Reactionsmischung Zersetzung eintritt. Die Bestimmungsmethode war dieselbe, wie bei den Versuchen mit Diazobenzolsulfosäure. Die Reaction wurde durch Eintragen der zu untersuchenden Probe in abgekühlte Schwefelsäure zum Stillstand gebracht, der Gehalt an noch unverändertem Diazokörper wurde durch Kochen und Auffangen des Diazostickstoffs gemessen. Auf dieselbe Weise (Messen des in der Wärme entwickelten Diazostickstoffs) wurden die bei den Versuchen angewandten Präparate der Diazonitrate auf ihre Reinheit geprüft.

a) *m*-Nitrodiazobenzolnitrat und salzsaures Diäthylanilin.

Tabelle 24.

$a = 0.04 \quad b = 0 \quad c = a \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.78	0.0300	0.021
15	7.89	0.0239	0.021
30	6.56	0.0200	0.021
50	5.58	0.0169	0.020
80	4.54	0.0137	0.021
120	3.51	0.0106	0.024
		Mittel:	0.021

Tabelle 25.

$a = 0.08 \quad b = 0 \quad c = a \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.61	0.0580	0.023
15	7.81	0.0473	0.022
30	6.39	0.0387	0.023
60	4.73	0.0286	0.026
100	3.80	0.0230	0.025
		Mittel:	0.024

Tabelle 26.

a = 0.04 b = 0.04 c = a ϑ = 20°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
10	10.94	0.0331	0.025
30	8.92	0.0270	0.022
60	7.17	0.0217	0.022
90	6.13	0.186	0.021
160	4.73	0.0143	0.021
270	3.45	0.0104	0.022
		Mittel:	0.022

Tabelle 27.

a = 0.05 b = 0 c = 0.04 ϑ = 20°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	8.92	0.0270	0.027
15	7.08	0.0214	0.023
30	5.55	0.0168	0.023
60	4.14	0.0125	0.022
90	3.07	0.0093	0.024
120	2.43	0.0074	0.025
		Mittel:	0.024

b) *m*-Nitrodiazobenzolnitrat und salzsaures Dimethylanilin.

Tabelle 28.

a = 0.04 b = 0 c = a ϑ = 20°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	6.32	0.0191	0.141
10	4.92	0.0149	0.140
20	3.59	0.0109	0.138
30	2.70	0.0082	0.144
50	1.81	0.0055	(0.173)
		Mittel:	0.141

Tabelle 29.

a = 0.05 b = 0.1 = 2a c = 0.04 ϑ = 20°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	10.01	0.0303	0.137
15	7.16	0.0217	0.126
40	4.18	0.0126	0.123
70	2.60	0.0079	0.124
100	1.68	0.0051	0.131
		Mittel:	0.128

c) *p*-Nitrodiazobenzolnitrat und salzsaures Diäthylanilin.

Tabelle 30.

a = 0.04 b = 0 c = a ϑ = 20°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.26	0.0280	(0.029)
15	7.80	0.0236	0.022
30	6.48	0.0196	0.022
60	5.09	0.0154	0.022
100	3.88	0.0117	0.024
150	3.03	0.0092	0.026
		Mittel:	0.023

Tabelle 31.

a = 0.04 b = 0.04 = a c = a ϑ = 20°.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
10	11.26	0.0341	0.020
30	9.45	0.0286	0.018
60	7.42	0.0225	0.021
100	6.04	0.0183	0.020
160	4.56	0.0138	0.022
270	3.52	0.0106	0.021
		Mittel:	0.020

Die Richtigkeit der Voraussetzungen, unter welchen die Gleichungen abgeleitet sind, wird durch die obigen Versuchsergebnisse erwiesen. Wo dieselben Componenten auf einander wirken, tritt trotz der verschiedenartigen Abänderungen in den Concentrationen und im Verhältniss der reagirenden Stoffe und des Säurezusatzes dieselbe Constante auf. Die Unabhängigkeit der Reactionsdauer von der angewandten Concentration a zeigt sich in den Tabellen 24 und 25 sehr deutlich. Während bei a = 0.04 in 30 Minuten 50 pCt. umgesetzt werden, findet bei a = 0.08 in 30 Minuten ein Umsatz von 52 pCt. statt, also nahezu derselbe Procentsatz trotz Verdoppelung der Concentration. Die verlangsamende Wirkung des Säureüberschusses zeigt Tabelle 26 im Vergleich mit Tabelle 24. Ein Säureüberschuss von 0.04 Grammmolekülen Salzsäure im Liter erhöht die Zeit der halben Umsetzung von 30 Minuten auf 73 Minuten, was mit der Rechnung übereinstimmt.

Der Ersatz des Diäthylanilins durch Dimethylanilin erhöht die mittlere Constante von 0.022 auf 0.134, also auf das 6.1-fache. Dies stimmt ungefähr mit dem Verhältniss der Constante bei den Versuchen mit Diazobenzolsulfosäure $\frac{0.0053}{0.0095} = 5.6$.

Auffällig ist es, dass *m*-Nitrodiazobenzolnitrat und *p*-Nitrodiazobenzolnitrat bei der Reaction mit Diäthylanilin nahezu dieselbe Constante ergeben.

3. Die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung in einem heterogenen System.

Die Bildung von Amidoazofarbstoffen aus tertiären Aminen und Diazobenzolsulfosäure bietet eine günstige Gelegenheit, um zu den wenigen, bisher bekannten Beispielen von Geschwindigkeitsmessungen der in heterogenen Systemen verlaufenden Reactionen ein neues, unter besonders geeigneten Verhältnissen verlaufendes hinzuzufügen. Bei der technischen Darstellung derartiger Farbstoffe wird die Diazobenzolsulfosäure ihrer geringen Löslichkeit wegen nicht gelöst, sondern in festem Zustand zu der Lösung der Base zugefügt. Die Reaction findet demnach im Anfang wenigstens im heterogenen System statt. Zum Studium der Reaction kann man folgendermaassen verfahren. Die Diazobenzolsulfosäure wird in grossem Ueberschuss mit der Lösung einer Säure zusammengebracht, und die Mischung wird so lange gerührt, bis die Flüssigkeit mit der Diazosäure gesättigt ist. Giebt man sodann eine abgewogene Menge der freien tertiären Base hinzu, so wird sich dieselbe sofort in der zugesetzten Säure lösen, und die Reaction wird sich zwischen dem Salz der Base, resp. zwischen dem hydrolytisch gespaltenen Antheil desselben, und der Diazosäure abzuspielen beginnen. Sorgt man durch anhaltendes Rühren dafür, dass die verbrauchte Diazobenzolsulfosäure vom Bodenkörper aus wieder ersetzt wird, so bleibt die Concentration der wirksamen Menge Diazobenzolsulfosäure constant, so lange noch etwas von diesem Körper ungelöst vorhanden ist, während die Concentration des Salzes des Amins immerwährend abnimmt.

Arbeitet man mit einer verdünnten starken Säure, etwa Salzsäure, so gestalten sich die Verhältnisse, wie folgt: Die Concentration der Diazobenzolsulfosäure bleibt constant. Sie ist durch die Löslichkeit der Säure unter den Versuchsverhältnissen gegeben und sei mit c bezeichnet. Ist die Concentration des salzsauren Salzes a, der Ueberschuss an Salzsäure b und die umgesetzte Menge x, so ist wieder der hydrolytisch gespaltene Antheil des Salzes, ξ, durch die Formel gegeben:

$$\xi = \frac{a - x}{b + x} \varkappa .$$

Die Geschwindigkeit der Reaction ist dann

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{c(a - x)}{b + x}.$$

Durch Integration erhält man daraus

$$K = \frac{1}{t \, . \, c} \left\{ (a + b) \, . \, 2.3 \log \frac{a}{a - x} - x \right\} \quad . \quad . \quad . \quad (5).$$

Für $b = 0$ wird die Gleichung zu

$$K = \frac{t \cdot c}{1} \left\{ 2.3\, a \log \frac{a}{a - x} - x \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5a).$$

Aus Gleichung (5a) sieht man, dass die Umsetzungszeit für einen bestimmten Procentsatz nicht mehr von der Concentration unabhängig ist, wie bei dem analogen Fall in homogenen Systemen. Vielmehr wird die Umsetzung um so langsamer vor sich gehen, je grösser a ist. Dies tritt sofort hervor, wenn man die zur halben Umsetzung nöthige Zeit berechnet:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K \cdot c} \left(2.3\, a \log 2 - \frac{a}{2} \right) = \frac{1}{Kc} \cdot 0.192\, a.$$

Die Umsetzungszeit ist also der Concentration der Base proportional, ein Fall, der an die früher für die Bildung der Oxyazofarbstoffe entwickelten Gesetze erinnert. Zusatz eines Säureüberschusses muss auch beim Arbeiten im heterogenen System die Reactionsgeschwindigkeit verlangsamen, wie aus Gleichung (5) unmittelbar folgt.

Wenn man Diazobenzolsulfosäure als Bodenkörper bei der Farbstoffbildung anwesend hat, so wird bei Anwendung schwacher Säuren als Lösungsmittel für die Base die Reactionsgleichung eine andere Form erhalten. Wie schon in der zweiten Mittheilung auseinander gesetzt ist, wird in einem solchen Falle, vorausgesetzt, dass der Säureüberschuss sehr gross ist, der hydrolytisch gespaltene Antheil des Salzes ξ durch die Formel gegeben

$$\xi = \frac{(a - x)^2 \varkappa}{b + x K'},$$

worin $\varkappa$ die hydrolytische Constante, K' die Affinitätsconstante der schwachen Säure bedeutet. Die Gleichung der Reactionsgeschwindigkeit wird dann

$$\frac{dx}{dt} = c \cdot \frac{(a - x)^2}{b + x} \cdot K,$$

durch Integration erhält man daraus

$$K = \frac{1}{t \cdot c} \left\{ \frac{a + b}{a} \cdot \frac{x}{a - x} - 2.3 \log \frac{a}{a - x} \right\} \quad . \quad . \quad (6).$$

Diese Gleichung ist bis auf den Divisor c, die Löslichkeit der Diazobenzolsulfosäure, identisch mit Gleichung (1), und daher muss die unter diesen Bedingungen verlaufende Farbstoffbildung hinsichtlich der Beziehungen zwischen den Concentrationen der bei der Reaction betheiligten Stoffe und der Umsetzungszeit ähnlichen Verhältnissen unterworfen sein, wie die Farbstoffbildung aus salzsauren Aminen und gelöster Diazobenzolsulfosäure, vorausgesetzt, dass c sich nicht wesentlich ändert. Letzteres trifft aber, wie weiter unten ge-

zeigt wird, nicht zu. Die Constante K in Gleichung (6) steht wieder zu der Constante der Gleichung (5) in der Beziehung

$$K = \frac{K_{HCl}}{K'}.$$

Um die Richtigkeit der eben entwickelten Gleichungen zu prüfen, war es zunächst nöthig, die Löslichkeit der Diazobenzolsulfosäure in reinem Wasser, verdünnten Säuren verschiedener Concentration und in Salzlösungen festzustellen. Zur Anwendung kamen Lösungen von Salzsäure, Monochloressigsäure (als Repräsentant der schwachen Säuren) und Chlorkalium. Die Bestimmungen wurden so ausgeführt, dass bei constant gehaltener Temperatur überschüssige Diazosäure mit Wasser oder der betreffenden Lösung eine Zeit lang gerührt wurde. Dann wurde mittels einer mit einer Filtrirvorrichtung versehenen Pipette ein abgemessenes Volum herausgenommen und darin der Gehalt an Diazosäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Messen des entwickelten Stickstoffs bestimmt. Dann wurde das Rühren fortgesetzt, nach einiger Zeit wieder eine Probe analysirt, bis man sicher war, eine gesättigte Lösung hergestellt zu haben. In den folgenden Tabellen sind die Löslichkeiten bei 20 und bei 25° in Normalitäten angegeben. Jede Löslichkeitsangabe ist das Mittel aus 4—5 gut übereinstimmenden Einzelbestimmungen.

Tabelle 32.

Löslichkeit der Diazobenzolsulfosäure bei 20°.

Lösungsmittel	Normalität der gesättigten Lösung
Wasser	0.0603
0.05 norm. Salzsäure	0.0605
0.1 » »	0.0634
0.15 » »	0.0645
0.2 » »	0.0659
0.4 » Monochloressigsäure	0.0663
0.5 »	0.0670
0.8 » »	0.0725
1.0 » »	0.0792

Tabelle 33.

Löslichkeit der Diazobenzolsulfosäure bei 25°.

Lösungsmittel	Normalität der gesättigten Lösung
Wasser	0.0715
0.05 norm. Salzsäure	0.0721
0.1 » »	0.0737
0.2 » »	0.0774
0.5 » »	0.0857
0.2 » Chlorkalium	0.0787

Die Löslichkeitsbestimmungen zeigen, dass die Löslichkeit der Diazobenzolsulfosäure durch den Zusatz anderer Säuren etwas erhöht wird, und zwar steigen die Löslichkeiten mit der Vermehrung des Säurezusatzes Anfangs langsam, später rascher an. Der Zusatz von Chlorkalium, also einem Salze, wirkt, wie aus Tabelle 33 ersichtlich, ebenso wie ein gleich starker Zusatz von Salzsäure. Mit Hülfe dieser Ergebnisse kann man den jeweiligen Werth von c in den einzelnen Versuchsreihen bestimmen[1]).

Wie schon oben aus einander gesetzt ist, wurde so gearbeitet, dass zunächst eine Säurelösung mit Diazobenzolsulfosäure gesättigt wurde, worauf eine abgewogene Menge der Base (in einem Röhrchen) eingetragen wurde. War die Concentration der Base a, so war diejenige der vor dem Eintragen vorhandenen Säure a + b, im Moment des Eintragens b. Im Verlauf der Reaction wuchs die Menge der freien Säure, diejenige des Salzes nahm entsprechend ab. Da nun Säuren und Salze den Löslichkeitstabellen zu Folge die Löslichkeit der Diazosäure ungefähr gleich beeinflussen, so blieb die der anfänglichen Normalität der Säure (vor Eintragen der Base) entsprechende Löslichkeit c während des ganzen Versuchs constant. Für c war demnach bei der Berechnung der der Säureconcentration a + b entsprechende Werth der Tabellen einzusetzen.

Bei den Versuchen mit Diazobenzolsulfosäure als Bodenkörper ging es nicht an, den Fortschritt der Reaction durch Austreiben des noch vorhandenen Diazostickstoffs zu bestimmen, denn die Concentration des Diazokörpers bleibt ja unter diesen Umständen ungeändert. Vielmehr wurde so verfahren, dass der gebildete Farbstoff gewogen wurde. Für jede einzelne Bestimmung wurde ein besonderer Versuch angesetzt. 1.5 — 2 g Diazobenzolsulfosäure wurden mit 50 ccm der Säurelösung zusammengebracht, die Mischung wurde im Thermostaten eine Stunde lang gerührt, worauf die Base zugefügt wurde. Von diesem Punkt an wurde die Zeit gezählt. Sollte der Versuch unterbrochen werden, so wurde die Mischung in 50 ccm 33-procentige, stark gekühlte Schwefelsäure gegossen. Sodann wurde aufgekocht und die Lösung dann eine Stunde lang in Eis gestellt. Dann wurde der Farbstoff auf einem gewogenen Filter abgesaugt, mit 50 ccm kaltem Wasser gewaschen, bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet und auf einer besseren Tarirwage gewogen. Da in der Flüssigkeit stets etwas Farbstoff gelöst bleibt, wurde durch besondere Versuche festgestellt, wie viel Farbstoff in Lösung geht, wenn man Dimethylanilin- und Diäthylanilin-Azobenzolsulfosäure in der angegebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt. Es ergab sich für

[1]) Aus den Löslichkeitsbestimmungen in reinem Wasser bei 20 und 25° berechnet sich die Lösungswärme der Diazobenzolsulfosäure zu — 5950 ca.

beide Farbstoffe, dass hierbei 0.2 g im Mittel in Lösung gehen. Daher wurden zu dem jedesmal gefundenen Gewicht des Farbstoffs noch 0.02 g als Correctur zugezählt. Die in den Tabellen unter g Farbstoff angegebenen Zahlen stellen bereits die corrigirten Gewichte dar.

Versuche mit Dimethylanilin und Salzsäure.

Tabelle 34.

$a = 0.1$ $b = 0$ $c = 0.0634$ $\vartheta = 20^0$.

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
30	0.57	0.0373	0.050
60	0.73	0.0477	0.045
70	0.78	0.0490	0.050
90	0.85	0.0559	0.045
		Mittel:	0.048

Tabelle 35.

$a = 0.2$ $b = 0$ $c = 0.0659$ $\vartheta = 20^0$.

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
30	0.84	0.0554	0.0046
35	0.89	0.0583	0.0047
45	0.985	0.0640	0.0045
60	1.08	0.0703	0.0041
90	1.38	0.0904	0.0050
		Mittel:	0.0046

Tabelle 36.

$a = 0.05$ $b = 0.05 = a$ $c = 0.0631$ $\vartheta = 20^0$.

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
45	0.185	0.0120	0.0055
70	0.252	0.0165	0.0053
120	0.363	0.0237	0.0054
150	0.393	0.0257	0.0049
		Mittel:	0.0053

Tabelle 37.

$a = 0.05$ $b = 0.1 = 2a$ $c = 0.0645$ $\vartheta = 20^0$.

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
50	0.12	0.00784	0.0055
65	0.15	0.0098	0.0055
80	0.175	0.0114	0.0053
110	0.24	0.0159	0.0057
130	0.27	0.0177	0.0057
		Mittel:	0.0055

Tabelle 38.

$a = 0.1 \quad b = 0.1 = a \quad c = 0.0659 \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
50	0.25	0.0165	0.0059
80	0.365	0.0240	0.0058
120	0.465	0.0304	0.0053
140	0.50	0.0328	0.0050
		Mittel:	0.0055

Versuche mit Diäthylanilin und Salzsäure.

Tabelle 39.

$a = 0.05 \quad b = 0 \quad c = 0.0605 \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
60	0.26	0.0156	0.00085
120	0.35	0.0203	0.00086
180	0.42	0.0253	0.00091
240	0.47	0.0282	0.00092
360	0.53	0.0319	0.00087
		Mittel:	0.00088

Tabelle 40.

$a = 0.1 \quad b = 0 \quad c = 0.634 \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
60	0.38	0.0228	0.00081
120	0.53	0.0318	0.00085
180	0.62	0.0372	0.00081
240	0.70	0.0420	0.00082
360	0.84	0.0505	0.00086
		Mittel:	0.00083

Tabelle 41.

$a = 0.1 \quad b = 0.05 = \frac{1}{2} a \quad c = 0.0645 \quad \vartheta = 20^0.$

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
120	0.19	0.0114	0.00087
240	0.32	0.0192	0.00082
420	0.43	0.0288	0.00082
840	0.75	0.0451	0.00083
		Mittel:	0.00083

Tabelle 42.

a = 0.1 b = 0.1 = a c = 0.0659 ϑ = 20°.

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
180	0.17	0.0102	0.00095
360	0.29	0.0174	0.00089
480	0.36	0.0216	0.00086
840	0.56	0.0335	0.00087
		Mittel:	0.00089

Die sämmtlichen Constanten sind nach Gleichung (5a), resp. Gleichung (5) gerechnet. Für die Farbstoffbildung aus Dimethylanilin ergiebt sich als Mittel aus 5 Versuchen die Constante 0.0051. Bei den Versuchen mit gelöster Diazobenzolsulfosäure ohne Bodenkörper wurde früher der Werth 0.0053 gefunden. Die Versuche mit Diäthylanilin ergaben im Mittel 0.00086, während früher beim Arbeiten im homogenen System 0.00095 gefunden wurde. Die Uebereinstimmung ist also eine recht befriedigende.

Die aus den Gleichungen (5) und (5a) abgeleiteten Beziehungen treffen sämmtlich zu. Salzsäureüberschuss verlangsamt, wie ein Blick auf die Tabellen zeigt, die Reaction bedeutend. Die Proportionalität von Concentration und Umsetzungszeit ist gleichfalls daraus ersichtlich. Vergleicht man z. B. die Tabellen 39 und 40 (a = 0.05, resp. 0.1, b = 0), so findet man, dass bei ersterer Concentration in 180 Minuten 50.6 pCt. des Farbstoffs entstanden sind. Bei der doppelten Concentration sind in 360 Minuten, also der doppelten Zeit 50.5 pCt. gebildet. Also ist die Umsetzung wirklich, wie es die Theorie verlangt, der Concentration proportional.

Um die Gleichung (6) zu prüfen, welche für die Farbstoffbildung mit Diazobenzolsulfosäure als Bodenkörper bei Anwendung schwacher Säuren gültig ist, wurden

Versuche mit Diäthylamin und Monochloressigsäure

ausgeführt. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei den Versuchen mit Salzsäure. Die Bestimmung der umgesetzten Menge geschah wieder durch Wägung des Farbstoffs. Bei allen Versuchen war der Ueberschuss an Monochloressigsäure (b) ein grosser, da nur in diesem Fall Gleichung (6) richtig ist. Die Werthe für c waren der Tabelle 32 entnommen.

Tabelle 43.

a = 0.1 b = 0.4 = 4a c = 0.067 ϑ = 20°.

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
30	0.37	0.0223	0.59
70	0.67	0.0403	0.59
120	0.83	0.0500	0.53
180	0.99	0.0594	0.54
240	1.09	0.0655	0.53
		Mittel:	0.56

Tabelle 44.

a = 0.1 b = 0.6 = 6a c = 0.07 ϑ = 20°.

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
30	0.28	0.0168	0.58
70	0.57	0.0342	0.67
120	0.73	0.0439	0.58
180	0.88	0.0529	0.56
240	1.00	0.0600	0.57
		Mittel:	0.59

Tabelle 45.

a = 0.1 b = 0.9 = 9a c = 0.0792 ϑ = 20°.

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
30	0.26	0.0156	0.68
80	0.51	0.0306	0.62
140	0.74	0.0444	0.67
220	0.96	0.0562	0.65
		Mittel:	0.65

Tabelle 46.

a = 9.05 b = 0.35 = 7a c = 0.0663 ϑ = 20°.

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
30	0.12	0.0072	0.61
80	0.27	0.0161	0.62
120	0.35	0.0211	0.67
170	0.41	0.0216	0.63
		Mittel:	0.63

Wie oben dargelegt ist, muss diese Geschwindigkeitsconstante sich berechnen lassen, wenn man die bei Anwendung von Salzsäure erzielte Constante durch die Affinitätsconstante der Monochloressigsäure (0.00155) dividirt. Letzterer Werth gilt zwar für 25°, nach der Neutralisationswärme der Säure (14280 ca.) kann sich derselbe mit der Temperatur nur wenig ändern. Wendet man die aus den Versuchen im homogenen System beobachtete Geschwindigkeitsconstante 0.00095 an, so erhält man für Kalium den Werth 0.61, der mit den durch das Experiment erhaltenen, 0.61 im Mittel, übereinstimmt.

So haben sich also auch bei der Farbstoffbildung im heterogenen System die Annahmen, die über die Bildung der Amidoazokörper gemacht wurden, als richtig bewährt. Es ist der hydrolytisch in Freiheit gesetzte Antheil der in Säuren gelösten Basen, der mit dem Diazokörper als solchem reagirt. Gleichzeitig hat sich aber auch ergeben, dass die Geschwindigkeitsconstanten solcher Reactionen, die in heterogenen Systemen verlaufen, unter Umständen unschwer zu bestimmen sind. Es scheint, dass dies dann immer der Fall sein wird, wenn die Lösungsgeschwindigkeit des als Bodenkörper anwesenden Stoffes grösser ist als die Geschwindigkeit, mit der die Reaction verläuft oder mindestens so gross wie diese[1]).

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

55. O. F. Wiede: Chromtetroxydcyankalium.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Durch die in diesen Heften bisher veröffentlichten Untersuchungen über die Ueberchromsäure[2]) ist in der Hauptsache die Zusammensetzung der Salze derselben festgestellt worden. Ausserdem ist eingangs[3]) dieser Arbeiten über eine Verbindung berichtet worden, die aus Ueberchromsäurelösung und starkem Ammoniak gewonnen wurde, welcher, der Analyse nach, die einfachste Formel CrO_4, $3NH_3$ zukam und die als Derivat eines bisher unbekannten Chromtetroxydes angesprochen wurde.

Es sollen im Folgenden kurz die Resultate mitgetheilt werden, welche sich bei der weiteren Untersuchung dieses Körpers ergeben haben.

[1]) Mit dem Studium der Geschwindigkeit, mit welcher Umsetzungen in heterogenen Systemen verlaufen, ist zur Zeit Hr. A. Messerschmitt im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

[2]) Diese Berichte 30, 2178; 31, 516 und 31, 3139.

[3]) Diese Berichte 30, 2178.

Behandelt man, wie schon gesagt und an früherer Stelle ausführlicher beschrieben ist, ätherische Ueberchromsäurelösung oder auch die Lösung irgend eines der bisher erhaltenen, überchromsauren Salze in der Kälte mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak, so lässt sich daraus immer die Verbindung von der Zusammensetzung CrO_4, $3NH_3$ isoliren. Es ist auch an beigebrachter Stelle nicht unerwähnt geblieben, dass fixe Alkalien auf diesen als Chromtetroxydammoniak bezeichneten Körper stets in der Weise einwirken, dass sowohl Ammoniak als Sauerstoff entweicht, während das betreffende Alkalichromat entsteht. Ein Ersatz des in der Verbindung etwa anzunehmenden Ammoniums durch Kalium oder Natrium konnte niemals beobachtet werden. Es wurde deshalb schon früher die Ansicht ausgesprochen, dass die 3 Ammoniakmoleküle des fraglichen Körpers die Rolle von Ammoniak in den bekannten Metallammoniakverbindungen spielen; diese Anschauung hat sich nunmehr durch die Darstellung einer Verbindung befestigen lassen, in welcher an Stelle von 3 Ammoniakgruppen des Chromtetroxydammoniaks 3 Moleküle Cyankalium anzunehmen sind.

Zu der neuen Verbindung gelangt man, wenn wässrige Cyankaliumlösung zu reinem, krystallisirtem Chromtetroxydammoniak in der Kälte zugefügt wird. Die Krystalle desselben lösen sich nach einiger Zeit in der cyankaliumhaltigen Flüssigkeit vollkommen auf, wobei diese eine intensiv braunrothe Farbe annimmt. Der in Lösung gebildete Körper lässt sich nach der geschilderten Weise jedoch nicht isoliren, da während der langsamen Bildung allmähliche Wiederzersetzung desselben eintritt. Man erhält ihn aber, wenn man nach folgender Vorschrift arbeitet: 5 g krystallisirtes Chromtetroxydammoniak (1 Mol.) und 6 g reines Kaliumcyanid (3 Mol.) werden zusammen mit 30 ccm Wasser auf ca. 60° erwärmt. Während die Krystalle der Chromtetroxydverbindung nach und nach in Lösung gehen und diese sich in dem Maasse tiefer braunroth färbt, entweicht eine reichliche Menge Ammoniak aus der Flüssigkeit. Nach Abkühlen und Filtriren derselben braucht man dieselbe nur unter Rühren mit Alkohol zu versetzen, um ein schweres, braunrothes Oel zur Abscheidung zu bringen. In diesem bilden sich, sofern es unter dem wässrigen Alkohol verbleibt, oft nach wenigen Stunden, meist aber erst nach 1—2 Tagen, schöne Krystalle aus, die bisweilen Flächen bis zu 1 qcm erreichen. Die Krystalle wurden einzeln herausgehoben, mit Fliesspapier getrocknet und im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, alle Operationen aber mit Vorsicht, ohne Druck, Stoss oder Reibung, vorgenommen, da sonst die Substanz, besonders in reinem Zustande, leicht zur Explosion gebracht wird. So genügt das Herabfallen eines grösseren Krystalles aus noch nicht 10 cm Höhe, um diesen

durch Auffallen etwa auf Glas zur Entzündung zu bringen. Letzteres geschieht auch, wenn der Körper noch feucht ist und der Mutterlauge erst entnommen wurde[1]). Eine gleiche plötzliche Zersetzung tritt ferner ein, wenn die Substanz rasch auf ca. 115° erwärmt wird.

Die Entzündung ist von starker Lichterscheinung begleitet. Als Rückstand der Verbrennung hinterbleibt Chromoxyd. Die Heftigkeit der Zersetzung lässt sich mit der von gewöhnlichem Schiesspulver vergleichen.

Die völlig trocknen Krystalle sind im auffallenden Lichte fast schwarz, in der Durchsicht rubinroth; sie besitzen starken Flächenglanz und anscheinend hohes spec. Gewicht. Ihre Analyse lieferte Werthe für die Formel $CrO_4.3KCN$.

0.2093 g Sbst.: 0.0515 g Cr_2O_3, 0.1742 K_2SO_4.
0.2334 g Sbst.: 0.1935 g K_2SO_4, 0.0571 g Cr_2O_3.
0.2833 g Sbst.: 0.3569 g AgCN.
0.2275 g Sbst.: 0.0915 g CO_2.
0.2326 g Sbst.: 0.0930 g CO_2.
0.2617 g Sbst.: 33.4 ccm N (6°, 728 mm).
0.2274 g Sbst.: 24.7 ccm N (17°, 733 mm).
0.1940 g Sbst.: 32.4 ccm $^1/_{10}$ *n*-Thiosulfat.
0.2079 g Sbst.: 34.7 ccm $^1/_{10}$ » »
0.2072 g Sbst.: 34.6 ccm $^1/_{10}$ » »
0.2210 g Sbst.: 37.3 ccm $^1/_{10}$ » »
0.1723 g Sbst.: 16.4 ccm O (12°, 727 mm).

$CrO_4C_3N_3K_3$. Ber. Cr 16.7, K 37.6, C 11.6.
Gef. » 16.8, 16.7, » 37.3, 37.2, » 10.9, 10.9.
Ber. N 13.5, CN 25.1.
Gef. » 15.4, 13.8, » 24.5.

Die einzelnen Bestimmungen sind wie bei den früher beschriebenen Chromverbindungen durchgeführt worden. Zur Analyse des Cyans wurde Silbernitratlösung und verdünnte Salpetersäure zur Salzlösung zugefügt, die Flüssigkeit filtrirt und das abgeschiedene Cyansilber gewogen. Da sich die neue Substanz in reinem Zustande leicht in grösseren Krystallen absondert, diese aber sich zur Verbrennung nicht eignen, so musste die Verbindung für die Kohlenstoff- und Stickstoff-Bestimmung durch vermehrten Zusatz von Alkohol kleinkrystallinisch gefällt werden, wodurch geringe Verunreinigungen entstanden sein können, welche die Abweichungen der Analysenzahlen erklären. Zur Bestimmung der Sauerstoffabgabe wurde die von der Verbindung aus angesäuerter Jodkaliumlösung abgeschiedene Jodmenge titrirt. Für 5 Aequivalente Sauerstoff auf 1 Chrom berechnen

[1]) Beim Zurückfallen in die Krystallauge können auch leicht die übrigen darin befindlichen Krystalle zur Entzündung gebracht werden, wobei die cyankaliumhaltige Flüssigkeit umhergeschleudert wird!

sich 12.9 pCt.; gefunden wurden 13.4, 13.4 und 13.5 pCt. Sauerstoff. Das Ende der Jodtitration tritt hierbei nicht mit der gewohnten Schärfe ein; auch wenn während der Titration Kohlensäure über die Flüssigkeit geleitet wurde, wiederholte sich der Umschlag von blau in farblos mehrmals. Die angegebenen Werthe beziehen sich auf den letzten Farbenwechsel.

Die Zersetzung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure lieferte bei einer Analyse 12.3 pCt. gasförmigen Sauerstoff.

Aus beiden Bestimmungen ist zu entnehmen, dass das Chrom der neuen Verbindung noch in der gleichen Oxydationsstufe vorliegt, wie in ihrem Ausgangsproduct.

Durch die Behandlung von Chromtetroxydammoniak mit Cyankalium ist demnach, wie Reactionsverlauf und Analyse bestätigen, nur ein Ersatz von drei Ammoniakgruppen gegen eben so viele Cyankaliummoleküle vor sich gegangen, wobei die Chromsauerstoffverbindung anscheinend unberührt geblieben ist. Dem neuen Körper kommt demnach als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung die Formel $CrO_4 . 3KCy$ zu, und ich bezeichne ihn dementsprechend als »Chromtetroxydcyankalium«.

Die neue Verbindung ist leicht löslich in Wasser und unlöslich in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Die Farbe der Lösung ist ein tiefes Rothbraun, dessen Absorptionsspectrum im Verhältniss zu dem der Chromsäuresalze wenig charakteristisch ist. Es besteht in einer einseitigen Absorption von grün nach dem brechbareren Ende zu. Die wässrige Flüssigkeit hält sich in der Kälte längere Zeit unzersetzt, erst nach und nach entsteht Chromat, bis sich alle Substanz in solches verwandelt hat. Während der Zersetzung ist der Geruch nach Blausäure deutlich erkennbar und das Entweichen von Sauerstoffbläschen zu beobachten.

Mit einigen Salzen und Chromtetroxydcyankalium entstehen zum Theil charakteristische Niederschläge. So fällt Silbernitrat anfangs einen dunkelbraunen, flockigen Niederschlag, der unter Gasentwickelung in der Wärme rasch verschwindet und einer dunkelbraunen Lösung Platz macht. Mehr Silbersalz lässt Silber-Cyanid und -Chromat entstehen. Baryumchlorid erzeugt einen amorphen, braunen Niederschlag, Thalliumsulfat einen solchen von gelbbrauner Farbe, Bleiacetat giebt ein hellbraunes Pulver und Kupfersulfat olivengrüne, dichte Flocken, die sich bald unter Gasentwickelung auflösen. Die Fällungen stellen anscheinend der Kaliumverbindung analoge Körper vor. An den beständigeren Niederschlägen mit Blei-, Thallium- und Baryum-Salzen wenigstens liess sich Uebereinstimmung mit der Muttersubstanz im Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure feststellen. Zur Analyse waren sie jedoch wegen ihrer Verunreinigung mit Chromat ungeeignet.

Auf die Lösung des Chromtetroxydcyankaliums wirkt verdünnte Schwefelsäure beim Erwärmen rasch zersetzend ein, wobei Blausäure und Sauerstoff aus der Flüssigkeit fortgehen und das Chrom zu Chromisulfat reducirt wird. In der Kälte dagegen ist sie beständiger und ruft der Zusatz der Säure zunächst eine Farbenänderung aus braun in dunkelviolet hervor. Schüttelt man die so gefärbte Flüssigkeit, welche jedoch genügend concentrirt sein muss, rasch mit Aether, so färbt sich dieser ebenfalls intensiv violet. Entzieht man ihm wieder den Farbstoff mit Eiswasser, so lässt sich in dem violetrothen Auszug das Vorhandensein einer höheren Chromsauerstoffverbindung, sowie Blausäure nachweisen. Indess gelang es mir nicht, den in ätherischer Lösung befindlichen Körper, der zwar Tage lang in der Kälte beständig ist, rein abzuscheiden, weder durch Abblasen des Aethers, noch durch Zusatz von Ligroïn, Benzol oder Alkohol. Auch mit Alkalihydroxyd oder Ammoniak konnte kein anderes Product als Chromat neben Alkalicyanid gefasst werden. Dafür gelang es mit Hülfe von Barytwasser, eine braungefärbte Baryumverbindung auszuschütteln, deren Identität mit der aus Chromtetroxydcyankalium und Baryumchlorid erhaltenen nachgewiesen werden konnte. — Aus beiden entsteht durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die schon bekannte violette Färbung, welche auch beim Ansäuern von Chromtetroxydcyankalium zu beobachten ist und die auch mit gleicher Farbe in Aether übergeht.

In dem violetten, ätherlöslichen Körper kann deshalb nur die dem Chromtetroxydcyankalium entsprechende Blausäureverbindung enthalten sein.

Ihre Fähigkeit, sich unzersetzt in Wasser und Aether halten zu können, verleiht ihr die Eigenschaft einer selbstständigen dreibasischen Säure. Kalium- und Baryum-Verbindung fasse ich als Salze dieser, als »Chromtetroxydcyanwasserstoffsäure« zu bezeichnenden Säure auf.

Dass die in Aether gelöste Säure nicht durch Alkalihydroxyde wieder in Salz zurückverwandelt werden kann, beruht jedenfalls auf ihrer grossen Unbeständigkeit gegen freie Aetzalkalien, die auch in Wasser gelöstes Chromtetroxydcyankalium sehr bald in Chromat überführen.

Andererseits ist es verständlich, dass das an und für sich schwächere Baryumhydroxyd auf die schwerlösliche Baryumverbindung keinen, oder doch geringeren zerstörenden Einfluss ausübt.

Nach der aufgestellten Formel für Chromtetroxydcyankalium $CrO_4.3KCy$ ist anders gebundener Stickstoff als im Cyan darin nicht angenommen.

Diese Zusammensetzung legt es nahe, die Verbindung nicht, wie bisher, unter Verwendung von Ammoniak, bezw. Chromtetroxydammoniak, sondern ohne Weiteres aus Ueberchromsäure und Cyankalium herzustellen.

Die Kaliumverbindung der Chromtetroxydcyanwasserstoffsäure zwar konnte auf die beabsichtigte Weise nicht gewonnen werden. Indessen ist es für die freie Säure gelungen, einen directen Weg der Darstellung aufzufinden.

Wird Ueberchromsäure in Aether mit einer kleinen Menge in Wasser gelöstem Cyankalium zusammengebracht, so wird der Aether dabei völlig entfärbt, und die wässrige Flüssigkeit nimmt eine rasch verschwindende Braunvioletfärbung an. Das daraus fassbare Endproduct ist Kaliumchromat. Löst man dagegen ca. 2 g reines Cyankalium in wenig Wasser, giesst die Lösung in ca. 200 ccm gekühlten Alkohol und die Mischung darauf allmählich unter Schütteln in $^3/_4$ Liter ätherische Ueberchromsäure, so scheidet sich bei einer Temperatur von ca. -5^0 an den Wänden des Gefässes eine dunkelviolette Flüssigkeit ab, die bald zu einer schwarzen Krystallkruste erstarrt. Durch eingeworfene Eisstücke lässt sich der Niederschlag ablösen und nach Abgiessen des Aethers auf Thon schütten. Im auffallenden Lichte ist der Körper violetschwarz. Unter dem Mikroskop liessen sich Krystalle in Form feiner, blauviolet durchsichtiger Prismen erkennen. Die Substanz enthielt bei der Prüfung keine Spur von Blausäure oder Cyan und ergab bei ihrer Analyse die Zusammensetzung $KCrO_5 + H_2O_2$.

0.1712 g Sbst.: 0.0675 g Cr_2O_3, 0.0808 g K_2SO_4.
0.2450 g Sbst.: 0.0942 g Cr_2O_3, 0.1155 g K_2SO_4.
0.2258 g Sbst.: 0.0863 g Cr_2O_3, 0.1040 g K_2SO_4.

$KCrO_7H_2$.	Ber.	Cr 25.4,	K 19.0.
	Gef.	» 26.3, 27.0, 26.2,	» 21.1, 21.1, 20.7.

Trotzdem die Wägungen der Substanzmengen bei wenig über 0^0 ausgeführt wurden, zeigte sich beim Wägen eine langsame Abnahme des Gewichts. Es erklärt sich dies dadurch, dass auch bei der niederen Temperatur von 0^0 allmählich Sauerstoff aus der Substanz entweicht.

Der auf die beschriebene Weise gewonnene Körper ist löslich nur in Wasser mit braunvioletter Farbe. Beim Erwärmen der Lösung entweicht Sauerstoff, und es bildet sich Bichromat. Verdünnte Schwefelsäure macht Ueberchromsäureanhydryd frei, fixes Alkali zersetzt zu Chromat, concentrirtes Ammoniak in der Kälte liefert Chromtetroxydammoniak. Silbernitrat und Baryumchlorid rufen dieselbe Erscheinung wie am Tetramethylammonsalz beobachtet hervor; wie bei diesem wird Ueberchromsäureanhydrid frei, während unlösliches Chromat zu Boden fällt.

Während so der Analyse und dem bisher geschilderten Verhalten nach Uebereinstimmung zwischen dem neuen Körper und dem früher beschriebenen Kaliumsalz der Ueberchromsäure zu constatiren ist, besteht zwischen denselben ein Unterschied bezüglich ihrer Farbe und Beständigkeit. Das aus Kaliumhydroxyd gewonnene Product besass einen hellvioletten Farbenton, das aus Cyankalium dagegen ist schwarzviolet gefärbt. Da aber das früher analysirte Salz nur amorph, das neue jedoch mit deutlicher Krystallbildung erhalten werden konnte, so ist eine solche Verschiedenheit zwischen sonst gleichen Körpern nicht gerade auffallend.

Das erstbeschriebene Salz hatte ferner die Eigenschaft, sowohl ohne scheinbaren Anlass, als bei geringer Temperaturerhöhung oder auch beim Berühren heftig zu explodiren. Die neue Verbindung ist gänzlich unexplosiv und verzischt mit nur schwachem Geräusche zu Chromat. Auch dieses gegentheilige Verhalten der zwei Körper erklärt sich in einfacher Weise. Bei der Darstellung der Verbindung aus Ueberchromsäure und Cyankalium kann freies Alkali offenbar nicht abgeschieden werden. Dagegen ist es nach dem alten Verfahren der Gewinnung von überchromsaurem Kalium aus Ueberchromsäure und alkoholischem Kali sehr wahrscheinlich, dass sich wegen der Unlöslichkeit des Alkalis in Aether immer geringe Mengen freien Kaliumhydroxydes zusammen mit Ueberchromsäuresalz zu Boden schlagen. Zersetzt aber freies Alkalihydroxyd die überchromsauren Salze in heftiger Weise schon in sehr verdünnten Lösungen, so kann es nicht wundern, dass beim Zusammentreffen der Substanzen in concentrirterer Form sogar Explosionen hervorgerufen werden können.

Auf diese Verunreinigung des ersten Salzes mit Alkalihydroxyd ist übrigens wohl auch seine amorphe Beschaffenheit zurückzuführen.

Der auf die zuletzt beschriebene Weise isolirte Körper kann sonach nichts anderes sein, als das vor einiger Zeit erhaltene Kaliumsalz der Ueberchromsäure von der Zusammensetzung $KCrO_5 + H_2O_2$. Seine Entstehung muss demnach so vor sich gegangen sein, dass bei der Zugabe alkoholischer Kaliumcyanidlösung zu ätherischer Ueberchromsäure ein Austausch erfolgt. — Während der Wasserstoff der Ueberchromsäure mit dem Cyanrest Blausäure bildet, lagert sich Alkali an das Radical der Ueberchromsäure an. Bei Gegenwart von freiem Wasserstoffsuperoxyd entsteht dann weiter das Salz mit 1 Molekül Krystallwasserstoffsuperoxyd. Ist aber die zur Bildung des Salzes $KCrO_5 + H_2O_2$ nöthige Menge freien Wasserstoffsuperoxydes im Aether nicht vorhanden, so ist es, wie auch schon früher am unreinen Salz beobachtet werden konnte, nicht möglich, überchromsaures Salz abzuscheiden. Unter stürmischer Sauerstoffentwickelung tritt Zerfall desselben zu Chromat ein. Das Kaliumsalz ist also nicht im Stande, wie

die Salze des substituirten Ammoniums ohne Wasserstoffsuperoxyd zu krystallisiren.

Als festes Reactionsproduct zwischen Ueberchromsäure und Cyankalium konnte also Chromtetroxydcyankalium nicht erhalten werden.

Nach vollendeter Vereinigung des alkoholischen Cyankaliums mit Ueberchromsäure zeigt sich jedoch die auffallende Erscheinung, dass der vorher tief indigoblau gefärbte Aether niemals völlig entfärbt wird, sondern dass seine Farbe in ein intensives Violet übergeht.

Da ein Zusatz von ätherischem Ammoniak zu der Flüssigkeit ihre Beständigkeit nicht beeinflusst, so ist von vornherein Ueberchromsäure als färbende Ursache auszuschliessen.

Die gewonnene Lösung stimmt dagegen in Farbe und Verhalten mit dem violetten Aetherauszug überein, welcher aus angesäuertem Chromtetroxydcyankalium erhalten werden konnte. Auch sie liefert mit Barytwasser den charakteristischen braunen Niederschlag, welcher nach Zusatz von Schwefelsäure eine violette Verbindung an Aether abgiebt. Ich schliesse daraus, dass auch in der zuletzt gewonnenen violetten Lösung Chromtetroxydcyanwasserstoff das färbende Mittel bildet.

Es wurde oben gezeigt, dass bei Verwendung von wässrigem Cyankalium keine Färbung im Aether verbleibt. Ihre Entstehung ist demnach von der Gegenwart des Alkohols abhängig, und dieser muss bei ihrer Bildung eine Rolle spielen. Bei der Leichtigkeit, mit der Alkohol Sauerstoff aufnimmt, ist dies wohl in der Weise geschehen, dass sich ein Theil desselben zu Aldehyd oxydirt, wogegen die Ueberchromsäure zu Chromtetroxyd reducirt wird. Letzteres vereinigt sich dann mit der im Aether vorhandenen Blausäure weiter zu Chromtetroxydcyanwasserstoff. Die Reaction zwischen Ueberchromsäure und alkoholischem Cyankalium verläuft demnach in 2 Richtungen, die sich durch folgende Gleichungen wiedergeben lassen:

1. $CrO_4 . OH + KCN = KCrO_3 + HCN$, und
2. $CrO_4 . OH + C_2H_5 . OH = CrO_4 + C_2H_4O + H_2O$.

Obwohl der Bildung von Chromtetroxydcyanwasserstoff die Entstehung von Chromtetroxyd vorangeht, konnte bei der Vereinigung von Alkohol und Ueberchromsäure kein Körper dieser Zusammensetzung abgeschieden werden. Auch bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Chromtetroxydammoniak konnte bereits früher nichts anderes als die Bildung einer geringen Menge Ueberchromsäure neben Chromsalz beobachtet werden. Danach scheint die Gegenwart von Blausäure oder Cyanmetallen, beziehentlich von Ammoniakgruppen, zum Bestehen des Chromtetroxydes unbedingt nöthig zu sein.

Trotz des hohen Sauerstoffgehaltes besitzt ferner Chromtetroxyd nicht die Eigenschaft, als salzbildendes Oxyd auftreten zu können,

da fixe Alkalien immer Zerstörung zu Chromat zur Folge haben. In dieser Beziehung erinnert sein Verhalten an das von Ueberosmiumsäure- und Ueberrutheniumsäure-Anhydrid, OsO_4 und RuO_4, welche Oxyde bekanntlich völlig indifferente Körper vorstellen, die auch durch Alkalien weitergehende Zersetzung erfahren.

Die Einstellung des Chromtetroxydammoniaks in die bekannten Reihen der Metallammoniake begegnet vorläufig Schwierigkeiten, da solche Verbindungen, in denen für negative Säurereste Sauerstoff fungirt, bisher unbekannt sind. Es erscheint jedoch nicht ausgeschlossen, dass die genannte Chromverbindung vielleicht den Triaminen zuzurechnen ist.

Im Chromtetroxydcyankalium ferner ist einige Aehnlichkeit mit Chromi- und Ferri-Cyankalium nicht zu verkennen, insofern, als dem Chromtetroxyd- ebenso wie dem Ferri- und Chromi-Cyankalium eine dreibasische Cyanwasserstoffsäure zu Grunde liegt.

Zum Schluss sollen Krystallmessungen, welche von Hrn. Hermann Zirngiebl, Assistent am hiesigen mineralogischen Institut, ausgeführt wurden, nach den erhaltenen Angaben wiedergegeben werden.

Chromtetroxydammoniak.

1. $CrO_4 . 3NH_3$.

Krystallsystem: rhombisch pyr.

a : b : c = 1.0076 : 1 : 1.308.

Beobachtete Formen: m {110}, p {111}, c {001}.

Die nadeligen, schwarzen, in ganz dünner Schicht dunkelbraunrothen Krystalle zeigen am oberen Ende eine spitze Pyramide, mit schlecht ausgebildeter Basis, am unteren Ende eine Reihe vicinaler, nicht messbarer Pyramiden.

Kanten	Mittel	Zahl der Messungen	Berechnet
mm $(1\bar{1}0) : (110)$ =	*90° 26	12	—
mp $(110) : (111)$ =	*28° 29	10	—
pp $(111) : (111)$ =	77° 56	1	77° 12

Spaltbarkeit nach dem Prisma.

Auslöschung auf {110} parallel, auf {001} diagonal.

Das untere Ende besitzt grössere Löslichkeit als das obere Ende.

Chromtetroxydcyankalium.

2. $CrO_4 . 3KCN$.

Krystallform: monoklin prism.

a : b : c = 1.512 : 1 : 1.281.

β = 35° 12.

Beobachtete Formen: m {110}, c {001}, p {$\bar{1}11$}, s {101}, t {$\bar{3}02$}, r {021}, b {010}.

Die Krystalle bestehen meist nur aus Prisma {110} und Basis {001}. Die übrigen Formen sind klein und schlecht ausgebildet, am besten lässt sich noch die Pyramide {111} messen.

	Kanten	Mittel	Zahl der Messungen	Berechnet
mm	$(1\bar{1}0):(110)$ =	*82° 8	5	—
mc	$(110):(001)$ =	*51° 58	7	—
mp	$(\bar{1}10):(\bar{1}11)$ =	*57° 13	4	—
cs	$(001):(\bar{1}01)$ =	58° 20	2	57° 46
pp	$(\bar{1}11):(11\bar{1})$ =	103° —	1	102° 57

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Der Austritt der optischen Axen war wegen der Undurchsichtigkeit der Krystalle nicht zu erkennen.

München. 12. Februar 1899.

56. Rob. Henriques und H. Künne: Ueber Oleodistearin und die Jodzahl.

(Eingeg. am 11. Februar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Henriques.)

Gelegentlich einer technischen Arbeit über das Mkanifett, das Samenfett des ostafrikanischen Talgbaumes Stearodendron Stuhlmanni Engl., das bisher erst einmal Gegenstand einer chemischen Untersuchung — durch R. Heise[1]) — war, haben wir es für nicht unwichtig gehalten, die Angaben dieses Chemikers über das Oleodistearin genauer zu prüfen.

Nach Heise liegt nämlich dem Mkanifett in der Hauptsache eine einheitliche chemische Verbindung zu Grunde, die er als Oleodistearin anspricht, als ein gemischtes Glycerid mithin, das am Glycerinrest zwei Stearinsäure- und einen Oelsäure-Rest gebunden enthält. Hiermit wäre zum ersten Mal die Existenz derartiger gemischter Glyceride in Naturproducten mit Sicherheit erwiesen, denn der Bell'sche Nachweis solcher Verbindungen in der Butter steht einstweilen noch auf recht schwachen Füssen. In einer Kritik der Heise'schen Arbeit hat indessen Lewkowitsch[2]) die Zuverlässigkeit dieser Angaben bis zu einer erneuten Prüfung bezweifeln zu sollen geglaubt, und zwar einerseits des hohen Erstarrungspunkts der unlöslichen Fettsäuren halber, andererseits, weil Heise sich zum Nachweis der Einheitlichkeit seiner

[1]) Arbeiten a. d. kaiserl. Gesundheitsamt 1896, 540.

[2]) Jahrb. d. Chem. 1896, 374; Analysis of oils, fats, waxes, 2. ed., p. 3.

Verbindung hauptsächlich auf den gleichbleibenden Schmelzpunkt (44—44½°) stützt, während er gleichzeitig angiebt[1]), dass rasch erstarrtes Oleodistearin bei 27—28° schmelze, höher erhitzt wieder erstarre und bei 37—38° abermals schmelze. Die Deutlichkeit des ersteren Schmelzpunktes nehme aber allmählich ab. Ist dies Verhalten beim Schmelzen für ein chemisches Individuum nun in der That recht auffällig, so kann doch der erste Einwand Lewkowitsch's unmöglich als stichhaltig angesehen werden. Bezieht sich doch die Dalican'sche Tabelle der Erstarrungspunkte, auf die er sich stützt, auf Gemische von Oelsäure und technischem Stearin, einem Product also, das seinerseits aus Stearin- und Palmitin-Säure besteht. Dass ein Gemisch von 1 Theil Oelsäure und 2 Theilen dieser Mischung wesentlich niedriger erstarren muss, als bei Abwesenheit von Palmitinsäure, liegt auf der Hand. Angesichts der durchaus zuverlässigen Arbeit Heise's schien uns vielmehr nur eine andere Möglichkeit noch offen zu bleiben, dass nämlich kein gemischtes Glycerid, sondern eine Art Doppelverbindung von Tristearin und Trioleïn vorliegen könnte. Nur an der Hand einer grösseren Anzahl von Krystallisationen, bei der dann allmählich ein Zerfall einer solchen Doppelverbindung zu erwarten stand, konnte man eine sichere Entscheidung erwarten.

Wir haben deshalb mit einer grösseren Menge des Fettes eine Anzahl auf einander folgender Krystallisationen aus Aether-Alkohol vorgenommen, und von jeder derselben nicht nur den Schmelzpunkt, sondern auch die Jodzahl bestimmt. Dem äusseren Ansehen nach stimmten alle diese Anschüsse, von den zwei ersten, noch etwas unreinen abgesehen, völlig überein: es waren schneeweisse, kleine, eng verwachsene Krystalle, die sich ziemlich leicht in Aether lösten, in Alkohol dagegen schwer löslich waren. Mit ihnen wurden folgende Werthe erhalten:

	Schmelzpunkt der krystallisirten Substanz	Schmelzpunkt der vorher geschmolzenen Substanz	Jodzahl	Theorie $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_2$ $(C_{18}H_{33}O_2)$
2. Krystallisation	43.5—44.5°	37.5—38.5°	31.5	28.6
3. »	44—45°	37.5—37.5°	29.5	—
4. »	44.5—45.5°	38.5—39.5°	28.6	—
5. »	44.5—45.5°	38.5—39.5°	—	—
6. »	45—46°	39—40°	28.7	—
7. »	45—46°	39—40°	28.6	—

Verseifungszahl 189.7: daraus berechnet: (⅓) Molekulargewicht: 295.2 (Theorie 296.0).

Ausserdem wurden noch Krystallisationen der gereinigten Substanz aus solchen Lösungsmitteln gemacht, die Oleïn wesentlich leichter

[1]) Arbeiten a. d. kaiserl. Gesundheitsamt 1897, 306.

lösen als Stearin, nämlich aus absolutem Alkohol und aus Eisessig; auch hierbei änderten sich der Schmelzpunkt und die Eigenschaften nicht:

	Schmelzpunkt der krystallisirten Substanz	Schmelzpunkt der vorher geschmolzenen Substanz	Jodzahl
Aus Eisessig	45—46°	39—40°	—
Aus absolutem Alkohol . . .	44.5—45.5°	38.5—39.5°	28.8

Nach diesen Resultaten kann es wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, dass in der That ein chemisches Individuum, einheitliches Oleodistearin, vorliegt.

Wie aus obigen Angaben ersichtlich, erhielten wir stets scharfe Schmelzpunkte, die aber für die krystallisirte Substanz und für die geschmolzene und wieder erstarrte bedeutend aus einander liegen. Krystallisirt man indessen die vorher geschmolzene Substanz aus Alkohol-Aether um, so zeigen die Krystalle wieder den höheren Schmelzpunkt 45—46°. Dagegen haben wir auch bei raschestem Erstarren niemals, wie Heise, einen noch niedrigeren Schmelzpunkt und einen Uebergang des einen in den anderen beobachten können. Die Temperaturangaben in der älteren, sonst so zuverlässigen Arbeit konnten wir also nicht bestätigen, und müssen annehmen, dass Heise's Substanz wohl doch noch nicht genügend gereinigt war.

Die grosse Uebereinstimmung, die die Jodzahlen unter sich und mit der Theorie zeigten, sowie der Umstand, dass im Oleodistearin die Oelsäure gleichsam durch die zwei Stearinsäurereste geschützt erschien, legte uns nahe, zu versuchen, ob in diesem Falle es nicht möglich wäre, das Endproduct der Jodzahlbestimmung in Substanz zu fassen. Wie bekannt, hat schon Hübl in seiner klassischen Arbeit die Vermuthung ausgesprochen, dass bei der Einwirkung der von ihm empfohlenen Lösung auf ungesättigte Ester und Säuren Chlorjodadditionsproducte dieser Verbindungen entständen, und diese Vermuthung wurde dadurch indirect bestätigt, dass es Ephraim[1]) gelang, mit einer Lösung von Chlorjod in Alkohol Jodzahlen zu erhalten, die mit den Hübl'schen gut übereinstimmten. Im frischen Gedächtniss sind endlich die schönen Arbeiten von J. J. A. Wijs[2]), die unsere Kenntniss von der Theorie der Hübl'schen Methode so wesentlich erweitert haben, und nach denen ebenfalls die Chlorjodadditions-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 254.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1898, 277; Z. f. angew. Chem. 1898, 291; diese Berichte 31, 750; Chem. Revue über d. Fett- u. Harz Ind. 1898, 137; 1899, 5.

verbindungen als die stabilen Endproducte zu betrachten sind. In Substanz gewonnen aber sind solche Verbindungen bisher noch nie.

Es ist uns nun in der That verhältnissmässig leicht gelungen, das Oleodistearin, und zwar annähernd quantitativ, in seine Chlorjodverbindungen überzuführen. Setzt man, wie üblich, die Chloroform-Lösung des Glycerids mit überschüssiger Hübl'scher oder Waller'scher Lösung — welch' letztere von uns stets benutzt wurde — an, und fügt nach mindestens 6-stündigem Stehen zu der klaren Flüssigkeit allmählich Alkohol, so erfüllt sie sich bald mit einem Gewirr feiner weisser Nädelchen, deren Gewicht bei genügendem Alkohol-Zusatz das der angewandten Substanz um ein Beträchtliches überragt (erhalten aus 10 g Oleodistearin ca. 11 g; Theorie 11.8 g), und die sich aus Aether-Alkohol leicht umkrystallisiren und rein gewinnen lassen. Die Analyse ergab, dass hier in der That ein Chlorjod-Oleodistearin vorlag:

$C_{57}H_{101}O_6 . JCl$. Ber. Cl 3.38, H 12.08.
Gef. » 3.50, » 12.40.

Dieselbe Verbindung erhält man ebenso leicht, wenn man eine ätherische Lösung des Oleodistearins mit alkoholischer Chlorjodlösung stehen lässt. Sie krystallisirt dann in reichlicher Menge allmählich aus. Die Chlorjodverbindung sieht dem Oleodistearin äusserlich täuschend ähnlich, auch ihre Lösungsverhältnisse kommen denen der Ausgangssubstanz sehr nahe: in Chloroform, Aether, Essigester und Aceton ist es leicht, in Aether-Alkohol ziemlich schwer, in Alkohol, selbst in kochendem, nur sehr wenig löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei $44^1/_2 - 45^1/_2{}^0$; die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz schmilzt bei $41^1/_2 - 42^1/_2{}^0$. Also auch hier kehrt der doppelte Schmelzpunkt wieder. Auffällig mag es ferner scheinen, dass der Eintritt der schweren Halogengruppen den Schmelzpunkt kaum geändert hat. Gleiche Beobachtungen sind indessen schon früher gemacht worden. So schmilzt das Stearolsäuredijodid fast gleich mit der Stearolsäure, das Behenolsäuredijodid annähernd wie die Behenolsäure[1]).

Das Chlorjodadditionsproduct des Oleodistearins ist nun von einer völlig unerwarteten Beständigkeit: weder durch Kochen mit verdünnten Säuren, noch durch noch so langes Liegen am Licht wird auch nur eine Spur Halogen abgespalten. Noch auffallender ist sein Verhalten zu alkoholischem Alkali: es wird — natürlich unter Verseifung — zwar ein grosser Theil des Halogens abgespalten, jedoch durchaus nicht Alles, und wiederholt man das Kochen mit neuen Alkalimengen, so tritt ein weiterer Halogenverlust nicht mehr ein. Um beurtheilen zu können, wieviel Halogen hierbei zur Abscheidung

[1]) Liebermann und H. Sachse, diese Berichte 24, 4112.

kommt, und ob das Jod oder das Chlor leichter eliminirt wird, wurde die reine Chlorjodverbindung einen Tag lang am Rückflusskühler mit alkoholischer n-Kalilauge zum Kochen erhitzt, dann der Alkohol abdestillirt, mit Wasser aufgenommen, überschüssiges Silbernitrat hinzugesetzt, hierauf mit Salpetersäure angesäuert und das Gemisch von Chlor- und Jodsilber zusammen mit den ausgeschiedenen Fettsäuren abfiltrirt, und erst mit Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen. Die rein zurückbleibenden Halogensilberverbindungen wurden wie üblich zur Wägung gebracht, und schliesslich durch Erhitzen im Chlorstrom in Chlorsilber verwandelt. Auf diese Weise fanden wir, dass abgespalten waren:

Cl 1.87 pCt.
J 11.57 »

Es war also so gut wie alles Jod, vom Chlor aber nur etwa ein Drittel eliminirt worden. In der That gab das erhaltene Fettsäuregemisch beim Verschmelzen mit Soda-Salpeter, mit Säuren und Silberlösung versetzt, rein weisses Chlorsilber. Ueber den Grund, weshalb vom Chlor ein kleiner Theil abgespalten wird, dann aber die Reaction zum Stillstand kommt, vermögen wir nichts auszusagen. Unsere anfängliche Vermuthung, dass das Chlorjodoleodistearin aus zwei einander sehr ähnlichen Isomeren bestehen möge, deren eines das Jod, das andere das Chlor an der Carboxylseite enthält, hat sich nicht bestätigt; bei allen fractionirten Krystallisationsversuchen, die wir machten, wurde stets dieselbe, scharf bei 44.5—45.5° schmelzende Verbindung erhalten. Wichtig aber ist, dass das Jod so viel leichter, als das Chlor abgespalten wird. Wijs [1]) hat über die bei der Jodzahlbestimmung stattfindende Säureabspaltung ausführlich sich ausgelassen, und hat es von vornherein als selbstverständlich angenommen, dass sich Chlor in Form von Chlorwasserstoff leichter abspalten würde, als Jod. Dem gegenüber hatte der Eine von uns bereits [2]) seine Bedenken ausgedrückt, und die Abspaltung von Jod als zum Mindesten ebenso gut möglich bezeichnet. Wie man sieht, liegen die Verhältnisse in der That gerade umgekehrt, wie Wijs erwartete.

Nun kann man zwar einwenden, dass hier die Halogenabspaltung in alkalischer, bei der Jodzahlbestimmung aber in saurer Lösung verläuft. Dieser Einwand wird durch folgende Beobachtungen hinfällig. Uebergiesst man das Chlorjodproduct mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt ohne wahrnehmbare Erwärmung eine allmähliche Zersetzung unter Verflüssigung, Gelbfärbung und Blasenentwickelung ein. An kleinen Proben, die man herausnimmt, mit Wasser verdünnt und filtrirt, kann man die langsam fortschreitende Halogenabspaltung leicht

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1898, 277; Chem. Revue 1898, 137.
[2]) Chem. Revue 1898, 121.

verfolgen. Sie beginnt auch hier mit der Eliminirung von Jod, denn es fällt schon in den zu Anfang gezogenen Proben mit Silberlösung deutlich gelbgefärbtes Jodsilber. Erwärmt man die Schwefelsäure ein wenig, so entwickeln sich ausserdem violette Joddämpfe, sodass man schliessen kann, dass nicht nur Jodwasserstoff, sondern auch Jod oder Chlorjod zur Abspaltung kommt. Uebrigens lud das Aussehen des Endproducts der Schwefelsäureeinwirkung zu einem näheren Studium nicht ein.

Wir haben des Weiteren nach einer Methode gesucht, um das Halogen völlig zur Abspaltung zu bringen, möglichst unter Schonung des Glycerinrestes, und haben eine solche in dem Kochen mit organischen Basen, Anilin oder Chinolin, gefunden. Erhitzt man die Verbindung etwa eine Stunde mit grösseren Mengen dieser Basen zum Sieden, und giesst die dunkel gewordene Masse in überschüssige, verdünnte Säure, so scheidet sich in noch etwas verschmiertem Zustand, aber so gut wie frei von abgespaltenen Fettsäuren, ein halogenfreies Glycerid ab, das man durch Krystallisation aus Aether-Alkohol leicht reinigen kann, und das sich recht auffallender Weise als Oleodistearin erwies. Es wurde nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch die daraus hergestellte Chlorjodverbindung und durch deren Schmelzpunkt und Halogengehalt sicher identificirt.

Ber. Cl + J 15.46. Gef. Cl + J 15.34.

Die Ausbeute an dem regenerirten Glycerid war eine verhältnissmässig hohe; sie betrug 75—80 pCt. von der Theorie. Eine zweite, beim Kochen mit Chinolin entstehende Verbindung vom Schmelzpunkt 53—54° wurde einmal beobachtet, aber nicht in genügender Menge zur Untersuchung erhalten.

Auch über die Form, in der das Halogen abgespalten wurde, ergaben die Reactionsproducte Aufschluss. Schüttelt man nach vollendeter Reaction eine Probe der Flüssigkeit mit kaltem Wasser und filtrirt, so giebt Silberlösung in dem angesäuerten Filtrat einen lebhaft canariengelben Niederschlag, zum Zeichen der Abspaltung von Jodwasserstoff. Giesst man andererseits die Reactionsflüssigkeit in überschüssige, verdünnte Salpetersäure, filtrirt, setzt in dem Filtrat mit Alkali die Basen in Freiheit und wäscht diese mit Wasser völlig säurefrei, so erhält man nicht unverändertes Anilin resp. Chinolin zurück; es ergiebt vielmehr das Basengemisch beim Verschmelzen mit Soda-Salpeter und Versetzen der angesäuerten Schmelze mit Silberlösung fast rein weisses Chlorsilber in reichlicher Menge. Hiernach ist also in der Hauptsache jodwasserstoffsaures Chloranilin entstanden, nach der Gleichung

$$C_{57}H_{108}O_6 . JCl + C_6H_7N = C_{57}H_{108}O_6 + C_6H_6NCl . HJ.$$

Nebenher mag auch etwas chlorwasserstoffsaures Jodanilin sich bilden.

Wir versuchten nun noch, ob sich das Halogen nicht auch glatt in Form von Jod- resp. Chlorwasserstoff abspalten liesse und studirten zu diesem Zweck die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak. Dieses Reagens wirkt am Rückflusskühler mit Oleodistearinchlorojodid erhitzt auf dieses überhaupt nicht ein — es wird kein Halogen abgespalten. Erhitzt man das Gemisch im Rohr auf 100°, so ist zwar viel Chlor und Jod, doch bei Weitem nicht Alles eliminirt, hält man dagegen die Temperatur eine Stunde lang auf 150°, so ist das entstehende Reactionsproduct halogenfrei. Nach dem Erkalten ist im Rohr aus einer dunkel gefärbten alkoholischen Lauge, die in kleiner Menge freie Fettsäuren enthält, das Hauptproduct recht rein auskrystallisirt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz es scharf bei 44½—45° und gab ein bei 45° schmelzendes Chlorjodproduct, dessen Gesammthalogengehalt betrug:

Ber. Cl + J 15.46. Gef. Cl + J 15.21.

Es war also auch hier wiederum im Wesentlichen Oleodistearin regenerirt, Chlorjod abgespalten worden; in welcher Form, konnte nicht nachgewiesen werden. Dies Resultat ist um so auffälliger, als Dibromstearinsäure mit alkoholischem Alkali bei 100° Stearolsäure, Dibrombehensäure Behenolsäure ergiebt. Dem entsprechend hatten wir auch hier ein gemischtes Glycerid mit dem Stearolsäurerest erwartet.

Als echtes Derivat der Oelsäure zeigt das Oleodistearin auch die Elaïdinumlagerung, nicht so leicht allerdings wie die Oelsäure selbst. Lässt man dasselbe mit verdünnten Mineralsäuren und Nitrit oder mit rauchender Salpetersäure stehen, so wird es überhaupt nicht verändert, auch gelindes Erhitzen leitet die Reaction nicht ein. Leitet man dagegen in das geschmolzene Glycerid die rothen Dämpfe aus Nitrit und Schwefelsäure und überlässt dann die Masse einige Zeit der Ruhe, so erhält man einen Krystallkuchen, der nach einmaligem Umkrystallisiren bis 61° schmilzt und als Elaïdodistearin zu bezeichnen ist.

Das Elaïdodistearin gleicht in seinem Aeusseren übrigens völlig dem Oleodistearin, ist aber in allen Lösungsmitteln noch schwerer löslich als dieses, sodass es sich aus Aether beispielsweise gut umkrystallisiren lässt. Auch mit Chlorjod verbindet es sich mit grösster Leichtigkeit zu dem bei 57—58° schmelzenden Chlorjodelaïdodistearin, das mit derselben Leichtigkeit auch vermittelst der Hübl'schen Lösung sich gewinnen lässt. Auf dem letzteren Wege dargestellte und aus Alkohol-Aether umkrystallisirte Substanz ergab einen Gesammthalogengehalt von 15.52 pCt. (ber. 15.46 pCt.).

Erwähnenswerth ist, dass sowohl das Elaïdodistearin selbst, als auch sein Chlorjodadditionsproduct im Gegensatz zu den isomeren Verbindungen nur einen Schmelzpunkt zeigen: die geschmolzene und

wieder erstarrte Substanz schmilzt ebenso wie die durch Krystallisation erhaltene bei 61° resp. 57—58°.

Die hier mitgetheilten Versuche regen in mehrfacher Beziehung zu weiteren Arbeiten an. Vor Allem erhebt sich die Frage, ob nicht gemischte Glyceride im Thier- und Pflanzen-Reich weit verbreiteter sind, als man zur Zeit vermuthet, und ob man in ihren Chlorjodadditionsproducten nicht ein Mittel besitzt, um sie zu isoliren und in fester, krystallisationsfähiger Form zu gewinnen. Wir haben in der That bereits aus Butter und aus Leinöl krystallisirte chlor- und jodhaltige Körper gewinnen können, die ganz ähnliche Eigenschaften zeigen, wie die oben beschriebenen Körper, deren völlige Reindarstellung und Analyse indessen noch aussteht. Auch aus Elaïdin — so ziemlich dem einzigen leicht rein herzustellenden, ungesättigten Glycerid — haben wir die Chlorjodverbindung gewonnen, um sie demnächst genauer zu untersuchen.

Berlin, Februar 1899.

---

57. F. Raschig: Zur Kenntniss des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 17. Februar.)

In diesen Berichten 32, 241 bereichert S. Tanatar unsere Kenntniss des Hydroxylamins durch eine einfache Reaction, welche beweisen soll, dass Hydroxylamin in saurer Lösung oxydirend wirken könne. Er behauptet nämlich, schweflige Säure werde durch Hydroxylaminsalze zu Schwefelsäure oxydirt, wobei das Hydroxylamin vollständig in Ammoniak übergehe.

In Wirklichkeit handelt es sich hier, wie ich vor 12 Jahren gezeigt habe (diese Berichte 20, 587; Ann. d. Chem. 241, 161—252), um keine Oxydationswirkung. Es entsteht vielmehr in glatter Condensation Sulfaminsäure, $NH_2.SO_3H$; und die Krystalle, welche Tanatar beim Eindampfen seines Reactionsgemisches erhielt, sind wahrscheinlich nicht schwefelsaures Ammoniak gewesen, wie er meint, sondern Sulfaminsäure, welche sehr leicht und schön krystallisirt. Hat Tanatar aber wirklich Ammonium-Bisulfat erhalten, so ist dieses zweifellos secundär, durch nachträgliche Spaltung der Sulfaminsäure unter Wasseraufnahme entstanden.

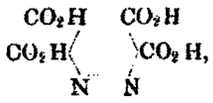
Ludwigshafen a. Rh., den 16. Februar 1899.

58. S. Gabriel und James Colman: Synthese des Pyridazins und seiner Derivate.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.]

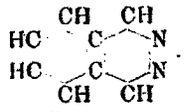
Das Pyridazin, $C_4H_4N_2$, welches von E. Täuber[1]) aus dem Phenazon,

gewonnen worden ist, indem er dieses zunächst zur Pyridazintetracarbonsäure,



oxydirte und alsdann aus ihr 4 Moleküle Kohlensäure abspaltete, steht bezüglich seiner Constitution zum Phtalazin in demselben Verhältniss wie das Benzol zum Naphtalin:

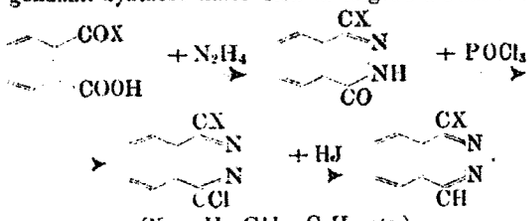
Pyridazin



Phtalazin.

Wir haben daher versucht, die Synthese des Phtalazins bezw. seiner Derivate, die von S. Gabriel und seinen Mitarbeitern[2]) ausgeführt worden ist, unter Benutzung eines entsprechend gewählten Ausgangsmaterials zum Aufbau des Pyridazins und seiner Abkömmlinge zu verwerthen.

Die genannte Synthese hatte sich in folgenden Phasen vollzogen:

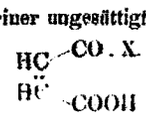


(X = H, CH_3, C_2H_5 etc.)

[1]) Diese Berichte 28, 451.

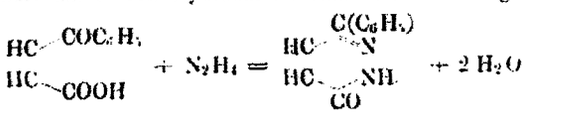
[2]) S. Gabriel und A. Neumann, diese Berichte 26, 521, 705; S. Gabriel und G. Eschenbach, ebenda 30, 54; O. Bromberg, ebenda 29, 1440. S. auch die später erscheinenden Arbeiten von G. Daube und V. Paul. Bezüglich des Phtalazins vgl. S. Gabriel und G. Pinkus, ebenda 26, 2210, sowie S. Gabriel und Fr. Müller, ebenda 28, 1830.

Man sollte also, wenn man auf analogem Wege zu einem Pyridazin gelangen wollte, von einer ungesättigten γ-Ketonsäure der Formel:



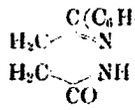
ausgehen.

Eine leicht zugängliche Säure dieser Constitution ist die Benzoylacrylsäure, $C_6H_5 . CO . CH : CH . CO_2H$, welche am bequemsten nach H. v. Pechmann[1]) aus Maleïnsäureanhydrid und Benzol unter Zuhülfenahme von Aluminiumchlorid bereitet wird. Unsere Versuche, 1 Mol. dieser Säure mit 1 Mol. Hydrazin im Sinne der Gleichung



zu Phenylpyridazon umzusetzen, schlugen jedoch fehl, indem wenigstens unter den von uns innegehaltenen Bedingungen nur 1 Mol. Wasser austrat und das Hydrazon der angewandten Säure sich bildete.

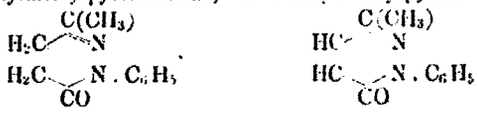
Wir griffen deshalb auf die entsprechende gesättigte γ-Ketonsäure, die Benzoylpropionsäure, $C_6H_5CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, zurück, deren Ester nach Th. Curtius[2]) und E. v. Rothenburg[3]) mit Hydrazin in erwünschter Weise zum Phenylpyridazinon (Phenylpyridazolon).



zusammentritt.

Für unser nächstes Ziel, aus dieser Verbindung je 1 Wasserstoffatom der beiden Methylengruppen abzuspalten und zum Phenylpyridazon zu gelangen, glaubten wir eine Beobachtung von Friedrich Ach[4]) verwerthen zu können; der genannte Forscher hat nämlich gezeigt, dass durch Einwirkung von Chlorphosphor

Phenylmethylpyridazinon[5]) in Phenylmethylpyridazon



übergeht.

[1]) Diese Berichte 15, 885; s. a. W. Königs und E. Wagstaffe, ebenda 26, 558.

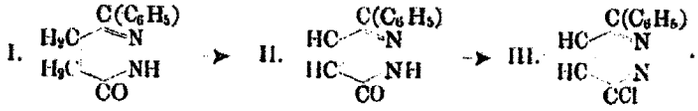
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 50, 508 (diese Berichte 28, R. 69).

[3]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 140 (diese Berichte 28, R. 240).

[4]) Ann. d. Chem. 253, 44 (diese Berichte 22, R. 673).

[5]) = Anhyrid der Phenylhydrazonlävulinsäure.

Man sollte demnach erwarten, dass unter analogen Bedingungen Phenylpyridazinon (I) in Phenylpyridazon (II) resp. weiter in Phenylchlorpyridazin (III) übergehen würde:



Versuche, die wir nach dieser Richtung mit Phosphortri- und -pentachlorid sowie mit Phosphoroxychlorid in der Hitze wie bei gewöhnlicher Temperatur anstellten, lieferten jedoch keine fassbaren Producte.

Dagegen vermochten wir die gewünschte Wasserstoffabspaltung, d. h. den Uebergang von I in II, dadurch zu bewerkstelligen, dass wir uns des Broms bedienten.

Das so gewonnene Phenylpyridazon konnte durch Phosphoroxychlorid in Phenylchlorpyridazin (III) umgewandelt und dies durch Jodwasserstoff zu Phenylpyridazin reducirt werden.

Wir stellten uns nun die weitere Aufgabe, aus dieser Base das Phenyl durch Oxydation etc. zu entfernen, um zum Pyridazin selber *zu gelangen*.

Da die Aboxydation des Phenyls bekanntlich erleichtert wird, wenn man es zuvor hydroxylirt, so wurde die Base nitrirt und dann über die Amidoverbindung in ein Hydroxylderivat verwandelt.

Bei diesen zahlreichen Operationen schmolz aber das Material derart zusammen, dass zur Beschaffung einer für die Oxydation ausreichenden Menge Oxybase ein sehr grosser Aufwand von Material erforderlich gewesen wäre.

Um nun die drei letztgenannten Operationen der Nitrirung, Amidirung und Hydroxylirung zu ersparen, wählten wir die Ausgangsmaterialien derart, dass unter Beibehaltung des oben skizzirten synthetischen Ganges statt des Phenylpyridazins direct ein Oxyphenylpyridazin resultirte. Zu dem Ende wurde statt der Benzoylpropionsäure, die man bekanntlich aus Bernsteinsäureanhyrid und Benzol mit Chloraluminium erhält, deren Aethoxylderivat, $C_2H_5O.C_6H_4CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (Aethoxybenzoylpropionsäure), aus Bernsteinsäureanhydrid und Phenetol synthetisirt. Die weiteren Umwandlungen dieser Säure vollzogen sich wesentlich im erwarteten Sinne und ergaben das gewünschte Oxyphenylpyridazin; dies wurde zur Pyridazincarbonsäure oxydirt, welche beim Schmelzen in Kohlensäure und Pyridazin zerfiel.

I. Benzoylacrylsäure.

Die *Darstellung der Benzoylacrylsäure* möge mit einigen Worten geschildert werden, da ihr Entdecker, v. Pechmann, nur kurz erwähnt, dass sie aus Benzol, Maleïnsäureanhydrid und Chloraluminium

entsteht. Eine Lösung von 10 g Maleïnsäureanhydrid in 100 ccm Benzol wird im Kolben allmählich mit 15 g Chloraluminium (gepulvert) unter Umschütteln versetzt und unter zeitweiligem Umschwenken 6 Stunden lang im Wasserbade auf 55—60° erwärmt. Dabei tritt eine langsame Salzsäureentwickelung ein, die schliesslich ganz aufhört. Alsdann wird der Kolbeninhalt, eine zähe, dickflüssige Masse unter einer klaren Benzolschicht, mit 40 ccm Wasser und einigen Cubiccentimetern Salzsäure durchgeschüttelt, wobei die zähe Masse unter freiwilliger Erwärmung verschwindet. Die klare Benzolschicht wird noch warm von der sauren Unterlauge getrennt und mit Wasser gewaschen; sie erfüllt sich schon beim Erkalten mit Krystallen der Benzoylacrylsäure, die man der Benzolschicht durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge völlig entzieht und mit Salzsäure aus der Lösung niederschlägt. Die Rohsäure (12 g) liefert beim Umkrystallisiren aus etwa 480 ccm kochendem Wasser etwa 9 g reine Säure.

Die *Einwirkung des Hydrazins* auf die vorliegende Säure wurde unter ähnlichen Bedingungen geprüft, wie sie weiter unten bei den gesättigten Ketonsäuren innegehalten worden sind. Es wurden 2 g der Säure mit 10 ccm Wasser übergossen und so lange mit wässrigem Hydrazin versetzt, bis eben neutrale Lösung eingetreten war. Die Flüssigkeit gestand beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach wenigen Minuten zu einem Krystallbrei; nach einstündigem Erhitzen liess man ihn erkalten, sog ihn ab und krystallisirte ihn aus siedendem Alkohol um. Die Substanz bildet feine, zu Flocken vereinigte, farblose Kryställchen und schmilzt bei 185—186° unter Aufschäumen zusammen; die Schmelze erstarrt dann wieder krystallinisch und verflüssigt sich nun noch nicht bei 250°. Der neue Körper ist, wie seine leichte Löslichkeit in verdünntem Ammoniak zeigt, eine Carbonsäure und zwar der Analyse zu Folge das

Hydrazon der Benzoylacrylsäure,

$C_6H_5.C(:N_2H_2)CH:CH.CO_2H$.

0.1022 g Sbst.: 0.2391 g CO_2, 0.0509 g H_2O.

$C_{10}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 63.15. H 5.26.

Gef. » 63.68, » 5.52.

Es gelang uns nicht, durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser das vorliegende Hydrazon in das unten beschriebene Phenylpyridazon überzuführen.

II. Benzoylpropionsäure.

Zur *Darstellung* dieser Säure soll man nach E. Burcker[1]) 10 Theile Benzol mit 1 Theil Bernsteinsäureanhydrid und 1.5 Theilen

[1]) Ann. chim. phys. [5] 26, 435.

gepulvertem Chloraluminium 4 Tage in der Kälte stehen lassen. Wir fanden es vortheilhafter, die Menge des Benzols auf die Hälfte (5 Theile) herabzusetzen und das Gemisch 6 Stunden lang im Wasserbade auf 60° zu erhalten. Während dieser Zeit entwickelten die zähen, braunen Brocken, die das Benzol durchsetzten, langsam Salzsäure; alsdann wurde zur Zersetzung der Aluminiumverbindungen Wasser und etwas Salzsäure zugefügt, und aus dem Kolbeninhalt das Benzol mit Dampf abgeblasen. Das im Kolben verbliebene Oel erstarrte beim Erkalten krystallinisch; es wurde gewaschen, mit verdünnter Natronlauge bis zur eben eintretenden alkalischen Reaction gekocht und die Lösung, welche Benzoylpropionsäure neben unveränderter Bernsteinsäure enthielt, — ohne sie vorher von ungelösten flockigen Verunreinigungen abzufiltriren — mit heisser Chlorbaryumlösung so lange versetzt, als noch eine Fällung (Baryumsuccinat) eintrat. Aus der nunmehr nach dem Erkalten filtrirten Lösung fiel farblose Benzoylpropionsäure auf Zusatz von Salzsäure aus. Ausbeute: 32 g aus 50 g Bernsteinsäureanhydrid[1]).

Dass der (Methyl-) Ester der Ketonsäure leicht in Phenylpyridazinon übergeht, haben Th. Curtius[2]) und E. v. Rothenburg[2]) gezeigt. Im vorliegenden Falle war es bequemer, die

Einwirkung des Hydrazins an der Säure selber zu probiren, die dann auch zum gewünschten Körper führte. Zu dem Ende wurden 30 g Benzoylpropionsäure in 160 ccm Normal-Kali heiss gelöst, mit einer heissen Lösung von 21 g Hydrazinsulfat in 160 ccm Normal-Kali versetzt und 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei schoss das Phenylpyridazinon in langen Nadeln an und seine Menge nahm noch beim Erkalten der Flüssigkeit zu. Es schmilzt, wie Curtius angiebt, bei 149—150°.

Phenylpyridazinon und Brom.

Man löst 70 g Phenylpyridazinon in 200 ccm Eisessig durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf und tröpfelt 65 g Brom ein; sobald sich die ersten Tropfen entfärbt haben, nimmt man die Lösung vom Wasserbade, da sich während der Reaction reichlich Wärme entwickelt. Ist alles Halogen zugeflossen, so erhitzt man die nahezu farblose Lösung noch 15 Minuten auf 100°; sie erstarrt beim Erkalten — zuweilen auch schon in der Wärme — zu einem Krystallbrei, den man nach mehrstündigem Stehenlassen absaugt und auf Thon trocknet. Die neue Substanz ist anscheinend Monobromphenylpyridazinon; von ihrer Analyse wurde Abstand genommen, da sie beim Umkrystallisiren leicht Bromwasserstoff verliert.

[1]) M. Kugel (Ann. d. Chem. 299, 50) hat nach Bucker's Verfahren 70 g Benzoylpropionsäure aus 100 g Bernsteinsäureanhydrid erhalten.

[2]) s. oben.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem, wasserhaltigem Alkohol erhält man Krystalle, welche nur noch Spuren Brom enthalten und für die weiter unten geschilderten Umsetzungen genügend rein sind: sie bestehen aus

3-Phenylpyridazon, $C_6H_5.C\begin{matrix}<CH:CH>\\ N\quad NH\end{matrix}>CO$.

Der für die Analyse bestimmte Antheil ward mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, ohne dass er die Halogenreaction (Grünfärbung der Flamme beim Verbrennen am Kupferdraht) völlig verloren hätte:

I. 0.2233 g Sbst.: 0.5719 g CO_2, 0.0958 g H_2O.
II. 0.2137 g Sbst.: 0.5493 g CO_2, 0.1010 g H_2O.
III. 0.2211 g Sbst.: 0.5698 g CO_2, 0.1010 g H_2O.
IV. 0.1685 g Sbst.: 24.4 ccm N (22.5°, 751 mm).
V. 0.1037 g Sbst.: 21.5 ccm N (21.5°, 759.5 mm).

$C_{10}H_8N_2O$. Ber. C 69.77, H 4.65, N 16.28.
Gef. » 69.80, 70.08, 70.28, » 4.80, 5.20, 5.08, » 16.16, 16.60.

Die Substanz löst sich leicht in heissem Alkohol, schwer in heissem Wasser und schmilzt bei 201—202°.

Sie wird im Gegensatz zum Pyridazinon mit Leichtigkeit von fixen Alkalien gelöst und scheidet sich aus dieser Lösung durch Säure oder Salmiak wieder aus.

Phenylpyridazon und Phosphoroxychlorid

geben, wenn sie im Mengenverhältniss von 10 g zu 30 ccm gemischt und dann gelinde gekocht werden, sehr bald eine farblose Lösung. Nach $^1/_4$-stündigem Erhitzen giesst man sie auf zerstossenes Eis, wobei sich nach dem Zerfall des überschüssigen Chlorids ein Krystallbrei bildet (10 g). Die abgesogene Masse liefert beim Umkrystallisiren aus etwa 10 Theilen heissem Alkohol lange, flache, farblose Nadeln (8.5 g) vom Schmp. 160°, welche bestehen aus

3-Phenyl-6-chlorpyridazin, $C_6H_5.C\begin{matrix}<CH:CH.\\ N\quad N>\end{matrix}C.Cl$.

I. 0.2379 g Sbst.: 0.5540 g CO_2, 0.0815 g H_2O.
II. 0.1985 g Sbst.: 26.2 ccm N (23°, 759 mm).
III. 0.1508 g Sbst.: 0.1160 g AgCl.

$C_{10}H_7ClN_2$. Ber. C 63.00, H 3.67, N 14.70, Cl 18.63.
Gef. » 63.58, » 3.82, » 14.86, » 18.56.

Die Substanz ist eine schwache Base; sie wird aus ihrer Lösung in starker Salzsäure durch Wasser wieder niedergeschlagen.

Beim Kochen mit alkoholischem Natriummethylat liefert der Körper Kochsalz und eine in Alkohol leicht lösliche, chlorfreie Base in fächerförmig verwachsenen Nadeln vom Schmp. 116—117°, welche offenbar 3-Phenyl-6-methoxypyridazin, $C_4H_2(C_6H_5)(OCH_3)N_2$,

darstellt, sich nicht in verdünnter Salzsäure löst und schön krystallisirte Salze mit Chlorwasserstoff, Kaliumbichromat, Pikrinsäure und Gold- und Platin-Chlorid ergiebt.

Phenylchlorpyridazin und Jodwasserstoff.

Lässt man ein Gemisch von 2.5 g rothem Phosphor, 5 g Chlorbase und 30 ccm Jodwasserstoffsäure (Schmp. 127°) 1—2 Stunden am Rückflusskühler kochen, so bilden sich gelblichgraue Krusten resp. Brocken, welche ausser dem unveränderten Phosphor in der Säure schwimmen. Die nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirte und ausgewaschene Masse wird mit viel absolutem Alkohol ausgekocht und die Lösung siedend vom Phosphor abfiltrirt, worauf sie beim Erkalten schneeweisse Nädelchen abscheidet. Der Körper sintert von etwa 163° an, schmilzt bei 169—170° und ist den Analysen zu Folge

3-Phenyl-6-jodpyridazin, $C_4H_2J(C_6H_5)N_2$.

0.2663 g Sbst.: 0.2212 g AgJ.

$C_{10}H_7JN_2$. Ber. 45.03. Gef. 44.89 J.

Kocht man das obige Gemisch der Chlorbase mit Jodwasserstoff und Phosphor dagegen längere Zeit, nämlich 4—5 Stunden lang, so ist nach Verlauf dieser Zeit die Jodbase völlig in Lösung gegangen und nur noch rother Phosphor ungelöst. Es werden nun 30 ccm heisses Wasser zugefügt und die Lösung heiss filtrirt; das Filtrat erstarrt meist freiwillig oder beim Zusatz von noch etwas Wasser allmählich zu einem Brei flacher, gelber Nadeln; sie stellen das Jodhydrat einer halogenfreien Base dar. Diese ist das erwartete

3-Phenylpyridazin, $C_6H_5C\begin{matrix}CH:CH\\N-N\end{matrix}CH$.

Die aus der Lösung des Jodhydrats mit Kali abgeschiedene Base erstarrt krystallinisch, schiesst aus kochendem Wasser oder Ligroïn in flachen, langen Nadeln an, die getrocknet eine perlmutterglänzende Masse bilden, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 102—103° und siedet unzersetzt bei 330—332° (unc.). Sie sublimirt langsam auf dem Wasserbade in irisirenden Blättchen und riecht sehr ähnlich dem Diphenyl.

I. 0.2090 g Sbst.: 0.5928 g CO_2, 0.1011 g H_2O.
II. 0.2318 g Sbst.: 37.6 ccm N (25° 759 mm).

$C_{10}H_8N_2$. Ber. C 76.92, H 5.13, N 17.95.
Gef. » 77.36, » 5.37, » 18.07.

Das vom Jodhydrat (s. o.) der Base entfallene Filtrat liefert, wenn man es zur Wiedergewinnung der Jodwasserstoffsäure im Vacuum eindampft, einen dunkeln, zähen Rückstand; aus ihm können, wenn man ihn in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefligsäure löst, mit Kali weitere Mengen Phenylpyridazin abgeschieden werden.

Die Gesammtausbeute aus 75 g Chlorbase betrug 31 g destillirtes Phenylpyridazin, d. h. 50 pCt. der Theorie. Die Base löst sich leicht in Säuren und liefert schön krystallisirende Salze.

Das Chlorplatinat, $(C_{10}H_8N_2)_2H_2PtCl_6$, schiesst in haarfeinen schwach gelblichen Nadeln an.

0.2219 g Sbst.: 0.0610 g Pt.

$C_{20}H_{16}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 26.91. Gef. Pt 27.49.

Das Chloraurat, $C_{10}H_8N_2 . HAuCl_4$, fällt aus der Lösung des Chlorhydrats zunächst als zähes, gelbes Gerinnsel, ballt sich zu einer harzigen Masse zusammen, wird durch Kochen mit 20-procentiger Salzsäure krystallinisch und geht dann in Lösung, die beim Erkalten zu einem Brei goldgelber gekrümmter Nadeln erstarrt. Schmp. 159°.

0.309 g Sbst.: 0.1235 g Au.

$C_{10}H_9N_2AuCl_4$. Ber. Au 39.72. Gef. Au 38.89.

Das Jodhydrat, $C_{10}H_8N_2 . HJ$, ist oben beschrieben:

0.2605 g Sbst.: 0.2155 g Ag. J.

$C_{10}H_9N_2J$. Ber. J 44.72. Gef. J 44.71.

Das Pikrat fällt aus der alkoholischen Lösung der Componenten in krystallinischen Körnern vom Schmp. 127° aus.

Derivate des Phenylpyridazins.

a) *Hydrirung.* In eine am Rückflusskühler siedende Lösung von 2 g Phenylpyridazin in 100 ccm absolutem Alkohol trägt man 10 g Natrium ein. Sobald das Metall in Lösung gegangen ist, wird der Alkohol mit Dampf abgeblasen; das im Kolben verbliebene, auf der Natronlauge schwimmende, basische Oel (1.9 g) zieht man mit Aether aus und übergiesst es nach Verjagen des Aethers mit verdünnter Salpetersäure, wobei es unter starker Erwärmung und Röthung sich momentan löst. Die Lösung erstarrt schnell zu röthlichen Krystallen, die man absaugt, mit Salpetersäure wäscht und aus ca. 4 ccm siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Sie sind den Analysen nach das

Nitrat des Phenylhexahydropyridazins,

$$C_6H_5.HC<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\NH\ .\ NH\end{matrix}>CH_2,\ HNO_3.$$

0.2020 g Sbst.: 0.3880 g CO_2, 0.1251 g H_2O.
0.2298 g Sbst.: 0.4508 g CO_2, 0.1448 g H_2O.
0.1185 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 766 mm).
0.1382 g Sbst.: 22.0 ccm N (17°, 774 mm).

$C_{10}H_{14}N_2 . HNO_3$.	Ber.	C 53.33,	H 6.67,	N 18.67.
	Gef.	» 52.39, 53.50,	» 6.88, 7.00,	» 18.18, 18.89.

Das Salz bildet farblose, derbe, flache Nadeln, sintert von 179° an und schmilzt bei 187°. Die daraus durch Kali abgeschiedene

Base ist ein Oel, welches sich merklich in Wasser mit alkalischer Reaction löst, fettaminartig riecht und Fehling'sche Lösung reducirt.

Das Pikrat der Base, $C_{10}H_{14}N_2 . C_6H_3N_3O_7$, tritt in schwerlöslichen, gelben Prismen oder Stäbchen vom Schmp. 170—171° auf.

0.1950 g Sbst.: 0.3518 g CO_2, 0.0813 g H_2O.

$C_{16}H_{17}N_5O_7$. Ber. C 49.10, H 4.35.
Gef. » 49.20, » 4.63.

Aus der vom rohen Nitrat entfallenen salpetersauren Mutterlauge konnten nach dem Uebersättigen mit Alkali kleine Mengen eines basischen Oeles abgeblasen werden, das dem Wasser alkalische Reaction ertheilte; aus Mangel an Material unterblieb seine Untersuchung.

b) *Nitrirung.* Eine Lösung von 2 g Phenylpyridazin in 8 ccm Vitriolöl wird unter Kühlung allmählich mit 1.4 g Kaliumnitrat versetzt und nach 15 Minuten in 120 ccm Wasser gegossen; die klare abgekühlte Lösung übersättigt man unter Kühlung mit Ammoniak. Es entsteht eine gelbliche Emulsion, welche man absaugt, wäscht und aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt. Der Körper bildet mikroskopische Nädelchen, löst sich in heissem Benzol und Alkohol, sowie in Säuren und wird aus seiner Lösung in Essigester durch Ligroïn wieder abgeschieden. Er ist den Analysen zu Folge

Nitrophenylpyridazin, $C_{10}H_7N_2 . NO_2$,

und zwar anscheinend ein Gemisch von Isomeren, da er in der Hauptmenge bei ca. 151° schmilzt, der Rest erst gegen 195° völlig geschmolzen ist.

0.2133 g Sbst.: 0.4655 g CO_2, 0.0706 g H_2O.

$C_{10}H_7N_3O_2$. Ber. C 59.70, H 3.48.
Gef. » 59.52, » 3.69.

Zur *Reduction* wird eine Lösung von 2 g Nitrobase in 15 ccm rauchender Salzsäure mit 7 g krystallisirtem Zinnchlorür versetzt. Die Mischung trübt sich milchig, erhitzt sich stark, nachdem man sie gelinde angewärmt hat, und wird völlig klar, um beim Erkalten krystallinisch zu erstarren. Die Krystalle werden auf Thon abgesogen, dann in Wasser gelöst, die Lösung mit Kali bis zur Wiederauflösung des Zinns übersättigt und dann mehrmals mit Aether ausgezogen. Die Auszüge hinterlassen beim Verdunsten ein gelbes Oel (1.5 g), welches beim Reiben zu einer kreideähnlichen Masse erstarrt. Sie löst sich leicht in kochendem Wasser oder Alkohol, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombischen Täfelchen, erweicht gegen 110°, schmilzt bei 120—124° und löst sich leicht in Säuren. Die Base ist Amidophenylpyridazin, $C_{10}H_7N_2 . NH_2$.

0.1500 g Sbst.: 0.3866 g CO_2, 0.0751 g H_2O.

$C_{10}H_9N_3$. Ber. C 70.17, H 5.26.
Gef. 70.29, » 5.26.

Zur Ueberführung in die *Oxybase* wird 0.5 g Amidobase in 10 ccm 10-proc. Schwefelsäure gelöst, mit 0.2 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser versetzt und dann langsam erwärmt. Nach Beendigung der Gasentwickelung wird die Lösung von dunkeln Flocken abfiltrirt, mit Thierkohle entfärbt und mit Ammoniak übersättigt. Es entsteht dabei eine Emulsion, die sich zu Kryställchen (0.15 g) verdichtet. Die Substanz löst sich leicht in fixem Alkali und schiesst aus kochendem Wasser in breiten, glimmerartigen Plättchen an, welche bei ca. 170° erweichen und bei 177—180° schmelzen. Die Analysen deuten auf das erwartete Oxyphenylpyridazin, $C_{10}H_7N_2.OH$.

0.1651 g Sbst.: 0.4258 g CO_2, 0.0738 g H_2O.

$C_{10}H_8N_2O$. Ber. C 69.77, H 4.65.
Gef. » 70.34, » 4.96.

Es ist mit dem weiter unten beschriebenen *p*-Oxyphenylpyridazin nicht identisch.

III. *p*-Aethoxybenzoylpropionsäure[1]), $C_2H_5O.C_6H_4CO.CH_2.CH_2.CO_2H$.

Zur *Darstellung* dieser Säure werden 10 g Bernsteinsäureanhydrid in 50 ccm Phenetol heiss gelöst und die Lösung schnell unter Umschwenken abgekühlt, damit das Anhydrid sich möglichst fein vertheilt wieder abscheidet. Dann fügt man unter Umschütteln 15 g Chloraluminium (gepulvert) allmählich hinzu, wobei unter freiwilliger Erwärmung und Salzsäureentwickelung eine homogene, zähe, flüssige, rothe Masse entsteht. Nachdem der mit einem Chlorcalciumrohr verschlossene Kolben 5 Stunden gestanden hat, versetzt man das Product mit Wasser und etwas Salzsäure, wobei die Farbe verschwindet. Dann bläst man das unveränderte Phenetol mit Dampf ab. Das im Kolben verbliebene Oel erstarrt beim Erkalten, wird sammt den nach dem Abkühlen aus der wässrigen Schicht abgeschiedenen Krystallen abfiltrirt und in 50 ccm siedendem, 96-procentigem Alkohol gelöst. Aus der Lösung schiesst die neue Säure in rhombischen, flachen Platten vom Schmelzpunkt 138—139° an. Die Ausbeute betrug 10—14 g.

[1]) Aus der Beobachtung Nourrisson's (diese Berichte 19, 989), dass sich aus Phtalsäureanhydrid und Anisol Para-Anisolphtaloylsäure, $(2)CO_2H.C_6H_4.\overset{(1)}{CO}.C_6H_4.OCH_3(4)$ bildet, lässt sich schliessen, dass die obige analoge Condensation zwischen Bernsteinsäureanhydrid und Phenetol ebenfalls zu einer Paraverbindung, $CO_2H.C_2H_4.\overset{(1)}{CO}.C_6H_4.OC_2H_5(4)$, geführt hat.

Zwei von Hrn. stud. F. Ehrlich ausgeführte Analysen ergaben:

0.1496 g Sbst.: 0.3548 g CO_2, 0.0929 g H_2O.
0.1839 g Sbst.: 0.4402 g CO_2, 0.1083 g H_2O.

$C_{19}H_{14}O_4$. Ber. C 64.87, H 6.31.
Gef. » 64.68, 65.28, » 6.90, 6.54.

Umsetzung mit Hydrazin.

Man löst 10 g der vorbeschriebenen Säure in 45 ccm *n*-Natron, fügt dazu eine Lösung von 5.9 g Hydrazinsulfat in 45 ccm *n*-Natron und erhitzt die Mischung 1 Stunde im Kolben auf dem Wasserbade; sie erstarrt schon in den ersten 10 Minuten zu einem Brei farbloser, flacher, langer Nadeln, die man nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt (7.5 g). Die Substanz erweicht bei ca. 142°, schmilzt bei 145—146°, löst sich schwer in kochendem Wasser, leichter in siedendem Alkohol und ist nach einer Analyse des Hrn. stud. C. Knabe das erwartete

p-Phenetylpyridazinon, $C_2H_5O.C_6H_4.C\begin{matrix}<CH_2 \\ N\end{matrix}.\begin{matrix}CH_2> \\ NH\end{matrix}CO$.

0.1546 g Sbst.: 0.3752 g CO_2, 0.0922 g H_2O.

$C_{12}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 66.05, H 6.42.
Gef. » 66.19, » 6.53.

Phenetylpyridazinon und Brom.

Während bei der oben beschriebenen Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Phenylpyridazinon ein Bromderivat auftritt, das bei dem Umkrystallisiren das Brom wieder völlig verliert, erhält man bei der analogen Bromirung von Phenetylpyridazinon mit nur 1 Mol.-Gew. Brom Producte, die Brom hartnäckig zurückhalten. Diese Erscheinung ist offenbar darauf zurückzuführen, dass im letzteren Fall das Halogen nicht nur in ein Methylen des Pyridazinonringes eintritt, sondern auch in den Phenetylrest eingeht, welcher der Bromirung leichter zugänglich ist, als der Phenylrest.

Wir haben daher statt eines Moleküls Brom deren zwei in Anwendung gebracht und dadurch ein Product erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren von den beiden, zunächst aufgenommenen Bromatomen nur noch eines zurückhielt, das sich zweifellos im Phenetylreste befindet, während das zweite als Bromwasserstoff ausgetreten ist und dadurch die Doppelbindung zwischen den beiden Methylenkohlenstoffatomen des Phenetylpyridazinons bewirkt hat:

$$C_2H_5O.C_6H_4.C\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\ N \quad NH\end{matrix}CO + Br_4$$

$$= C_2H_5O.C_6H_3Br.C\begin{matrix}CHBr.CH_2\\ N \quad NH\end{matrix}CO^{1)} + 2HBr$$

$$= C_2H_5O.C_6H_3Br.C\begin{matrix}CH:CH\\ N-NH\end{matrix}CO + 3HBr.$$

Bromphenetylpyridazon.

Die Bromirung gestaltete sich demnach wie folgt:

22 g Phenetylpyridazinon werden in 200 ccm kaltem Eisessig gelöst und zunächst mit 16 g Brom versetzt; es entsteht ein ziegelrothes Krystallpulver, dessen Farbe sehr bald in Gelb umschlägt, indem das Ganze zu einem gelben Krystallbrei gesteht. Auf's Wasserbad gestellt, wird letzterer immer heller und bildet schliesslich eine farblose Lösung. In diese (heiss) werden nun von Neuem 16 g Brom eingetröpfelt, dessen Färbung fast völlig verschwindet; alsdann giebt man 200 ccm heisses Wasser und einige Cubiccentimeter wässrige Schwefligsäure zur Bindung des freien Broms hinzu. Die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten farblose, schiffförmige Nadeln (20 g) ab, welche um 220° zu sintern beginnen und bei 240—243° schmelzen, aus heisser, starker Essigsäure in schönen, wasserhellen Rhomben anschiessen und von fixem Alkali, nicht von Ammoniak gelöst werden.

0.1374 g Sbst.: 0.0874 g AgBr.
0.1219 g Sbst.: 10.2 ccm N (16°, 752 mm).
0.1448 g Sbst.: 12.0 ccm N (19°, 766 mm).

$C_{12}H_{11}BrN_2O_2Br$. Ber. Br 27.12, N 9.49.
Gef. » 27.07, » 9.78, 9.75.

Bromphenetylpyridazon und Phosphoroxychlorid

werden in dem Mengenverhältniss 25 g : 75 ccm 15 Minuten gelinde gekocht. die klare Lösung auf zerschlagenes Eis gegossen, der nach der Zersetzung des Chlorids entstandene Krystallbrei abgesogen, gewaschen und in etwa 500 ccm siedendem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten schiessen lange, farblose Nadeln (18.5 g) vom Schmp. 152—153° an, welche sich in starker Salzsäure lösen und durch Wasser wieder abgeschieden werden. Sie sind das erwartete

3-Bromphenetyl-6-chlorpyridazin.

$$C_2H_5O.C_6H_3Br.C\begin{matrix}CH:CH\\ N \quad N\end{matrix}C.Cl.$$

0.2242 g Sbst.: 0.2373 g (AgCl + AgBr).

$C_{12}H_{10}BrClN_2O$. Ber. (Cl + Br) 36.84.
Gef. » 36.88.

---

[1]) Das Brom im Pyridazinonring kann auch an dem mit CO verknüpften Kohlenstoffatom stehen.

Bromphenetylchlorpyridazin und Jodwasserstoff.

Eine innige Mischung von 60 g Bromchlorkörper mit 30 g rothem Phosphor wird mit 300 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die anfangs entstandene graugelbe, pulvrige Masse in Lösung gegangen und die Säure nur noch vom überschüssigen Phosphor erfüllt ist. Dies ist nach etwa 5-stündigem Kochen der Fall. Den Kolbeninhalt giesst man noch heiss in eine Schale, lässt ihn einige Stunden erkalten und saugt die dabei abgeschiedenen röthlichen Krystallkrusten sammt dem Phosphor über einem Conus, dann auf Thon ab; sie werden nun in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefligsäure gelöst, die Lösung filtrirt und noch heiss mit Ammoniak schwach übersättigt, worauf sich ein weisses, aus kleinen Nädelchen bestehendes Pulver abscheidet, die nach dem Trocknen eine kreideähnliche Masse darstellt (24 g). Letztere ist das gesuchte

3-*p*-Oxyphenylpyridazin, $HO.C_6H_4.C\begin{matrix}<CH:CH>\\ N \quad\quad N\end{matrix}CH.$

0.1885 g Sbst.: 0.4799 g CO_2 und 0.0825 g H_2O.
0.1369 g Sbst.: 20 ccm N (18.5°, 756 mm).

$C_{10}H_8N_2O$. Ber. C 69.77, H 4.65, N 16.28.
Gef. » 69.40, » 4.86, » 16.81.

Die Oxybase löst sich schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Benzol, ziemlich leicht in heissem Essigester, spurenweise in Aether; sie wird ferner von Säuren und fixen Alkalien aufgenommen.

Somit ist durch die kochende Jodwasserstoffsäure das Molekül des Bromphenetylchlorpyridazins an drei Stellen angegriffen, d. h. Aethyl, Chlor und Brom durch Wasserstoff ersetzt worden.

Oxydation des Oxyphenylpyridazins.

Man löst 21 g Phenoxybase in etwa 125 ccm *n*-Kali unter Erwärmen auf, verdünnt die Flüssigkeit mit etwa 1.5 L kaltem Wasser und lässt in die durch eine Turbine bewegte Lösung 5-procentige Permanganatlösung eintröpfeln, welche zunächst momentan entfärbt wird; wenn etwa 2500—2700 ccm hinzugeflossen sind, bleibt die Färbung bestehen. Jetzt wird das Ganze nach Zusatz von etwas Alkohol gekocht, bis die Röthung verschwunden ist, die Lösung vom Braunstein abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure eben schwach angesäuert und über freiem Feuer, schliesslich auf dem Wasserbade bis zum Brei abgedampft. Die braune Masse nimmt man mit der eben hinreichenden Menge lauen Wassers auf und versetzt die tiefbraune Lösung mit verdünnter Salzsäure so lange, als sich noch ein rehfarbenes, feines, amorphes Pulver abscheidet, das sich beim Erwärmen zu schwarzen Massen zusammen-

hallt. Die davon nach dem Erkalten abfiltrirte Lösung ist nur noch hellgelb gefärbt, oder hellt sich zu dieser Farbe auf, wenn man vorsichtig kleine Mengen Salzsäure hinzufügt und filtrirt. Sie wird nun kochend heiss mit heisser Kupfervitriollösung versetzt, wobei sie sich grün färbt und ein blaugrünes, sandiges Krystallpulver ausfallen lässt. Dies saugt man nach einigen Stunden ab, löst es nach dem Auswaschen in Ammoniak, und entkupfert die heisse Lösung mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelkupfer hinterlässt beim Verdunsten auf dem Wasserbade eine farblose, krystallinische Kruste (14 g) von Ammoniumsalzen; sie werden mit 100 ccm *n*-Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade eingedampft; den dabei verbliebenen, bräunlichen Rückstand verrührt man in kaltem Wasser, um den Salmiak (und die freigewordene Oxalsäure) zu lösen, wobei etwa 4.2 g einer bräunlichen, körnigen Masse ungelöst bleiben. Letztere liefert, nach dem Absaugen aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, schief abgeschnittene, gestreifte Nadeln resp. Blättchen vom Schmelzpunkt 200—201°; diese sind

Pyridazin-3-carbonsäure, $CO_2H.C<\begin{smallmatrix}CH:CH\\N\quad\;\;N\end{smallmatrix}>CH$.

0.1553 g Sbst.: 0.2743 g CO_2, 0.0486 H_2O.
0.1356 g Sbst.: 26.6 ccm N (19.5°, 762 mm).

$C_5H_4N_2O_2$. Ber. C 48.39, H 3.22, N 22.58.
Gef. » 48.17, » 3.48, » 22.60.

Die Pyridazincarbonsäure löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak, sowie in Säuren. Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol eine orangerothe Färbung. Aus ihrer Lösung in warmer, 14-procentiger Salzsäure schiesst beim Erkalten das Chlorhydrat in farblosen, kurzen Prismen an. Das Chloroplatinat wird in gelblichen Blättchen resp. Krystallkörnern erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der Componenten mit Aether fällt. Das Golddoppelsalz gewinnt man beim Einengen der Lösung der Componenten als citronengelbes, krystallinisches Pulver. Aus der mit Ammoniak neutralisirten heissen Lösung der Säure fällt durch Silbernitrat das Silbersalz als fein flockiger Niederschlag, durch Kupfervitriol das Kupfersalz, $(C_5H_3N_2O_2)_2Cu$, beim Erkalten in spitzen, zu Drusen vereinten, hellblauen Rhomben aus.

0.2440 g Sbst.: 0.0623 g CuO.

$C_{10}H_6N_4O_4Cu$. Ber. CuO 25.71.
Gef. » 25.53.

Pyridazin, $CH<\begin{smallmatrix}CH=CH\\N\quad\;\;N\end{smallmatrix}>CH$,

entsteht glatt, wenn die vorgenannte Carbonsäure destillirt wird. Es geht dabei als farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit über, hat bei 18.1° die Dichte 1.1108 (bezogen auf Wasser von 16.5°) und zeigt den Siedepunkt 206—206.2° (Faden ganz im Dampf) bei 752.5 mm Druck;

E. Täuber fand 208° bei 760 mm. Die Base wurde durch ihr Goldsalz, $C_4H_4N_2AuCl_3$, identificirt:

0.2898 g Sbst.: 0.1475 g Au.

$C_4H_4N_2AuCl_3$. Ber. 51.40.
Gef. 50.98.

Die Angaben E. Täuber's haben wir durchaus bestätigt gefunden und möchten nur hinzufügen, dass die Base auch durch ein schwerlösliches Pikrat, $C_4H_4N_2 . C_6H_3N_3O_7$, ausgezeichnet ist. Zur Darstellung dieses Salzes werden 0.2 g Base mit Salzsäure eingedampft, der verbliebene Krystallbrei in heissem Wasser gelöst und mit 25 ccm $^1/_{10}$ *n*-Natriumpikratlösung heiss vermischt, wobei die Flüssigkeit sehr schnell zu einem Brei seidenglänzender, citronengelber Nadeln erstarrt.

0.2009 g Sbst.: 40.6 ccm N (16°, 748 mm).

$C_{10}H_7N_5O_7$. Ber. 22.65.
Gef. 23.26.

Das Salz beginnt von 160° an zu sintern, wobei es sich dunkelgrün färbt; bei ca. 170° ist es ganz schwarz geworden und bei 175° völlig geschmolzen.

59. Carl von Schéele: Ueber einige Methoden zur Reindarstellung der Ceritmetalle.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Mehrere von den Forschern, deren Namen mit den wichtigsten Entdeckungen auf dem Gebiete der seltenen Erden eng verknüpft sind, haben einem näheren Studium der Methoden zur Darstellung derselben ihre Kräfte gewidmet. Schon Marignac stellte genaue Untersuchungen über die Löslichkeit der Salze von seltenen Erden an, und verschiedene Fractionirungsmethoden sind u. A. von Cleve, Welsbach, Schottländer, Krüss etc. untersucht und ausgearbeitet worden. Aber obwohl auf diesem Gebiete bereits Bedeutendes geleistet worden ist, bleibt dennoch hier noch viel zu thun übrig.

Neuerdings sind genaue und ausführliche Löslichkeitsbestimmungen auf diesem Gebiete von W. Muthmann und H. Rölig[1]) ausgeführt worden. Der von diesen Forschern eingeschlagene Weg scheint mir der beste zu sein, denn hinsichtlich der Löslichkeit der Salze zeigen die seltenen Erden bedeutende Unterschiede unter einander, und es scheint, als ob, wenigstens in vielen Fällen, die Fractionirungsmethoden, die in wiederholten Umkrystallisirungen irgend eines Salzes der Erden

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 16, 450 und diese Berichte 31, 1718.

bestehen, vor anderen Methoden, z. B. denjenigen, denen die verschiedene Basicität der Erdmetalle zu Grunde liegt, den Vorzug verdienen. Gilt dies in Fällen, wo der Unterschied in der Basicität so gross ist, wie z. B. zwischen Lanthan, Neodidym und Praseodidym einerseits und vieratomigem Cer andererseits, so gilt es in noch höherem Grade in Fällen, in denen der Unterschied in Bezug auf die basischen Eigenschaften ein sehr geringer ist, wie bei den einander so ähnlichen Lanthan, Neodidym und Praseodidym. Somit scheint Schottländer's in der Umkrystallisation des Ceriammoniumnitrats bestehende Methode[1]) allen anderen Methoden zur Darstellung von reinem Cer vorzuziehen zu sein, und noch heute ist Auer von Welsbach's Methode[2]), durch Umkrystallisation des Ammoniumdoppelnitrats Lanthan und Praseodidym von Neodidym frei zu bekommen, von keiner anderen übertroffen.

Die in den letzten Jahren ausgearbeiteten Methoden zur Darstellung der Ceritmetalle sind denn auch so gut wie ausschliesslich Krystallisationsmethoden.

Darstellung von reinem Lanthan.

Unter den Methoden zur Reindarstellung von Lanthan ist die von Cleve[3]) angewendete und empfohlene lange als die beste betrachtet worden. Die Methode, die in fractionirter Fällung des Nitrates mit verdünntem Ammoniak besteht, erfordert indess grosse Quantitäten Ausgangsmaterial, um mit Vortheil gebraucht werden zu können. — Neuerdings hat Muthmann angegeben, dass didymhaltiges Lanthan durch Fällung mit Magnesia von Didym bequem befreit werden könne.

Bei meiner Darstellung von Praseodidym, welche Untersuchung kürzlich veröffentlicht worden ist[4]), war ich in der Lage, festzustellen, dass die Methode, durch Umkrystallisation einer Mischung von dem Ammoniumdoppelnitrat Lanthan zu gewinnen, ungemein bequem ist und schnell zum Ziele führt.

Mein Ausgangsmaterial bestand aus 27 kg Oxyden von seltenen Erden, hauptsächlich Lanthan und Didym, sowie Yttererden, aber auch etwas Cer enthaltend; zu der Nitratlösung davon wurde die zur Darstellung des Doppelsalzes $R(NO_3)_3 + 2\,NH_4 . NO_3 + 4\,H_2O$ berechnete Menge Ammoniumnitrat zugesetzt, worauf nach der Welsbach'schen Methode zum Zweck der Darstellung von Praseodidym verfahren wurde, jedoch mit der Modification, dass die Umkrystallisirungen von mir in neutraler Lösung vorgenommen wurden.

[1]) Diese Berichte 25, 378. [2]) Monatshefte 6, 477.
[3]) Bull. soc. chim. 39, 151.
[4]) Zeitschr. für anorg. Chemie 17, 310 und 18, 352 (1898).

Die Löslichkeit des genannten Doppelsalzes stellt sich für die verschiedenen Metalle folgendermaassen:

1. Lanthan (am schwerlöslichsten).
2. Cerium, dreiatomig.
3. Praseodidym.
4. Neodidym.
5. Samarium und Yttererden (am leichtlöslichsten).

Bereits nach 8 Umkrystallisationen des ursprünglichen Materials konnte eine grössere Quantität reines Lanthan gewonnen werden, und nach vierzehntägiger Fractionirung konnte die Menge des Lanthanammoniumnitrates, völlig farblos und auch in den am stärksten concentrirten Lösungen frei von allen Absorptionsbändern, auf mehrere Kilogramm geschätzt werden. Die einzige Verunreinigung, die noch zurückblieb, war die durch Cer. Die Löslichkeit des Cerammoniumnitrats liegt nämlich der des entsprechenden Lanthansalzes sehr nahe, und die beiden Salze sind dem Aussehen nach sehr ähnlich. — Das Wegschaffen des Cers erfolgt am besten durch vollständige Fällung mittels Oxalsäure und Lösung des Oxalats in Salpetersäure, worauf das Nitrat zum Schmelzen gebracht wird, und zwar entweder allein oder nach vorangegangener Mischung mit Kaliumnatriumnitrat (Debray's Methode). In beiden Fällen erhält man das Lanthan völlig rein nach zweimal wiederholter Abtreibung. — Einer der grössten Vortheile dieser Methode liegt darin, dass es nicht nöthig ist, die Yttererden besonders zu entfernen. Diese bleiben nämlich sämmtlich nebst Samarium in den Mutterlaugen, am weitesten nach der entgegengesetzten Seite vom Lanthan gerechnet gelegen, zurück.

Darstellung von Praseodidym.

Will man aus einer Mischung seltener Erden irgend eine von ihnen durch fractionirte Krystallisation eines Salzes rein erhalten, so versteht sich von selbst, dass dieses Salz der fraglichen Erde schwerer löslich sein muss als die übrigen, wenn die Methode sich als vortheilhaft erweisen soll. So eignet sich Welsbach's Methode, die in einer wiederholten Umkrystallisation des Ammoniumdoppelnitrats von Lanthan, Praseodidym und Neodidym besteht, gut zur Darstellung von reinem Lanthan sowie von neodidymfreiem Praseodidym. Durch vielmalige Wiederholung der Umkrystallisationen kann man in den Mittelfractionen, zwischen den extremen Fractionen, nach der einen Seite Lanthan, nach der anderen Neodidym enthaltend, bedeutende Quantitäten von neodidymfreiem Praseodidym anhäufen und letzteres auch ziemlich frei von Lanthan bekommen. Aber durch diese Methode völlig lanthanfreies Praseodidym zu gewinnen, ist beinahe unmöglich oder erfordert wenigstens eine ungeheuere Arbeit. Es ist auch nicht

wahrscheinlich, dass die Methode sich zur Darstellung von reinem Neodidym eignet.

Material I.

Das im Vorhergehenden erwähnte Material wurde eine höchst beträchtliche Anzahl Male, gegen 2000-mal, fractionirt, wobei das ursprüngliche Material erheblich zusammenschmolz. Nachdem der grössere Theil des Lanthans auskrystallisirt ist, kann die Methode nicht mehr mit Erfolg gebraucht werden, da nämlich die reinen Neodidym- und Praseodidym-Ammoniumnitrate äusserst leicht löslich sind und folglich wenig Neigung zum Krystallisiren zeigen. Das reine Praseodidymsalz, das von mir dargestellt und analysirt worden ist, kann durch Abdunstung im Exsiccator in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden, was dagegen bei Abdunstung in der Luft schwer zu erreichen ist. — Nach der Neodidymseite zu setzte ich die Fractionirungen so lange fort, dass die Lösungen auch nach Abdunstung bis zu starker Syrupconsistenz, keine Neigung zum Krystallisiren zeigten. Sobald eine Fraction nach dieser Seite hin nicht mehr in krystallisirten Zustand zu bringen war, wurde sie bei Seite geschafft. Von den in dieser Weise beseitigten Fractionen enthielten diejenigen, welche zuerst entfernt wurden, hauptsächlich Neodidym mit ziemlich grossem Gehalt an Praseodidym, nebst Samarium und Yttererden; nachdem aber die Fractionirung eine Zeit lang fortgesetzt worden war, nahm der Gehalt an Praseodidym immer mehr zu, und schliesslich bestanden diese nicht krystallisirbaren Fractionen aus Praseodidym, nur durch Neodidym etwas verunreinigt. Die Methode wurde abgebrochen, da auch die reinsten Praseodidymfractionen nicht ohne Schwierigkeit zum Krystallisiren gebracht werden konnten; das Material bestand nur aus etwa 12 Fractionen, jede circa 40 g Oxyd enthaltend. Von diesen Fractionen waren die acht der Lanthanseite zunächst befindlichen von Neodidym gänzlich frei.

Material II.

Gleichzeitig mit Material I verarbeitete ich auch ein anderes Praseodidymmaterial. Dieses, das wie das vorige mir von Hrn. Prof. Cleve zur Verfügung gestellt wurde, bestand aus Kalium- und Natrium-Doppelsulfat von Lanthan, Praseodidym, Neodidym, Cerium und Samarium. Die Doppelsulfate wurden in eine warme, concentrirte Lösung von Natriumhydrat eingeführt, wobei sie augenblicklich in ihre Componenten zersetzt wurden und ein schweres und compactes Hydrat ergaben, welches durch Decantirung leicht ausgewaschen werden konnte. Das Auswaschen wurde so lange fortgesetzt, bis die obenstehende Flüssigkeit nur eine schwache Reaction auf Schwefelsäure zeigte. Nachdem ein kleinerer Theil des Hydrats entfernt war, wurde der Rest in Salpetersäure zu einer völlig neutralen

Lösung aufgelöst, worauf der übrig gebliebene Theil des Hydrats unter fleissigem Umrühren zugesetzt wurde. In dieser Hydratfällung blieb die ganze Schwefelsäure zurück, und keine Spur davon war in der obenstehenden Nitratlösung zu entdecken. —

Auf diese Weise erhielt ich ungefähr 12 kg Oxyd von den genannten Erden. Es wurde nun Ammoniumnitrat zugesetzt, und ich verfuhr in derselben Weise wie beim vorigen Material, nur mit dem Unterschiede, dass, sobald der grössere Theil des Lanthans auskrystallisirt war, zu den neodidymhaltigen Fractionen reines Ceroammoniumnitrat zugesetzt wurde. Dieses Salz, das, wie oben erwähnt, in allen seinen Eigenschaften dem entsprechenden Lanthansalze ähnelt, versieht in diesen Fractionen die Function, welche vorher dem letzteren zukam, d. h. die Lösungen können leicht zum Krystallisiren gebracht werden, und damit folgt zugleich, dass eine bedeutend grössere Menge Praseodidym aus den neodidymhaltigen Fractionen entnommen werden kann. In dem Maasse, als das Ceroammoniumnitrat auskrystallisirt, nach der Lanthanseite zu, werden die neodidymhaltigen Fractionen mit neuen Quantitäten von diesem Salze beschickt. In dieser Weise modificirt, ergiebt Welsbach's Methode eine sehr gute Ausbeute von Praseodidym, und dieses kann dann leicht von Cer durch Abtreibung befreit werden. — Nachdem dies letztere Material eine Weile auf die beschriebene Weise fractionirt worden war, wurden damit die Fractionen vom vorigen Material vereinigt, welche Praseodidym nebst kleineren Mengen Neodidym enthielten, worauf die Fractionirung immer noch fortgesetzt wurde. Ich habe in dieser Weise eine Serie von 15 Fractionen bekommen, von denen die mittleren und grössten, nur wenig durch Lanthan verunreinigtes Praseodidym enthaltend, aus je 70 g Oxyd bestehen. —

Nur aus dem ersten (Material I) von diesen beiden Materialien habe ich reines Praseodidym dargestellt. — Wie ich bereits erwähnt habe, eignet sich Welsbach's Methode unter keinen Umständen dazu, Praseodidym von Lanthan zu befreien. Ich nahm daher aus Material I die fünf an Praseodidym reichsten Fractionen heraus und führte sie versuchsweise in Doppelsalz mit Natriumnitrat über, eine Methode, die auch von Welsbach angewendet worden ist. Das Salz scheint indess nicht die zu einer Fractionirung geeigneten Eigenschaften zu besitzen. Es krystallisirt mit verschiedenem Wassergehalt; aus den Mutterlaugen krystallisirt ein Salz in winzigen feinen Nadeln, die nur mit Schwierigkeit von der Mutterlauge befreit werden können. Ich habe dieses Salz sowohl aus reinem Praseodidym als aus beinahe reinem (nur etwas praseodidymhaltigem) Neodidym dargestellt; die Salze sind einander hinsichtlich der Krystallform vollständig gleich und haben wahrscheinlich dieselbe Formel. Das Praseodidymsalz ist zusammengesetzt: $Pr(NO_3)_3 + 2\,NaNO_3 + H_2O$. — Die andere Mo-

dification krystallisirt gut in grossen Krystallen, die, dem Aussehen nach, denen des entsprechenden Ammoniumsalzes völlig gleich sind.

Da die Methode sich nicht als zweckentsprechend erwies, wurde die Fractionirung abgebrochen; ich hatte indess eine Quantität Praseodidym (ca. 60 g) gewonnen, die völlig frei von Neodidym und, aller Wahrscheinlichkeit nach, beinahe frei von Lanthan war. Sie ergab ein Superoxyd, dessen Farbe rein schwarz war.

Um das Praseodidym vom Lanthan zu befreien, befolgte ich hierauf eine Methode, die sich auf das Vorhandensein eines höheren Oxyds des ersteren gründete. — Brauner[1]) hat das höhere Oxyd, das von dem alten Didym gebildet wird, näher untersucht, und giebt dessen Zusammensetzung als Di_2O_5 an, eine Formel, die 8.63 pCt. Sauerstoff über Di_2O_3 hinaus erfordert. Wie Brauner aus seinem Didymmaterial, das, nach seinem Atomgewicht zu urtheilen, durch Samarium stark verunreinigt war, durch Erhitzung des Nitrats ein Superoxyd von dieser Zusammensetzung erhalten konnte, ist zum mindesten auffällig, da man weiss, dass weder Samarium, noch Neodidym, wenigstens auf diese Weise, Superoxyde ergeben.

Diese Brauner'sche Untersuchung hat auch nicht durch spätere Untersuchungen bestätigt werden können. Die geringe Sauerstoffmenge, die Cleve[2]) und Hermann[3]) gefunden haben, und die wahrscheinlich den richtigen Ausdruck für den Superoxydsauerstoff in dem alten Didym darstellt, rührt zweifellos von dem Gehalt an Praseodidym her, dessen Superoxyd die Formel PrO_2 hat.

Indessen arbeitete Brauner eine Methode aus, um auf Grund dieses Superoxyds Lanthan und Didym zu trennen. Er giebt an, dass eine bestimmte Menge Ammoniumnitratlösung folgende Mengen von Didympentoxyd, Didymtrioxyd und Lanthanoxyd auflöse:

$$1\ Di_2O_5,\quad 10\ Di_2O_3,\quad 29\ La_2O_3,$$

dass die Methode sich indess nicht zur Darstellung von ganz reinem Lanthan oder Didym eigne, dass diese Erden aber mit Hülfe derselben in ziemlich reinem Zustande zu erhalten seien. Zu diesem Zweck soll man eine Mischung von Lanthan- und Didym-Oxyd mit einer Quantität Ammoniumnitratlösung behandeln, die genügend ist, um die Hälfte der Oxyde in Auflösung zu bringen. Diese Methode habe ich nach Brauner's Vorschrift benutzt, um Praseodidym und Lanthan zu trennen. Ich erhielt in dieser Weise eine Quantität Praseodidym, das nur Spuren von Lanthan zeigte; aber die Fractionirungsmethode erwies sich als äusserst beschwerlich und langwierig. Dabei bekam ich mein Material von ca. 60 g in 14 Fractionen zertheilt.

[1]) Diese Berichte 15, 109. [2]) Diese Berichte 11, 910.
[3]) Journ. prakt. Chem. 82, 385.

Zum Zweck der endgültigen Reinigung des Praseodidyms von Lanthan habe ich mich der verschiedenen Löslichkeit der Oxalate in Salpetersäure bedient. Die verschiedene Löslichkeit der Erdoxalate in Salpetersäure ist von Marignac untersucht worden, welcher dabei gefunden hat, dass das Didymoxalat von Salpetersäure bedeutend schwerer gelöst wird, als das Lanthanoxalat; die Methode ist von Zschiesche zum Zweck der Reindarstellung von Lanthan verwendet worden, wird aber von Cleve als für diesen Zweck wenig geeignet erachtet. — Die Methode lässt sich meines Erachtens mit Vortheil gebrauchen, um Praseodidym von kleinen Mengen Lanthan zu befreien, wozu weder die Welsbach'sche noch die Brauner'sche Methode sich eignet. Um dieselbe zu studiren, habe ich Löslichkeitsbestimmungen an völlig reinen Lanthan- und Praseodidym-Oxalaten in Salpetersäure von verschiedener Concentration ausgeführt.

Die Bestimmungen wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Für jede Bestimmung wurden die Oxalate ($R_2(C_2O_4)_3 + 10\,H_2O$) aus Salpetersäure auskrystallisirt und dann in Salpetersäure unter schwacher Erwärmung bis zu solcher Menge gelöst, dass das Oxalat nach Abkühlung wieder auskrystallisirte. Darauf wurde das Gefäss, welches diese Lösung enthielt, in ein grösseres Gefäss mit Wasser, das bei einer constanten Temperatur erhalten wurde, gestellt; die Lösung wurde darauf ungefähr 2 Stunden lang mit einer Rührstange, die durch einen Gasmotor in schnelle drehende Bewegung gesetzt wurde, umgerührt. 8—10 g von der Lösung wurden dann abfiltrirt und analysirt.

Versuch I.

Hierzu wurde Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.116 (19.4 pCt. HNO_3) verwendet.

Praseodidymoxalat.

1. 9.9222 g Lösung ergaben 0.0707 g Pr_2O_3 entsprechend 0.1177 g $Pr_2(C_2O_4)_3$

2. 10.0592 g Lösung ergaben 0.0685 g Pr_2O_3 entsprechend 0.1135 g $Pr_2(C_2O_4)_3$.

Lanthanoxalat.

1. 9.1907 g Lösung ergaben 0.1435 g La_2O_3 entsprechend 0.2395 g $La_2(C_2O_4)_3$.

2. 13.1251 g Lösung ergaben 0.2185 g La_2O_3 entsprechend 0.3641 g $La_2(C_2O_4)_3$.

100 Theile HNO_3, spec. Gewicht 1.116, lösen bei 15°:

$Pr_2(C_2O_4)_3$:	$La_2(C_2H_4)_3$:
1. 1.186. 2. 1.144.	1. 2.607. 2. 2.775.

Versuch II.

Hierzu wurde Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.063 (10.2 pCt. HNO_3) verwendet.

Praseodidymoxalat.

1. 9.1321 g Lösung ergaben 0.0287 g Pr_2O_3 entsprechend 0.0475 g $Pr_2(C_2O_4)_3$.

2. 8.7592 g Lösung ergaben 0.0250 g Pr_2O_3 entsprechend 0.0414 g $Pr_2(C_2O_4)_3$.

Lanthanoxalat.

1. 7.7459 g Lösung ergaben 0.0381 g La_2O_3 entsprechend 0.0635 g $La_2(C_2O_4)_3$.

2. 8.5036 g Lösung ergaben 0.0398 g La_2O_3 entsprechend 0.0668 g $La_2(C_2O_4)_3$.

100 Theile HNO_3, spec. Gewicht 1.063, lösen bei 15°:

$Pr_2(C_2O_4)_3$:		$La_2(C_2O_4)_3$:	
1. 0.520.	2. 0.473.	1. 0.819.	2. 0.780.

Das Praseodidymoxalat ist somit bedeutend schwerer löslich in verdünnter Salpetersäure als das Lanthanoxalat und kann daher vom letzteren durch Umkrystallisation aus Salpetersäure befreit werden. Ich verfahre folgendermaassen: Die Nitratlösung vom Praseodidym wird mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure schwach sauer gemacht, dann auf dem Wasserbade erwärmt und mit einer warmen, concentrirten Oxalsäurelösung gefällt. Die Lösung bleibt einen Augenblick klar, füllt sich aber dann sofort mit krystallinischem Oxalat, das sich beim Erhitzen rasch absetzt. Die überstehende, farblose Flüssigkeit enthält nun eine ganz geringe Quantität Oxyd; man kann in dieser Weise das Praseodidym ziemlich bequem von Lanthan frei machen, ohne das Material in Fractionen zu zertheilen und ohne dasselbe wesentlich zu vermindern. Brauner[1]) hat die Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden in Schwefelsäure untersucht und ist dabei, was das Lanthan- und das Praseodidym-Oxalat betrifft, ziemlich zu denselben Ergebnissen gelangt, wie ich bei deren Lösung in Salpetersäure.

Brauner hat gefunden, dass 100 ccm Normalschwefelsäure lösen:

$Pr_2(C_2O_4)_3$: 0.12327 g. $La_2(C_2O_4)_3$: 0.25606 g.

$Nd_2(C_2O_4)_3$: 0.10034 g.

Schliesslich habe ich noch eine Krystallisationsmethode zum Zweck der Darstellung von Lanthan oder Praseodidym untersucht. Die Resultate derselben waren indessen negativ.

Die Anregung dazu gab mir ein Aufsatz von Urbain[2]), der eine Methode zur Fractionirung von Erden beschrieben, wobei er sich der äthylschwefelsauren Salze bedient hat. Derartige Salze sind im hiesigen Laboratorium von Alén dargestellt worden durch doppelte Umsetzung von Erdensulfaten mit Baryumäthylsulfat, worauf die Lösungen der Abdunstung bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar

[1]) Journ. of Chemical Society, Dec. 1898, S. 951.

[2]) Compt. rend. 126, 835.

entweder an der Luft oder über H_2SO_4, ausgesetzt wurden. Sie krystallisiren nach Alén sehr gut und die Krystalle sind in der Luft haltbar.

Diese Methode Urbain's hat in Bezug auf die Yttererden gute Resultate ergeben und es stand daher zu erwarten, dass sie sich auch hier als vortheilhaft bewähren wird. Da die Fractionirung, nach allem zu urtheilen, nicht in Wasserlösung vorgenommen werden konnte — bei den Vorversuchen hatte es sich nämlich herausgestellt, dass sowohl das Lanthansalz und namentlich das Praseodidymsalz sich bei Erhitzung sehr leicht zersetzen —, so wurde der Versuch gemacht, in Alkohollösung zu fractioniren. Das Resultat war aber in diesem Falle *ebenso negativ* wie im vorigen, denn schon bei beginnender Erhitzung krystallisirte das Sulfat aus.

Urbain giebt äusserst knappe Aufschlüsse über seine Fractionirung; so viel schien indessen daraus hervorzugehen, dass sie in Alkohollösung vorgenommen wurde. Es ist aber doch auffallend, dass die Aethylsulfate der Yttererden sich so widerstandsfähig zeigen, während die Lanthan- und Praseodidym Salze so leicht zersetzt werden.

Ueber Darstellung von Neodidym.

Da die Neodidymsalze im Allgemeinen leichter löslich zu sein scheinen, als die entsprechenden Lanthan- und Praseodidym-Verbindungen, ist es hier mit noch grösseren Schwierigkeiten verbunden, ein Salz zu finden, das sich zur fractionirten Krystallisation zum Zweck der Darstellung von reinem Neodidym eignet. Muthmann und Rölig scheinen indess ein solches Salz in dem Sulfat $Nd_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, das schwerer löslich ist, als das Praseodidymsulfat, gefunden zu haben. — Das Neodidymoxalat scheint auch in Säuren schwerer löslich zu sein, als die Lanthan- und Praseodidym-Oxalate; zwischen dem Lanthansalze und dem Neodidymsalze ist der Unterschied sehr gross und es scheint daher, als ob eine Umkrystallisation der Oxalate aus Salpetersäure sich zum Zweck einer letzten Reinigung des Neodidyms von Lanthan gut eignen würde.

Wenn das Material in Fülle vorhanden ist, dürfte die Cleve'sche Methode, die Nitratlösung mit verdünntem Ammoniak zu fällen, am schnellsten zu dem erstrebten Ziele — *Neodidym frei* sowohl von Lanthan als Samarium zu bekommen — führen.

Welsbach's Methode ist zu empfehlen, um den grösseren Theil des Lanthans und Praseodidyms zu entfernen. Sodann kann man die letzte Spur von Lanthan nebst Samarium durch Cleve's Methode ausscheiden. Endlich wird das Praseodidym durch Umkrystallisation des Sulfates beseitigt (Muthmann und Rölig).

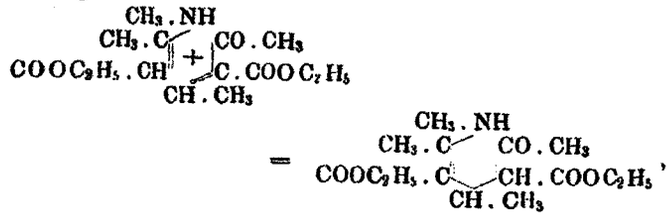
Upsala, Universitätslaboratorium.

60. E. Knoevenagel und E. Reinecke: Ueber Polymerisirung hydroaromatischer Ketone.

(Eingegangen am 14. Februar)

Die vorliegende Arbeit ging ursprünglich darauf aus, die von C. Beyer[1]) aufgefundene Synthese von Dihydropyridinen, welche am Stickstoff alkylirt sind, auf ihre Verallgemeinerungsfähigkeit zu prüfen. Ueber diesen Gegenstand finden sich bereits in früheren Abhandlungen[2]) kurze Mittheilungen, und später wird über den Fortgang dieser Untersuchungen ausführlich berichtet werden. Hier sei aus dem Zusammenhange nur das herausgegriffen, was zu den Versuchen über Polymerisirung cyclischer Ketone hinüberleitete.

Auf Aethylidenacetessigester liessen wir β-Methylamidocrotonsäureester einwirken in der Absicht, dabei ein am Stickstoff methylirtes Dihydropyridinderivat zu erhalten. Es entstand statt dessen aber ein stickstoffhaltiger Körper mit offener Kette nach folgender Gleichung:



welchem wir als Zusammenlagerungsproduct, zu Folge ähnlicher von dem Einen von uns früher[3]) empfohlener Benennung, den Namen β-Methylamidocrotonester-äthylidenacetessigester geben möchten.

Die mannigfaltigsten Versuche, aus diesem Körper nachträglich Wasser abzuspalten und ihn in das zugehörige Dihydropyridinderivat überzuführen, schlugen bisher fehl.

Zu dem genannten Zwecke liessen wir unter Anderen auch sehr starke Kalilauge auf den Körper einwirken in der Hoffnung, dadurch die Ringschliessung herbeizuführen und zugleich — ähnlich der von O. Cohnheim gemachten Beobachtung[4]) — die Carboxyäthyle abzuspalten. Statt dessen wurde dabei ein mit Wasserdämpfen flüchtiger, stickstofffreier, prächtig krystallisirender Körper vom Schmp. 113° erhalten.

[1]) Diese Berichte 24, 1662.

[2]) Knoevenagel, diese Berichte 31, 738; vergl. daselbst insbesondere unter I5 und unter II4; Knoevenagel und Ruschhaupt, diese Berichte 31, 1030.

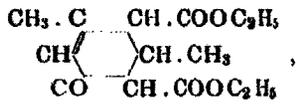
[3]) Ann. d. Chem. 281, 30. [4]) Diese Berichte 31, 1033.

Nach diesem Ergebniss lag es nahe, zu versuchen, ob der Körper vom Schmp. 113° auch aus einem von vornherein um Methylamin ärmeren Stoff, dem Aethylidenbisacetessigester,

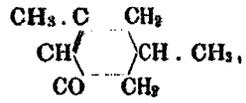
$$\begin{array}{l} CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad > CH . CH_3 \\ CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5 \end{array} ,$$

durch sehr starke Kalilauge erhalten werden könnte. Der Versuch entschied zu Gunsten dieser Annahme.

Ebenso konnte in der Folge der Körper vom Schmp. 113° auch aus dem Dimethyl-1-3-dicarboxäthyl-2-4-cyclohexenon-5,



und schliesslich auch aus dem carboxäthylfreien Product, dem Dimethyl-1-3-cyclohexenon-5,

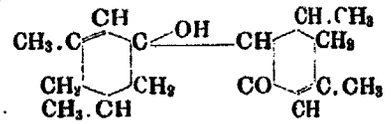


durch hochprocentige Kalilauge gewonnen werden.

Bei der Analyse des Körpers wurden Zahlen gewonnen, die auf die Formel $C_8H_{12}O$ führten, welche dem Dimethylcyclohexenon selbst zukommt.

Danach konnte in dem Product vom Schmp. 113° ein unter dem Einfluss der starken Kalilauge gebildetes isomeres Dimethylcyclohexenon vorliegen. Dagegen sprach aber schon der sehr viel höher liegende Siedepunkt, und ganz unhaltbar wurde diese Annahme durch das Ergebniss der Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siede- und Gefrierpunkts-Methode, welches für das Vorliegen einer dimeren Verbindung sprach.

Nimmt man an, dass die Polymerisation des Dimethylcyclohexenons ähnlich stattgefunden habe wie bei den Ketonen mit offenen Ketten, so kommt man zur folgenden Constitutionsformel für den fraglichen Körper:

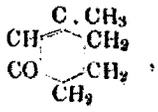


In Uebereinstimmung mit dieser Ketonalkoholformel eines bistetrahydrirten Tetramethyldiphenyls befindet sich das Verhalten des Körpers gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, mit welchen er ein Monoxim und Monohydrazon lieferte, während bisher zwei Oximido- oder Phenylhydrazo-Gruppen nicht in das Molekül eingeführt

werden konnten. Mit dieser Auffassung aber nicht recht zu vereinigen sind Versuche, den Körper mit Essigsäureanhydrid zu acetyliren und mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan zu gewinnen, wobei entweder das Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde oder Verharzung eintrat; desgleichen hat es bis jetzt nicht gelingen wollen, durch Wasserabspaltung aus dem Ketonalkohol das dem Mesityloxyd entsprechende ungesättigte Keton darzustellen[1]).

Auch aus dem Methyl-1-phenyl-3-cyclohexenon-5 konnte durch starke Kalilauge ein ähnliches Polymerisationsproduct erhalten werden.

Ebenso erhielt F. Giese aus dem Methyl-1-phenylisopropylphenyl-3-cyclohexenon-5 eine Verbindung, die den vorerwähnten vergleichbar ist. Dagegen gelang es merkwürdiger Weise nicht, aus dem Methyl-1-cyclohexenon-5,



den entsprechenden Körper zu gewinnen.

β-Methylamidocrotonester-äthylidenacetessigester.

Gleiche Moleküle β-Methylamidocrotonester[2]) (18.3 g) und Aethylidenacetessigester[3]) (20 g) reagiren beim Mischen sofort mit einander unter starker Erwärmung, sodass es erforderlich ist, die Reaction

[1]) Das Misslingen solcher Versuche deutet am Ende gar auf eine anders als oben angenommene Vereinigung zweier Cyclohexenon-Moleküle hin: vielleicht findet die Polymerisation unter Auflösung der Doppelbindung statt, oder vielleicht auch unter Aboxydation von Wasserstoff.

Bis zur sicheren Entscheidung über diese Constitutionsfrage möchten wir indessen die oben angegebene Auffassung bevorzugen, da sie sich am meisten den analogen Erscheinungen in der Fettreihe anschliesst.

In diesem Zusammenhange sind auch ähnliche dimolekulare Verbindungen der hydroaromatischen Reihe von Wallach und Löhr (Chem. Centralblatt 1898, I, 572) und von Harries und Kaiser (Diese Berichte 31, 1806) besonders interessant.

[2]) β-Methylamidocrotonester stellte O. Kuckert (diese Berichte 18, 618) durch Einleiten von Methylamin in Acetessigester und nachherige Destillation dar. Wir erhielten ihn durch Zusammengeben des Acetessigesters mit einer wässrigen, 33-procentigen oder noch stärker verdünnten Lösung von Methylamin. Es trat sofort Erwärmung ein und anfangs entstand ein weisser, flockiger Niederschlag, der beim Erwärmen auf dem Wasserbade wieder verschwand. Darauf schied sich ein hellgelbes Oel ab, welches beim Fractioniren im Vacuum den bei 105—106° unter 15 mm Druck siedenden Methylamidocrotonester lieferte. Er erstarrte im Kältegemisch, schmolz jedoch bei Zimmertemperatur sofort wieder.

[3]) Diese Berichte 31, 735.

unter Eiskühlung einzuleiten. Das Reactionsgemisch wurde allmählich dickflüssig und gab nach längerem Stehen (rascher beim Einbringen einer geringen Menge des reinen Zusammenlagerungsproductes) einen Krystallbrei. Die Krystalle wurden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, auf dem Thonteller getrocknet und aus Ligroïn umkrystallisirt. Die durchsichtigen, wohlausgebildeten, prismatischen Krystalle schmelzen bei 103—104°.

An der Luft werden sie trübe und färben sich gelb. In Aether, Alkohol und Benzol sind sie kalt leicht, in der Wärme sehr leicht löslich. In Ligroïn lösen sie sich beim Erwärmen sehr leicht; beim Erkalten krystallisiren sie aus der Ligroïnlösung oft strahlig angeordnet. In Wasser sind sie unlöslich, dagegen leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Der Körper ist schwer verbrennlich.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 75 pCt. der theoretisch berechneten.

Die Analysenzahlen stimmen auf β-Methylamidocrotonester-äthylidenacetessigester. $C_{15}H_{23}O_5N$.

0.2145 g Sbst.: 0.4670 g CO_2, 0.1795 g H_2O.
0.1955 g Sbst.: 0.4288 g CO_2, 0.1514 g H_2O.
0.3030 g Sbst.: 0.6672 g CO_2, 0.2315 g H_2O.
0.2054 g Sbst.: 0.4582 g CO_2, 0.1620 g H_2O.
0.3796 g Sbst.: 0.8415 g CO_2, 0.2788 g H_2O.
0.2788 g Sbst.: 11.3 ccm N (15°, 750 mm).
0.2537 g Sbst.: 11.2 ccm N (15°, 742 mm).

$C_{15}H_{23}O_4N$. Ber. C 64.05, H 8.18, N 4.98.
$C_{15}H_{25}O_5N$. Bef. » 60.20, » 8.36, » 4.68.
Gef. C 59.37, 59.81, 60.07, 60.83, 60.45.
» H 9.29, 8.60, 8.48, 8.81, 8.10.
» N 4.70, 5.05.

Einwirkung von 70-procentiger Kalilauge auf β-Methylamidocrotonester-äthylidenacetessigester.

20 g des bei 103—104° schmelzenden Körpers wurden in 100 g 70-procentiger Kalilauge eingetragen und 2—3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Körper schmolz zunächst, verwandelte sich in einen festen Kuchen und bei längerem Erhitzen in ein dunkles Oel.

Die aus dem Kühlrohr entweichenden Dämpfe reagirten stark alkalisch. Sie wurden von verdünnter Salzsäure absorbirt. Aus dieser Lösung wurde beim Einengen salzsaures Methylamin isolirt.

Aus dem gebildeten dunklen Oel konnte mit überhitztem Wasserdampf ein hellgelbes Oel übergetrieben werden, das in der Vorlage bald zu Krystallen erstarrte. Die Ausbeute beträgt 30—40 pCt. der Theorie.

Der Körper ist in kaltem Alkohol löslich und wird aus der Lösung durch Verdünnen mit Wasser als Oel gefällt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in Blättchen. In Ligroïn ist er kalt löslich, heiss sehr leicht löslich. Man benutzt es zweckmässig zum Umkrystallisiren und erhält den Körper daraus in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 113°. Er siedet bei 758 mm Druck zwischen 258—262° unter theilweiser Zersetzung, bei 11 mm Druck zwischen 185—188° völlig unzersetzt; das im Vacuum destillirte Product erstarrt beim Erkalten vollständig und schmilzt nach wie vor bei 113°. In Aether, Chloroform und Benzol ist die Verbindung kalt löslich, heiss sehr leicht löslich. Aus Benzol werden beim langsamen Verdunsten grosse, wohlausgebildete Krystalle erhalten. In Wasser ist der Körper unlöslich. Concentrirte Salzsäure löst ihn mit goldgelber Farbe und lässt ihn beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen. Alkalische Permanganatlösung wird von ihm bei Zimmertemperatur reducirt.

Die Analysen gaben Zahlen, welche auf ein Dimethylcyclohexenon, $C_8H_{12}O$, stimmten.

0.3016 g Sbst.: 0.8689 g CO_2, 0.2563 g H_2O.
0.2739 g Sbst.: 0.7766 g CO_2, 0.2444 g H_2O.
0.2252 g Sbst.: 0.6396 g CO_2, 0.1865 g H_2O.

$C_8H_{12}O$. Ber. C 77.41, H 9.6.
Gef. » 77.76, 77.35, 77.45, » 9.34, 9.54, 9.20.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Lösung spricht für Verdoppelung des Moleküls.

Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung in Benzol.

Benzol (Constante 26.7)	41.06 g	41.06 g
Substanz	0.5291 g	1.0375 g
Beobachtete Erhöhung	0.156	0.389
Gefundenes Molekulargewicht	221	199

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig.

Eisessig (Constante 39)	23 g	23 g
Substanz	0.1675 g	0.2708 g
Beobachtete Erniedrigung	0.125	0.205
Gefundenes Molekulargewicht	227	224
Berechnetes Molekulargewicht für $C_{16}H_{24}O_2$	248	

Die für das Molekulargewicht gefundenen Werthe zeigen in beiden Fällen ein abnormes Abfallen mit dem Steigen der Concentration der Lösung. Interpolirt man aus den erhaltenen Zahlen den Werth für unendliche Verdünnung, so kommt man nach der Siedemethode auf annähernd 232, nach der Gefriermethode auf annähernd 246.

Einwirkung von 70-procentiger Kalilauge auf Aethylidenbisacetessigester.

10 g Aethylidenbisacetessigester werden in ungefähr 50 g 70-procentiger, heisser Kalilauge eingetragen. Der Aethylidenbisacetessigester löst sich vorübergehend und scheidet ein dunkles Oel ab. Das Gemisch wurde etwa 2 Stunden unter Rückfluss gekocht und dann mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Gleich mit den ersten Dämpfen geht ein hellgelbes Oel in einer Ausbeute von ungefähr 25 pCt. der Theorie über, welches bald erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren schmilzt es, wie das oben beschriebene dimere Dimethylcyclohexenon, bei 113° und zeigte mit diesem auch in seiner Löslichkeit Uebereinstimmung.

Einwirkung von 70-procentiger Kalilauge auf das Dimethyl-1-3-dicarboxäthyl-2-4-cyclohexenon.

Das aus einer ätherischen Lösung des Aethylidenbisacetessigesters durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas erhaltene Dimethyldicarboxäthylcyclohexenon[1]) vom Schmp. 86° wurde unter denselben Bedingungen wie der Aethylidenbisacetessigester mit 70-procentiger Kalilauge behandelt und lieferte ebenfalls den Körper von 113° Schmp. in einer Ausbeute von etwa 30 pCt. der theoretischen, wenn man die Reactionsmasse wie oben verarbeitete.

Einwirkung von 70-procentiger Kalilauge auf Dimethyl-1-3-cyclohexenon.

Auch das Dimethylcyclohexenon wird durch starke Kalilauge in das dimere Product vom Schmp. 113° verwandelt.

3 g Substanz wurden in 20 g 70-procentiger Kalilauge gegossen. Dabei nahm das wasserhelle Keton eine rothbraune Färbung an und nach einstündigem Kochen unter Rückfluss konnte durch überhitzten Wasserdampf wiederum der Körper von 113° Schmp. in einer Ausbeute von 60—70 pCt. vom angewandten Dimethylhexenon übergetrieben werden.

Einwirkung von Hydroxylamin auf das dimere Dimethylcyclohexenon.

1 Mol.-Gew. des dimeren, in Alkohol gelösten Körpers wurde in der Wärme mit einer gleichfalls erwärmten, concentrirten, wässrigen Lösung von 5 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin zusammengegeben. Eine manchmal entstehende Trübung wurde durch Zusatz von etwas Alkohol fortgenommen. Bei etwa 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur schieden sich gelbliche Krystalle ab, die häufig radial-strahlig angeordnet waren. Die rohen Krystalle schmolzen bei 188°. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol stieg der

[1]) Vergl. Ann. d. Chem. 281, 78.

Schmelzpunkt auf 197°. Der Körper ist in Aether, Ligroïn und Alkohol löslich, in Chloroform leicht löslich und unlöslich in Wasser.

Trotzdem mehr als 5 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Keton angewandt wurden, trat bei vielfach wiederholten Versuchen doch nur 1 Stickstoffatom in's Molekül ein. Das Ergebniss der bisher ausgeführten einen Stickstoffbestimmung halten wir jedoch nicht für hinreichend zur sicheren Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten, ob gleiche Moleküle Keton und Hydroxylamin unter einmaligem Austritt von Wasser den Körper $C_{16}H_{25}O_2N$ oder unter zweimaligem Wasseraustritt den Körper $C_{16}H_{23}ON$ lieferten.

0.3474 g Sbst.: 15.6 ccm N (12°, 743 mm).

Ber. für $C_{16}H_{25}O_2N$.	$C_{16}H_{23}ON$.	Gef.
5.32	5.71	5.18.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das dimere Dimethylcyclohexenon.

1 g des dimeren Productes wurde in der Wärme in 5 g Phenylhydrazin gelöst. Die Lösung wurde mit ihrem halben Volumen Alkohol versetzt und mehrere Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach einigen Tagen begannen sich feine Nädelchen abzuscheiden, deren Auftreten dadurch beschleunigt und vermehrt werden konnte, dass die Lösung im Kältegemisch zum Erstarren gebracht wurde. Das gleichzeitig mit erstarrende, überschüssige Phenylhydrazin wurde bei Zimmertemperatur wieder aufgethaut. Die zurückbleibenden, rein weissen Krystalle wurden abgesaugt und mit wenig Alkohol und dann mit Aether nachgewaschen. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und warmem Aether, weniger löslich in Ligroïn. Das Rohproduct schmolz bei 193—194° und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 202—204°.

Nach der Analyse des Körpers trat bei der Hydrazonbildung nur 1 Mol. Phenylhydrazin unter Austritt von 1 oder 2 Mol. Wasser in Reaction.

0.2436 g Sbst.: 18.6 ccm N (13°, 738 mm).

Ber. für $C_{22}H_{30}ON_2$.	$C_{22}H_{23}N_2$.	Gef.
N 8.28	8.76	8.76.

Trotz verschiedener Versuche gelang es nicht, einen zweiten Phenylhydrazinrest in das Molekül einzuführen.

Einwirkung von Semicarbazid auf das dimere Dimethylcyclohexenon.

Auch mit salzsaurem Semicarbazid (5 Mol.) reagirte der Körper (1 Mol.) bei Gegenwart von essigsaurem Natrium in alkoholisch-wässriger Lösung schon bei Zimmertemperatur. Nach etwa zweitägigem Stehen hatten sich Krystalle abgeschieden, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 212° schmolzen.

Versuche zur Wasserabspaltung aus dem dimeren Dimethylcyclohexenon.

Diese Versuche wurden angestellt, um aus dem Körper die dem Mesityloxyd entsprechende Verbindung zu erhalten. Aber weder das Erhitzen des Körpers auf höhere Temperatur mit Phosphorsäureanhydrid, noch mit Chlorzink, noch mit 30-procentiger Schwefelsäure hatte Erfolg. Meist wurde der Körper unverändert zurückerhalten, in anderen Fällen trat weitgehende Zersetzung ein.

Versuche zum Nachweis der Alkoholnatur des dimeren Dimethylcyclohexenons.

Alle Versuche, den Körper durch Behandeln mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid, bei Siedehitze oder im Bombenrohr bei höherer Temperatur, zu acetyliren, schlugen fehl. Stets wurde der unveränderte Körper zurückgewonnen. Ebenso misslangen bisher alle Versuche, mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan zu erhalten.

Einwirkung 70-procentiger Kalilauge auf das Methyl-1-cyclohexenon-5.

Versuche, dieses Keton auf die gleiche Weise, wie beim nächsthöheren Homologen in ein polymeres Product zu verwandeln, hatten bisher keinen Erfolg. Weder mit überhitztem Wasserdampf ging ein verändertes Product über, noch wollte es gelingen, aus dem Destillationsrückstande durch Behandlung mit Lösungsmitteln einen krystallisirbaren Körper zu isoliren.

Einwirkung 70-procentiger Kalilauge auf Benzylidenbisacetessigester und auf Methyl-1-phenyl-3-cyclohexenon-5.

Da es gelungen war, bei der Verseifung des Aethylidenbisacetessigesters zu einem dimeren Product zu gelangen, so wurde auch mit dem Benzylidenbisacetessigester ein ähnlicher Versuch vorgenommen.

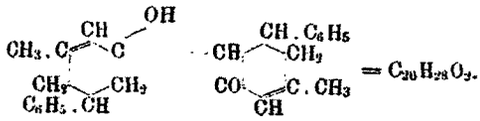
30 g Benzylidenbisacetessigester wurden mit ungefähr 200 g 70-procentiger, wässriger Kalilauge 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Sehr bald verwandelte sich der feste Benzylidenbisacetessigester in ein dunkles Oel, das bei weiterem Erhitzen stark schäumte und nach dem Erkalten einen amorphen, röthlich-gelben Körper lieferte. Da das hochmolekulare Polymerisationsproduct mit überhitztem Wasserdampf nicht überdestillirt werden konnte, wurde die erkaltete amorphe Masse durch Decantiren von der Kalilauge getrennt und nach dem Zerreiben im Mörser nochmals mit Wasser erschöpfend ausgewaschen und getrocknet. Das erhaltene, gelbe Pulver wurde in Alkohol gelöst

und durch allmähliche Verdünnung mit Wasser langsam wieder ausgefällt, wieder gelöst und wieder gefällt. Auf diese Weise wurde schliesslich ein aus Alkohol krystallisirbarer Körper vom Schmp. 159° erhalten.

Derselbe Körper wurde in besserer Ausbeute auch bei der Behandlung des Methylphenylcyclohexenons mit starker Kalilauge erhalten und das so gewonnene Product eingehender untersucht.

Das durch Verseifen mit 10-procentiger Kalilauge aus Benzylidenbisacetessigester gewonnene Methyl-1-phenyl-3-cyclohexenon-5 wurde mit seinem fünffachen Gewicht Kalihydrat in 70-procentiger Lösung 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Beim nachfolgenden Destilliren mit überhitztem Wasserdampf geht alsdann nur wenig eines hellen Oeles über, das als unverändertes Ausgangsmaterial erkannt wurde. Die im Kolben zurückgebliebene Masse wurde in eine Porzellanschale gegossen und erkalten gelassen. Dabei erstarrte das auf der Oberfläche schwimmende, röthliche Oel zu einer durchscheinenden, spröden, anscheinend harzigen Masse. Diese wurde zunächst verrieben und wiederholt mit Wasser gewaschen, dann auf Thon im Vacuumexsiccator sorgfältig getrocknet und das hellbraune Pulver in absolutem Alkohol gelöst. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich nach mehrstündigem Stehen Krystalle ab, die bei 164° schmolzen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt auf 159° erniedrigten. Die so erhaltenen Krystalle waren in Aether, Chloroform, Ligroïn und Benzol wenig löslich.

0.2098 g Sbst.: 0.6432 g CO_2, 0.1540 g H_2O.



Ber. C 83.87, H 7.52.
Gef. » 83.61, » 8.15.

Einwirkung von Hydroxylamin auf das dimere Methylphenylcyclohexenon.

1 g des polymeren Productes wurde mit 5 g salzsaurem Hydroxylamin in wässrig-alkoholischer Lösung einmal aufgekocht und dann stehen gelassen. Bei längerem Stehen, oder schneller nach vorsichtigem Neutralisiren mit Soda, schieden sich weisse Krystalle ab, welche im rohen Zustande nach vorherigem Sintern bei 190—193° schmolzen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 207°.

Die Krystalle waren in Wasser unlöslich, fast unlöslich in Ligroïn, in Aether wenig löslich, in Alkohol löslich und in Benzol und Chloroform leicht löslich.

0.2742 g Sbst.: 8.4 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{26}H_{29}O_2N$. Ber. N 3.60.
$C_{26}H_{27}ON$. » » 3.65.
Gef. » 3.56.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das dimere Methylphenylcyclohexenon.

1 g des dimeren Körpers wurde in 6 g Phenylhydrazin gelöst, die Hälfte des Volumens an Alkohol hinzugesetzt und etwa 4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt. Durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur schieden sich nach einigen Tagen Krystalle ab, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Aether von 240—245° schmolzen. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol lag der Schmelzpunkt bei 250—251°. Die an der Luft beständigen Krystalle waren in Wasser unlöslich, in Chloroform leicht löslich, in Ligroïn und Aether fast unlöslich, in Alkohol wenig löslich, in heissem Benzol löslich.

0.1416 g Sbst.: 6.6 ccm (21.5°, 756 mm).

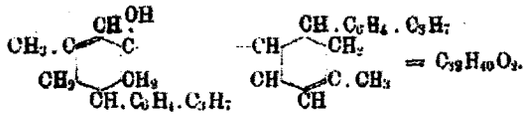
$C_{32}H_{34}ON_2$. Ber. N 6.06.
$C_{32}H_{32}N_2$ » » 6.30.
Gef. » 6.03.

Einwirkung 70-procentiger Kalilauge auf das Methyl-1-isopropylphenyl-3-cyclohexenon-5[1]).

5 g Methylisopropylphenylcyclohexenon wurden mit 60 g 70-procentiger Kalilauge 3 Stunden unter Rückfluss auf dem Sandbade erhitzt. Das ölige, oben schwimmende Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten zu einer braunen Masse, welche man am besten zunächst mechanisch von der Lauge trennt und einige Zeit auf Thonscherben sich selbst überlässt, damit sie ganz erstarrt. Dann erst wäscht man sie mit Wasser und trocknet im Vacuumexsiccator. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus viel Ligroïn wurden bei 175° schmelzende Krystalle erhalten. Die Krystalle waren in Chloroform und Benzol kalt und heiss leicht löslich, in Eisessig nur in der Wärme leicht löslich, in Alkohol, Aether und Ligroïn ziemlich schwer löslich.

[1]) Nach Versuchen von F. Giese.

Auch bei diesem, sonst nicht näher untersuchten Körper stimmen die Analysen auf das Ausgangsketon, dessen dimeres Product auch hier vorliegen dürfte.



$= C_{32}H_{40}O_2$.

Ber. C 84.21, H 8.77.
Gef. » 84.85, 84.78, » 8.54, 8.67, 8.53.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Berichtigungen.

Jahrgang 32, Heft 2, S. 262, Z. 23 v. o. lies: »59.35 C, 4.95 H« statt: »59.55 C, 4.65 H«.

» 32, » 2, S. 265, Z. 16 v. o. lies: »Anolid« statt »Anilid«.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 27. Februar 1899.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vicepräsident.

Der Vorsitzende macht der Gesellschaft die betrübende Mittheilung, dass am 20. Februar d. J. ihr langjähriges Mitglied, Hr. Commercienrath

Dr. Carl Clemm

in Ludwigshafen a. Rh. plötzlich verschieden sei. Der Verstorbene, einer unserer hervorragenden chemischen Industriellen, hat nur ein Alter von 63 Jahren erreicht. Er war am 16. August 1836 zu Giessen geboren, absolvirte das Gymnasium daselbst und bildete sich dann in Karlsruhe und an der Universität seiner Vaterstadt für seinen künftigen chemisch-technischen Beruf aus. Noch sehr jung, nahm er bereits in der Clemm-Lennig'schen Fabrik activen Antheil an der chemischen Technik. Vom Beginn der Entdeckung der Anilinfarben an nahmen diese seine ganze Aufmerksamkeit in Anspruch. Dies führte ihn anfangs der sechziger Jahre in Gemeinschaft mit F. Engelhorn und einigen Capitalisten zur Gründung einer Anilinfabrik unter der Firma: Sonntag, Engelhorn und Clemm, aus welcher später, 1865, und zumal 1873 nach der Vereinigung mit H. Siegle & Co. und R. Knosp in Stuttgart, die weltberühmte Badische Anilin- und Soda-Fabrik zu Ludwigshafen a. Rh. hervorgegangen ist. Bei der grossen Ausdehnung, welche diese bald gewann, konnte natürlich jeder einzelne Chemiker nur einen Theil des Betriebes leiten. Aus dem Anfang der siebenziger Jahre ist dem Verfasser dieser Skizze der schwungvolle Wetteifer noch in lebhafter, persönlicher Erinnerung, welcher durch das Zusammenwirken der Chemiker: August und Carl Clemm, H. Caro, C. Glaser, H. Brunck u. A., nicht minder auch des kaufmännischen Leiters, F. Engelhorn, in dieser sich zu einem Weltinstitut emporarbeitenden Fabrik herrschte. Dieser Fabrik und ihrer Direction gehörte Carl Clemm mehrere Jahrzehnte, bis 1884, an. Von da ab betheiligte er sich an der Gründung und Leitung einer grossen Reihe industrieller

Unternehmungen, in deren Dienst er sein grosses technisches Wissen, bald als Leiter, bald als Aufsichtsrath, stellte. Die Zellstofffabrik Waldhof, die consolidirten Alkaliwerke in Westeregeln, die badische Baumwoll-Spinnerei und -Weberei in Karlsruhe, die Rombacher Hüttenwerke im Elsass und andere Unternehmungen verdanken ihm ihre Entstehung oder einen Theil ihres Aufschwungs. Auch im Reichstage ist Carl Clemm als Abgeordneter für den Wahlkreis Ludwigshafen-Frankenthal-Speyer längere Zeit thätig gewesen.

Carl Clemm besass eine mit reicher technischer Begabung verbundene grosse Arbeitskraft. Sein lebhaftes, heiteres und liebenswürdiges Temperament machten den Verkehr mit ihm zu einem angenehmen und anregenden.

Die Versammelten erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 22. Februar 1899.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Dafert, Dr. F. W., Wien;
Naphtali, Dr. M., Charlottenburg;
Lang, Dr. W., Giessen;
Schtschawinsky, W., St. Petersburg;
Hirn, T., Helsingfors;
Drechsel, J., Erlangen;
Möller, J., Braunschweig;
Bückel, C., Heidelberg;
Wehmer, Prof. Dr., Hannover;
Franke, Dr. B., Grünau;
Gans, L. W., Frankfurt a. M.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Bethmann, Dr. Fritz, Berlin W., Kurfürstenstr. 156 II (durch S. Gabriel und J. Colman);
Bischkopf, Dr. Eduard, München, Heustr. 31 IV (durch W. Muthmann und K. A. Hofmann);
Rülke, Kurt, Leipzig, Liebigstr. 18 } (durch B. Rassow und W. Meiser);
Smith, Dr. Longfield, Paris, Boulevard Raspail 203 } (durch B. Rassow und W. Meiser);
Friedemann, Dr. Walter, Berlin W., Potsdamerstr. 118 (durch H. Byk und P. Jacobson);

Croner, Fr., Heidelberg, Chem.-Univ.-Lab. (durch E. Knoevenagel und L. Gattermann);

Rumpf, H., Rostock, Luisenstr. 10 II (durch A. Michaelis und R. Störmer);

Rückforth, Richard, Brauereibesitzer, Stettin, Pommerendorferstr. (durch O. Lohse und A. Lüttringhaus);

Pickard, Dr. Robert H., Edgbaston, Priory Road 11 (durch P. Jacobson und F. Sachs);

Gaudourine, Wladimir, Mülhausen i. E., Nordfeld 33
Forel, Georges, Strassburg i. E., Am Roseneck 6
(durch E. Nölting und E. Wild);

Blanksma, J. J., Amsterdam 2, Jan Steenstr. 10 (durch C. A. Lobry de Bruyn und H. W. Bakhuis Roozeboom);

Dannel, Dr. H., Göttingen, Lotzestr. 9a (durch G. Bodländer und R. Abegg);

Rössner, Dr. Heinr.,
Bode, Adolf,
München, Arcisstr. 1 (durch R. Willstätter u. W. Dieckmann);

Frahne, Dr. Hans Heinrich, Landeshut i. Schlesien
Jeshoefer, Hermann, Berlin NW., Albrechtstr. 21
Dünkelsbüdler, Julius, Berlin NW., Schadowstr. 5
Meyer, Erwin, Friedrichshagen, Kurzestr. 5
(durch A. Rosenheim und W. Marckwald).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortgesetzt v. C. Hell und C. Haeussermann. Lfrg. 83. Braunschweig 1899.

940. Société Française de physique. Recueil de données numériques publié par H. Dufet. — Optique 2me fascicule: Propriétés optiques des solides. Paris 1899.

964. Riban, J. Traité d'analyse chimique quantitative par l'électrolyse. Paris 1899.

Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 22. Februar 1899.

Anwesend die Herren Vorstands-Mitglieder H. Landolt, E. Fischer, S. Gabriel, J. H. van 't Hoff, J. F. Holtz, G. Kraemer, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler, C. Schotten, F. Tiemann, H. Wichelhaus, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

Auszug aus No. 15. Einer in der vorigen Vorstands-Sitzung an ihn ergangenen Aufforderung entsprechend, entwickelt Hr. Wichelhaus für die Betheiligung der Deutschen chemischen Gesellschaft an der auf der Pariser Weltausstellung 1900 zu veranstaltenden, zur Gruppe der chemischen Industrie gehörigen, retrospectiven Ausstellung einen Plan, welcher die Zustimmung des Vorstandes findet.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: F. Tiemann.

Mittheilungen.

61. C. Moritz und R. Wolffenstein: Ueber die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 25. Januar von R. Wolffenstein; eingegangen am 3. Februar.)

Die Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Alkylseitenketten geht gewöhnlich in der Weise vor sich, dass die Alkyle in Carboxyle übergeführt werden.

Das Kaliumpersulfat wirkt auf aromatische Kohlenwasserstoffe aber, wie wir gefunden haben, nicht nur in dieser Richtung ein, also Sauerstoff zuführend, sondern auch in einer zweiten Weise, indem es bloss Wasserstoff aus den Alkylgruppen entnimmt und hierdurch eine Condensation zweier Moleküle des Kohlenwasserstoffes herbeiführt.

So erhielten wir aus dem Toluol das Dibenzyl, welche Reaction in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet.

Zur Ausführung des Versuchs wird Toluol (30 g) mit einer der obigen Gleichung entsprechenden Menge Kaliumpersulfat (44 g in 550 g Wasser gelöst) versetzt. Das Gemenge wird in einem Kolben mit Rückflusskühler im kochenden Wasserbad erwärmt und continuirlich gerührt. Nach 3—4 Stunden ist alles Kaliumpersulfat verbraucht, wie sich durch Titration mit Eisenoxydul-Lösung ergiebt. Dann wird die auf der wässrigen Lösung schwimmende, gelblich gefärbte Oelschicht abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt. Zuerst geht dabei unverändertes Toluol über, dann, unter Steigen des Siedepunktes, Benzaldehyd und schliesslich von 270—280° das Dibenzyl.

Der Benzaldehyd wurde durch sein Hydrazon, vom Schmp. 152—153°, abgeschieden und analysirt:

0.2076 g Sbst.: 26.5 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{13}H_{12}N_2$. Ber. N 14.3. Gef. N 14.5.

Das obige, krystallinisch erstarrte Dibenzyl wurde in Aether aufgenommen, zur Entfernung von gebildeter Benzoësäure mit Sodalösung geschüttelt und nach Abdestillirung des Aethers aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. So wurde eine glänzend weisse Krystallmasse von blätterartiger Structur erhalten (4.6 g).

0.1740 g Sbst.: 0.5876 g CO_2, 0.1199 g H_2O.

$C_{14}H_{14}$. Ber. C 92.3, H 7.7.
Gef. » 92.1, » 7.7.

Das reine Dibenzyl sott von 276—278° (756 mm) unc. und zeigte sich in seinem gesammten Verhalten mit auf anderem Wege dargestelltem Dibenzyl identisch. Zur scharfen Unterscheidung von dem isomeren Ditolylen wurde ausserdem ein Oxydationsversuch damit vorgenommen.

Von dem aus Toluol erhaltenen Dibenzyl wurden 0.9 g in Eisessig gelöst (15 ccm), mit concentrirter Schwefelsäure (5 g) versetzt und die zur Benzoësäurebildung nöthige Menge Chromsäure (2.25 g) eingetragen. Das Gemisch blieb 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wurde schliesslich eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die entstandene Benzoësäure (0.4 g) wurde daraus in gewöhnlicher Weise isolirt. Schmp. 121°.

0.1380 g Sbst.: 0.3503 g CO_2, 0.0637 g H_2O.

$C_7H_6O_2$. Ber. C 68.85, H 4.9.
Gef. » 69.1, » 5.1.

Die Bildung des Dibenzyls aus Toluol erinnert an ältere Versuche von Behr und van Dorp[1]) und von Lorenz[2]), die durch

[1]) Diese Berichte 6, 753. [2]) Diese Berichte 7, 1096.

Leiten von Toluoldämpfen über schwach rothglühendes Bleioxyd zum Stilben gelangten. Doch bildeten sich hierbei neben diesem Kohlenwasserstoff auch noch Phenanthren und Anthracen, sodass wohl ebenfalls die Entstehung des Stilbens eher einem pyrogenetischen Vorgang zu verdanken ist.

Ferner sind hier die neuen Versuche von Ris und Simon[1]) und Green und Wahl[2]) zu erwähnen, die durch Oxydation von *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure in alkalischer Lösung zur *p*-Dinitrodibenzylsulfosäure respective zur Dinitrodistilbensulfosäure gelangten.

Das Aethylbenzol, auch der Behandlung mit Kaliumpersulfat in genau derselben Weise wie das Toluol unterworfen, liefert die analogen Producte, das Dimethyldibenzyl (Schmp. 123.5°):

$$\begin{array}{c} H_3C \quad\quad CH_3 \\ C_6H_5 . CH . HC . C_6H_5 \end{array}$$

0.1369 g Sbst.: 0.4575 g CO_2, 0.1054 g H_2O.

$C_{16}H_{18}$. Ber. C 91.43, H 8.57.
Gef. » 91.14, » 8.55.

und den Phenylacetaldehyd, der durch sein Hydrazon isolirt wurde, Schmp. 99°:

0.1728 g Sbst.: 0.5044 g CO_2, 0.1085 g H_2O.

0.1880 g Sbst.: 22.2 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. C 80.0, H 6.7, N 13.3.
Gef. » 79.6, » 6.9, » 13.4.

Mit der Untersuchung der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Nitrotoluole, Xylole und andere aromatische Kohlenwasserstoffe sind wir zur Zeit beschäftigt und bitten, uns dieses Gebiet auf einige Zeit reserviren zu wollen.

Organ. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

[1]) Diese Berichte 30, 2618. [2]) Diese Berichte 30, 3097.

62. Emil Fischer: Synthesen in der Puringruppe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Nachdem in dem Purin der Stammvater der Harnsäure und der nahe verwandten Xanthinkörper aufgefunden ist, scheint mir der geeignete Zeitpunkt für eine Zusammenstellung meiner Beobachtungen, welche in zahlreichen, über einen Zeitraum von 18 Jahren zerstreuten Abhandlungen niedergelegt sind, gekommen zu sein. Da der synthetische Ausbau der Gruppe in den Hauptpunkten jetzt beendet zu sein scheint, und damit die Geschichte der Harnsäure einen gewissen Abschluss gefunden hat, so wird auch ein historischer Rückblick auf die wichtigsten chemischen Thatsachen in diesem für die organische Chemie, die Biologie und die Heilkunde gleich interessanten Gebiete Manchem willkommen sein.

Entdeckt wurde die Harnsäure im Jahre 1776 in den Blasensteinen und im Harn des Menschen von Karl Wilhelm Scheele. Aus seiner kurzen, aber um so inhaltreicheren Abhandlung[1]) erfährt man mit Staunen, welch' einfache Hülfsmittel dem grossen Forscher genügten, um die wesentlichsten chemischen Merkmale der neuen Materie in aller Schärfe festzustellen. Ihre saure Natur bewies er durch die Lösung in Alkalien und Kalkwasser, aus welcher sie durch andere, auch schwache Säuren wieder gefällt wird, ein Weg, der bekanntlich leicht ihre Reinigung gestattet. Bei der trocknen Destillation beobachtete er die Bildung von Kohle, kohlensaurem Ammoniak und einer neuen, flüchtigen, in heissem Wasser leicht löslichen Säure (der heutigen Cyanursäure). Kochende Salzsäure war ohne Wirkung. Heisse, starke Schwefelsäure verursachte Zersetzung unter Bildung von Kohlensäure und schwefliger Säure. Silberlösung wurde durch die alkalische Auflösung schwarz gefällt. Die merkwürdigste Veränderung endlich gab die Salpetersäure oder das Königswasser. Denn sie lösten sofort unter Aufschäumen: die hierbei entstehende Flüssigkeit färbte die Haut roth und gab beim Abdampfen einen charakteristischen, rothen Rückstand. Man sieht, dass in diesen ebenso knappen wie scharfen Beobachtungen die wichtigsten Metamorphosen der Harnsäure und zugleich die Proben, welche noch heute für ihre Erkennung benutzt werden, gegeben sind.

Gleichzeitig und unabhängig von Scheele hat sein berühmter Landsmann Torbern Bergmann[2]) die Harnsäure in den Blasen-

[1]) Examen chemicum Calculi urinarii, Opuscula II, 73—79: vergl. auch Lorenz Crell, Die neuesten Entdeckungen in der Chemie, III, 227.

[2]) Opuscula IV, 387 und Crell, Die neuesten Entdeckungen in der Chemie, III, 232.

steinen gefunden. Aber er überliess in vornehmer Weise die Priorität der Entdeckung seinem Schüler und Freunde, dessen Abhandlung kurz vor der seinigen erschien, und begnügte sich damit, dessen Angaben zu bestätigen und in einigen, allerdings unwesentlichen Punkten zu ergänzen.

Nächst den beiden schwedischen Gelehrten hat sich im vorigen Jahrhundert besonders A. F. Fourcroy[1]) um die Kenntniss der Harnsäure verdient gemacht. Er beschrieb genauer als jene die physikalischen Eigenschaften des reinen Präparates, fand bei der trocknen Destillation die Entstehung von Blausäure, beobachtete, dass Chlorwasser dieselbe Zersetzung wie Salpetersäure hervorruft, und gebrauchte für die Säure, welche Scheele unbenannt liess, zuerst den Namen acide lithique und später acide ourique. Er vertheidigte ferner die Auffassung von Scheele und Bergmann gegen die irrthümliche Kritik von Pearson. Dann scheint er auch zuerst die wichtige Beobachtung gemacht zu haben, dass bei der Zersetzung der Harnsäure durch Chlorwasser Harnstoff entsteht[2]). Seine weitere Angabe, dass hierbei noch Aepfelsäure gebildet werde, hat sich allerdings später nicht bestätigt.

Das für die Medicin so wichtige Vorkommen der Harnsäure in den Gichtknoten (concrétions arthritiques oder arthritische Steine) wurde von Pearson entdeckt[3]).

Etwas später fanden Fourcroy und Vauquelin sie in den Excrementen der Vögel und in besonders grosser Menge (25 pCt. des Gesammtgewichtes) im Guano der Südseeinseln[4]), welchen A. von Humboldt ihnen zur Untersuchung übergeben hatte, und welcher bis heute die billigste Quelle für die Darstellung der Säure geblieben ist.

[1]) Annales de Chimie 16, 113 (1793), Comparée des différentes espèces de Concrétions animales et végétales, und ebenda 27, 225 (1798), Examen des expériences et des observations nouvelles de M. G. Pearson sur les Concrétions urinaires de l'homme et comparaison des résultats obtenus par ce chimiste avec ceux de Scheele, de Bergmann et de quelques chimistes français.

[2]) Annales du Museum I, 98 (1802). Sur le nombre, la nature et les caractères distinctifs des différents matériaux qui forment les calculs, les bézoards et les diverses concrétions des animaux.

[3]) Philosophical Transactions of the Royal Society, London 1798, 15. Scherer's Allgemeines Journal der Chemie I, 75. In dem Lehrbuch der physiolog. Chemie von R. Neumeister (2. Aufl., S. 681) ist angegeben, dass W. H. Wollaston dieselbe Beobachtung 1797 gemacht habe. Die Originalmittheilung konnte ich aber nicht finden.

[4]) Annales de Chimie 56, 258 (1805). Sur le guano, ou sur l'engrais naturel des ilots de la mer du Sud, près des côtes du Perou.

1815 machte endlich William Prout[1]) die auffällige Beobachtung, dass die Excremente der Boa Constrictor zu 90 pCt. aus Harnsäure, welche zum Theil an Ammoniak und Kali gebunden ist, bestehen, und seitdem sind Schlangenexcremente das beliebteste Rohmaterial für die Gewinnung der Säure im kleineren Maassstabe geblieben.

Die merkwürdige Zersetzung der Harnsäure durch Salpetersäure, wobei nach Scheele und Bergmann zuerst eine farblose Flüssigkeit und beim Eindampfen eine roth gefärbte Substanz entsteht, wurde im Jahre 1818 gleichzeitig von G. Brugnatelli[2]) und von William Prout genauer untersucht. Ersterer entdeckte dabei eine krystallisirende, farblose Verbindung und nannte sie acido ossieritrico (das heutige Alloxan). Letzterer[3]) zeigte, dass beim Neutralisiren der farblosen, salpetersauren Lösung mit Ammoniak und Eindampfen in reichlicher Menge prächtig gefärbte Krystalle entstehen, welche er als das Ammoniaksalz einer neuen Säure erkannte und deshalb purpursaures Ammoniak nannte.

Eine neue, interessante Beziehung der Harnsäure zu anderen, einfacheren, stickstoffhaltigen organischen Verbindungen brachte die Beobachtung von Friedrich Wöhler aus dem Jahre 1829[4]), dass die bei der trocknen Destillation schon von Scheele erhaltene, sublimirte Säure, die man bis dahin Brenzblasensteinsäure oder Brenzharnsäure genannt hatte, identisch ist mit der von Serullas ein Jahr zuvor aus Cyanurchlorid dargestellten Cyanursäure, und dass nebenher bei jener Zersetzung auch eine erhebliche Menge von Harnstoff entsteht, was übrigens Fourcroy und Vauquelin schon 1808 sehr wahrscheinlich gemacht hatten.

Erst 58 Jahre nach der Entdeckung der Harnsäure gelang es gleichzeitig Justus Liebig[5]) und E. Mitscherlich[6]), ihre elementare Zusammensetzung endgültig festzustellen und daraus die Formel $C_5H_4N_4O_3$ abzuleiten.

Nachdem so Wöhler und Liebig von verschiedener Seite her in die Geschichte der Säure eingegriffen hatten, vereinigten sie sich

[1]) Thomson, Annals of Philosophy 5, 413. Analysis of the Excrements of the Boa Constrictor.

[2]) Giornale di Fisica, Chimica etc. di Brugnatelli 11, 38 und 117. Osservazioni sopra varj cangiamenti che avvengono nell' ossiurico (ac. urico) trattato coll' ossisettonoso (ac. nitroso).

[3]) Philosophical Transactions 1818, 420. Description of an acid principle prepared from the lithic or uric acid.

[4]) Poggendorf's Ann. d. Physik u. Chemie 15, 619. Ueber die Zersetzung des Harnstoffs und der Harnsäure durch höhere Temperatur.

[5]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 10, 47 (1834).

[6]) Poggendorf's Ann. d. Physik u. Chemie 33, 335.

mit einander, und die Frucht ihrer gemeinsamen Arbeit waren die grossen »Untersuchungen über die Natur der Harnsäure«[1]), welche die höchste Bewunderung der Zeitgenossen fanden und welche dauernd ein unübertroffenes Muster für das systematische Studium einer natürlichen organischen Verbindung sein werden. Sie lehrten die Verwandlung der Harnsäure durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in Allantoïn, welches lange vorher in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe entdeckt war[2]). Besonders fruchtbar erwies sich unter ihren Händen die Zerstörung der Harnsäure durch Salpetersäure. Bei gemässigter Einwirkung des Oxydationsmittels sahen sie dieselbe zerfallen in Harnstoff und Alloxan, welches zwar schon von Brugnatelli beschrieben, aber in Vergessenheit gerathen war, und dessen Zusammensetzung erst durch ihre genauen Analysen ermittelt wurde. Die weitere, systematische Untersuchung dieser verwandlungsfähigen Substanz lieferte ihnen das Alloxantin, die Dialursäure, die Alloxansäure, die Thionursäure, das Uramil, die Parabansäure, Oxalursäure, Mesoxalsäure, Mycomelinsäure und Uramilsäure, und zwischen allen diesen Körpern wurden einfache Beziehungen der Zusammensetzung und der Bildung festgestellt. Mit einer eingehenden Untersuchung des purpursauren Ammoniaks oder Murexids, wie sie dasselbe genannt haben, schliesst diese denkwürdige Arbeit, von welcher Berzelius in seinem Jahresbericht sagt, sie übertreffe an Interesse noch die Untersuchung der gleichen Forscher über das Bittermandelöl, und der Reichthum an neu entdeckten und analysirten Körpern darin sei ohne Beispiel.

Dass nach einer so erschöpfenden Behandlung zunächst ein Stillstand in dem Studium der Harnsäure eintrat, ist leicht begreiflich. Die beiden folgenden Jahrzehnte brachten nur eine wichtigere Publication von A. Schlieper[3]) »Ueber neue Zersetzungsproducte der Harnsäure«, unter welchen die Hydurilsäure und die Dilitursäure besondere Beachtung verdienen, weil sie die Vermittlung bilden zwischen der Arbeit von Wöhler und Liebig und den im gleichen Stile angelegten, überaus fruchtbaren Untersuchungen über die Harnsäuregruppe von Adolf Baeyer[4]) aus den Jahren 1863 und 1864.

[1]) Annal. Chem. Pharm. 26, 241 (1838).

[2]) Buniva et Vauquelin, Ann. de Chimie 33, 269 (1799) sur l'eau de l'amnios de femme et de vache. Sie nannten die Verbindung acide amniotique. Ferner Lassaigne, Annal. de Chimie et de Physique 17, 295 (1821), Nouvelles Recherches sur la Composition des eaux de l'allantoïde et de l'amnios de la vache. Er fand sie nicht in dem Wasser des Amnion, sondern in demjenigen der Allantoïs und nannte sie deshalb acide allantoïque. Dieser Name wurde von Wöhler und Liebig in Allantoïn abgeändert.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 55, 251 und 56, 1 (1845).

[4]) Ann. Chem. Pharm. 127, 1 und 199; 130, 129; 131, 291.

Ihnen verdanken wir die genauere Kenntniss der beiden zuletzt genannten Säuren, ferner die Entdeckung der Barbitursäure, ihrer Bromderivate, der Bibarbitursäure, der durch ihre prächtigen Salze ausgezeichneten Violursäure und des Violantins, der sogen. Nitrosomalonsäure und Amidomalonsäure, welche sämmtlich durch zahlreiche Uebergänge mit einander und mit dem Alloxan und Uramil verknüpft wurden. Durch diese Beobachtungen ist die Constitution sämmtlicher Glieder der Alloxangruppe im Sinne der neueren Anschauung so gründlich beleuchtet worden, dass die spätere Zeit nichts mehr hinzuzufügen hatte. Baeyer war auch der erste, welcher den Weg der Synthese auf diesem Gebiet betrat. Anknüpfend an einen negativen Versuch von Wöhler und Liebig zeigte er in Gemeinschaft mit Schlieper die Verwandlung des Uramils durch Kaliumcyanat in Pseudoharnsäure. Ferner gelang es ihm, das Hydantoïn, welches er zuerst durch Reduction des Allantoïns gewonnen hatte, künstlich aus Bromacetylharnstoff darzustellen und damit die erste totale Synthese eines Gliedes der Parabansäurereihe zu verwirklichen.

Von weiteren Metamorphosen der Harnsäure ist zu erwähnen die Ueberführung in Uroxansäure[1]) und Oxonsäure[2]) und ferner die ebenfalls von A. Strecker 1868 beobachtete Spaltung in Kohlensäure, Ammoniak und Glycocoll[3]), welche einerseits den Anstoss zur Synthese der Harnsäure durch Horbaczewski gegeben und andererseits für das Studium der alkylirten Harnsäuren gute Dienste geleistet hat. Die erste flüchtige Angabe über die Bereitung solcher Alkylderivate rührt von Drygin[4]) her, aber erst den Arbeiten von Hill und Mabery[5]) verdanken wir die genauere Kenntniss einer Monomethyl- und einer Dimethyl-Harnsäure.

Wie schon erwähnt, nahm die Synthese von Gliedern der Harnsäuregruppe ihren Anfang mit der künstlichen Gewinnung des Hydantoïns. Ihr folgen der Aufbau der Parabansäure aus Oxalursäure und aus den Ureïden der Brenztraubensäure[6]), ferner der Barbitursäure aus Malonsäure und Harnstoff (Grimaux 1879)[7]) und der Dimethylbarbitursäure (Mulder 1879)[8]). Von den natürlich vor-

[1]) Städeler, Ann. Chem. Pharm. 78, 286 (1851).

[2]) Strecker-Medicus, Ann. Chem. Pharm. 175, 230 (1875).

[3]) Ann. Chem. Pharm. 146, 142 (1868).

[4]) Jahresber. f. Chemie 1864, 629.

[5]) Amer. chem. Journ. 2, 305 und diese Berichte 9, 370 (1876).

[6]) Grimaux, Ann. Chim. Phys. [5] 11, 356 (1877). Zwar hat schon 1872 Ponomarew (Bull. soc. chim. [2] 18, 97) eine Synthese der Parabansäure aus Harnstoff und Oxalsäure angegeben, aber seine Beschreibung des Productes, besonders die Analyse, sprechen mehr dafür, dass er keine Parabansäure unter Händen hatte.

[7]) Ann. chim. phys. [5] 17, 276. [8]) Diese Berichte 12, 465.

kommenden Verbindungen der Harnsäuregruppe wurde zuerst das Allantoïn aus Harnstoff und Glyoxylsäure von Grimaux[1]) synthetisirt, und dem gleichen Forscher verdanken wir die Darstellung der Pyruvilverbindungen aus Brenztraubensäure und Harnstoff[2]). Im Jahre 1882 gelang dann Horbaczewski die erste Synthese der Harnsäure durch Schmelzen von Glycocoll und Harnstoff[3]) und etwas später durch Schmelzen von Harnstoff mit Trichlormilchsäureamid[4]). Ohne dem Verdienste dieses Chemikers, welcher das so häufig vergeblich versuchte Problem zum ersten Male glücklich löste, zu nahe zu treten, darf man sagen, dass die von ihm gewählten Methoden, welche die Anwendung hoher Temperaturen erfordern und complicirt verlaufende Processe zur Folge haben, über die Natur der Harnsäure keinen neuen Aufschluss gebracht haben und auch für die Lösung weiterer synthetischer Fragen unfruchtbar geblieben sind.

Ungleich durchsichtiger und deshalb systematisch werthvoller ist die zweite Synthese der Harnsäure von Behrend und Roosen[5]). Analog der von Grimaux ausgeführten Synthese der Pyruvilverbindungen aus Brenztraubensäure und Harnstoff combinirten sie den Acetessigester mit dem Harnstoff und erhielten so das Methyluracil, dann die Isobarbitursäure und Isodialursäure, welch' letztere mit Harnstoff zur Harnsäure vereinigt werden konnte.

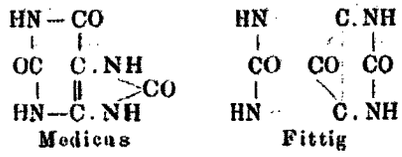
Die letzte und einfachste Synthese der Harnsäure endlich, welche von L. Ach und mir[6]) 1896 gefunden wurde, knüpft wieder an die älteren Versuche von Baeyer und Schlieper an, indem es gelang, der Pseudoharnsäure durch Schmelzen mit Oxalsäure oder besser durch Kochen mit starker Salzsäure die Elemente des Wassers zu entziehen. Dadurch wurde einerseits die Harnsäure synthetisch wieder mit dem Alloxan verknüpft, andererseits erwies sich dieses Verfahren als sehr brauchbar für die Bereitung von alkylirten Harnsäuren.

Betrachtungen über die Constitution der Harnsäure und ihrer Methylproducte sind seit der Arbeit von Wöhler und Liebig sehr häufig gewesen und haben mit den veränderten allgemeinen Anschauungen verschiedene Form angenommen. Die jetzt gebräuchlichen Structurformeln der Glieder der Alloxangruppe verdanken wir wesentlich den Untersuchungen von Baeyer. Unter den zahlreichen Structurformeln der Harnsäure selbst haben nur zwei allgemeine Anerkennung gefunden und sich als gleichberechtigt ein Jahrzehnt neben einander gehalten, weil sie in gleichem Maasse den Thatsachen

---

[1]) Compt. rend. 83, 62. [2]) Ann. chim. phys. [5] 11, 356.
[3]) Monatshefte f. Chemie 1882, 796 und 1885, 356.
[4]) Monatshefte f. Chemie 1887, 201.
[5]) Ann. d. Chem. 251, 235 (1888).
[6]) Diese Berichte 28, 2473.

gerecht wurden; es sind die von Medicus[1]) und Fittig[2]) aufgestellten Formeln:



Meine Untersuchungen über die Methylderivate der Harnsäure, vor Allem der Nachweis, dass zwei isomere Monomethylharnsäuren existiren, haben dann zu Gunsten der Formel von Medicus entschieden[3]). Wie weit dieselbe mit den bisher bekannten Thatsachen in Einklang steht, werde ich später ausführlich darlegen.

Mit der Harnsäure am nächsten verwandt ist das Xanthin, welches von Marcet 1817 in einem Blasenstein entdeckt und Xanthic-Oxyd genannt wurde[4]). Wöhler und Liebig[5]) ermittelten seine Zusammensetzung, welche von derjenigen der Harnsäure durch den Mindergehalt von einem Sauerstoffatom verschieden ist, und nannten es deshalb Harnoxyd. Ihre Vermuthung, dass dasselbe auch im Harn enthalten sei, ist erst in viel späterer Zeit bestätigt worden. Das Vorkommen der Base im Muskelfleisch und der Pankreasdrüse wurde von Scherer[6]) erkannt, und jetzt wissen wir, dass dieselbe in der organischen Natur ausserordentlich verbreitet ist. Die Aehnlichkeit mit der Harnsäure hat offenbar dazu geführt, das Xanthin ebenso wie das später zu erwähnende Hypoxanthin gleichfalls als Producte des regressiven Stoffwechsels aufzufassen.

Der experimentelle Beweis, dass das Xanthin als ein Reductionsproduct der Harnsäure zu betrachten sei, wurde zuerst von Strecker[7]) versucht, aber seine vorläufige Angabe, dass die Harnsäure durch Natriumamalgam in Xanthin verwandelt werde, hat sich nicht bestätigt[8]). Die Entscheidung dieser Frage brachte erst die von mir ausgeführte Synthese des Xanthins[9]), nachdem ich lange zuvor seine Spaltung in Alloxan und Harnstoff und seine Homologie mit dem

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 175, 243 (1875).
[2]) Lehrbuch d. organ. Chemie (1877).
[3]) Diese Berichte 17, 1776 (1884).
[4]) An essay on the chemical history and medical treatments of calcul disorders. London 1817).
[5]) Ann. Chem. Pharm. 26, 340 (1838).
[6]) Ann. Chem. Pharm. 112, 257 (1859).
[7]) Ann. Chem. Pharm. 131, 119 (1864).
[8]) E. Fischer, diese Berichte 17, 329 (1884).
[9]) Diese Berichte 30, 2232 (1897).

Theobromin und Caffeïn[1]) nachgewiesen hatte. Eine ältere Angabe von Gautier[2]) über die Bildung von Xanthin aus Blausäure ist bisher zweifelhaft geblieben. Denn mir gelang es nicht[3]), auf diesem Wege die Base zu erhalten, und die von Hrn. Gautier[4]) angekündigten neuen Versuche über diesen Process sind bisher nicht publicirt.

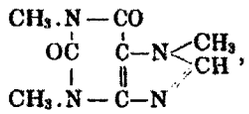
Natürlich vorkommende Methylderivate des Xanthins kennt man bis jetzt fünf. Das älteste und wichtigste davon ist das Caffeïn. Seine Entdeckung im Kaffee wird gewöhnlich Robiquet und Pelletier und Caventou[5]) zugeschrieben (1821). In Wirklichkeit aber rührt die erste Mittheilung über dasselbe von Ferd. Runge her, welcher es unter dem Namen Kaffeebase in seinen 1820 erschienenen »Phytochemischen Entdeckungen« (Berlin 1820, S. 144) beschrieben, aber, wie es scheint, nicht in ganz reinem Zustand unter den Händen gehabt hat. Seine Identität mit dem aus dem Thee von Oudry[6]) isolirten Theïn wurde 1838 durch die Analysen von Jobst[7]) erkannt. Die erste Beobachtung, welche die Verwandtschaft der Base mit der Harnsäure anzeigte, rührt von Stenhouse[8]) her, welcher sie auch im Paraguay-Thee fand. Durch Oxydation mit Salpetersäure erhielt er nämlich daraus eine Substanz, welche mit Ammoniak eine Purpurfarbe lieferte, ähnlich der des Murexids, und ausserdem das schön krystallisirte sogen. Nitrotheïn, das heutige Cholestrophan, welches von Gerhardt für Dimethylparabansäure erklärt und später von A. Strecker[9]) thatsächlich durch Methylirung der Parabansäure erhalten wurde. Die Resultate von Stenhouse sind von Rochleder[10]) weiter verfolgt worden. Bei der Behandlung der Base mit Chlor in wässriger Lösung entdeckte er das Chlorcaffeïn, ferner als Spaltungsproducte das Methylamin (von ihm Formylin genannt) und die dem Alloxantin so ähnliche Amalinsäure, welche später von Strecker[11]) für ein Methylderivat des Alloxantins erklärt wurde.

Bei der Spaltung des Caffeïns durch Barythydrat fand A. Strecker[12]) das Caffeïdin, dessen weitere Zerlegung in Kohlensäure, Ameisensäure, Methylamin und Sarkosin von O. Schultzen[13]) und dann von Rosengarten und Strecker[14]) studirt wurde.

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 215, 310 (1882).
[2]) Bull. soc. chim. 42, 142 (1884). [3]) Diese Berichte 30, 3131 (1897).
[4]) Diese Berichte 31, 449. [5]) Berzelius, Jahresb. 4, 180 u. 7, 269.
[6]) Mag. Pharm. 19, 49. [7]) Ann. Chem. Pharm. 25, 63.
[8]) Ann. Chem. Pharm. 45, 371; 46, 227 (1843).
[9]) Ann. Chem. Pharm. 118, 173 (1861).
[10]) Ann. Chem. Pharm. 71, 1 (1849).
[11]) Ann. Chem. Pharm. 118, 176 (1861).
[12]) Ann. d. Chem. 123, 360 (1862). [13]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 614.
[14]) Ann. d. Chem. 157, 1 (1871).

Anknüpfend an die Versuche von Stenhouse und Rochleder habe ich[1]) die Zerlegung des Caffeïns durch Chlor und Wasser in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff aufgefunden und dadurch die volle Analogie mit der Zerlegung der Harnsäure bewiesen. Ferner gelang mir die Verwandlung des Chlor- und Brom-Caffeïns in das Hydroxycaffeïn und der Nachweis, dass diese Verbindung eine ungesättigte Gruppe enthält, weil sie durch Brom und Alkohol in das Diäthoxyhydroxycaffeïn verwandelt wird. Durch Abbau des letzteren erhielt ich dann weiter das Apocaffeïn, die Caffursäure, die Hydrocaffursäure und das Methylhydantoïn, ferner das Hypocaffeïn und das Caffolin. Endlich gelang es mir, die Base aus dem Xanthin durch Methylirung darzustellen und dadurch als Trimethylxanthin zu charakterisiren.

An Structurformeln des Caffeïns bietet die ältere Literatur eine ziemlich grofse Auswahl. Von denselben hat nur diejenige, welche Medicus[2]) 1875 aufstellte und die ich hier allein anführe,



heute noch Bedeutung, weil sie durch meine Versuche bestätigt wurde.

Das dem Caffeïn am nächsten stehende Theobromin wurde von Woskresensky[3]) 1842 im Kakao aufgefunden. Nachdem Glasson[4]) bei der Oxydation desselben mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure die Bildung einer alloxanähnlichen Substanz beobachtet hatte und Rochleder[5]) bei der Oxydation mit Chlor Amalinsäure erhalten zu haben glaubte, was sich später als ein Irrthum herausstellte, zeigte Strecker[6]) 1861 die Verwandlung in Caffeïn durch Methylirung. 21 Jahre später gelang mir der Nachweis, dass das Theobromin Dimethylxanthin[7]) ist, und dass es durch feuchtes Chlor in Monomethylalloxan und Monomethylharnstoff zerlegt wird[8]).

Das isomere Theophyllin fand Kossel 1888 im Thee. Er zeigte ferner, dass es durch Methylirung in Caffeïn übergeht und bei der

[1]) Diese Berichte 14, 637 u. 1905 (1881) und Liebig's Ann. d. Chem. 215, 253 (1882).

[2]) Liebig's Ann. d. Chem. 175, 250. [3]) Ebenda 41, 125.

[4]) Ann. d. Chem. 61, 335 (1847). [5]) Ebenda 71, 9; 79, 124 (1851).

[6]) Ann. d. Chem. 118, 170 (1861).

[7]) Diese Berichte 15, 453; ferner Ann. d. Chem. 215, 311.

[8]) Diese Berichte 15, 32; ferner Ann. d. Chem. 215, 303 (1882). Vergl. auch Maly und Andreasch, Monatsh. f. Chem. 1882, 107.

Oxydation mit feuchtem Chlor in Dimethylalloxan und Harnstoff zerfällt[1]).

Das gleichfalls isomere Paraxanthin wurde im Harn von Thudichum[2]) (1879) und nochmals unabhängig von G. Salomon[3]) aufgefunden und von letzterem genauer untersucht. Die endgültige Feststellung seiner Structurformel fällt mit der von mir ausgeführten Synthese zusammen.

Das einzige Monomethylxanthin, welches vor meinen Untersuchungen existirte, war das von Salomon[4]) im menschlichen Harn entdeckte Heteroxanthin. Seine Verwandlung in Caffeïn und die Aufklärung seiner Constitution verdankt man Krüger und Salomon[5]) und seine Entstehung aus dem Theobromin im thierischen Organismus wurde von Gottlieb und Bondzyński[6]) festgestellt.

Versuche zur Synthese der oben erwähnten methylirten Xanthine sind von anderen Autoren nicht beschrieben worden.

Das von Scherer[7]) entdeckte Hypoxanthin ist, wie schon die Wahl des Namens zeigt, von jeher den Xanthinen an die Seite gestellt worden, wozu nicht allein die Zusammensetzung und das gemeinsame, weit verbreitete Vorkommen in den thierischen und pflanzlichen Organen, sondern auch das recht ähnliche Verhalten Veranlassung gegeben haben. Der erste Versuch, beide Körper experimentell mit einander in Beziehung zu bringen, rührt von A. Strecker[8]) her. Aber seine Angabe, dass das Hypoxanthin oder Sarkin, wie er es genannt hat, durch Salpetersäure in Xanthin verwandelt werde, ist später von A. Kossel[9]) als irrthümlich erkannt worden. Derselbe Forscher[10]) wies nach, dass die von Weidel beobachtete Bildung eines murexid-ähnlichen Farbstoffs aus Hypoxanthin, welche lange Zeit als Weidel'sche Reaction in der Literatur figurirte, beim reinen Hypoxanthin nicht eintritt. Erst in der neueren Zeit ist es M. Krüger[11]) gelungen, aus dem Hypoxanthin Alloxan zu gewinnen, indem er zuerst Bromhypoxanthin bereitete und dieses mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirte. Er lehrte ferner die Darstellung des Dimethylhypoxanthins[12]), nachdem vorher schon Thois

[1]) Diese Berichte 21, 2164; Zeitschr. für physiolog. Chem. 13, 298.
[2]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 11, 415.
[3]) Diese Berichte 16, 195 (1883); 18, 3406.
[4]) Diese Berichte 18, 3407 (1885).
[5]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 21, 169 (1895).
[6]) Diese Berichte 28, 1113 (1895).
[7]) Ann. d. Chem. 73, 328 (1850). [8]) Ann. d. Chem. 108, 156 (1858).
[9]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 6, 428 (1882).
[10]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 6, 428.
[11]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 18, 445 (1894).
[12]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 18, 436.

eine Benzylverbindung und Kossel eine Urethanverbindung beschrieben hatten. Endgültige Aufklärung über die Constitution der Base brachte aber erst die von mir ausgeführte Synthese[1]).

Ebenso verbreitet wie Xanthin und Hypoxanthin sind im Thierreich bekanntlich das von Unger[2]) im Guano gefundene Guanin und das von Kossel[3]) entdeckte Adenin. Die wichtigsten Metamorphosen der ersten Base, d. h. ihre Ueberführung in Xanthin[4]) durch salpetrige Säure und ihre Verwandlung in Guanidin[5]) durch Chlor und Wasser, hat A. Strecker aufgefunden, und die genaue Kenntniss des Adenins verdanken wir Kossel und seinen Schülern. Von den Verwandlungen der Base ist als besonders wichtig hervorzuheben ihre Ueberführung in Hypoxanthin durch Behandlung mit salpetriger Säure.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, sind die früheren Versuche, Beziehungen zwischen den so ähnlich zusammengesetzten drei Stoffen, Harnsäure, Xanthin und Hypoxanthin experimentell zu finden, vergeblich gewesen. Insbesondere war es nicht möglich, der Harnsäure durch die gewöhnlichen Reductionsmittel Sauerstoff zu entziehen. Ich habe deshalb vor 15 Jahren einen anderen Weg eingeschlagen, dieses Ziel zu erreichen, und es gelang mir zunächst bei einer Methylharnsäure durch Behandlung mit Chlorphosphor sämmtlichen Sauerstoff nebst drei Wasserstoffatomen zu eliminiren und durch Chlor zu ersetzen[6]). Das erhaltene Product $CH_3 . C_5N_4Cl_3$ war ein sehr reactionsfähiger Stoff, in welchem das Halogen in der mannigfaltigsten Weise gegen Aethoxyl, Hydroxyl und zum Theil auch gegen Wasserstoff ausgetauscht werden konnte. Die Nothwendigkeit, diese Producte systematisch zu ordnen und zu benennen, veranlassten mich, sie als Abkömmlinge einer zunächst noch unbekannten Verbindung $CH_3 . C_5H_3N_4$ zu betrachten und die letztere Methylpurin zu nennen. Diese Anschauung führt selbstverständlich dazu, die Harnsäure von der Verbindung $C_5H_4N_4$, dem Purin, abzuleiten. Zur Rechtfertigung des Namens führe ich an, dass er aus den Wörtern purum und uricum combinirt ist, und dass die mir damals bekannten Erscheinungen schon mit voller Sicherheit auf die basische Natur der Stammsubstanz schliessen liessen. Die nachträgliche Auffindung der Verbindung hat die ursprüngliche Voraussetzung bestätigt. Das Purin ist in der That

[1]) Diese Berichte 30, 2228 (1897).

[2]) Poggend. Ann. 65 (1845); Ann. d. Chem. 58, 20; 59, 58.

[3]) Diese Berichte 18, 79, 1928 (1885); Zeitschr. für physiolog. Chem. 10, 250; 12, 241.

[4]) Ann. d. Chem. 108, 141 (1858).

[5]) Ann. d. Chem. 118, 151 (1861).

[6]) Diese Berichte 17, 328 (1884).

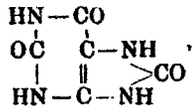
der Stammvater der Harnsäure, des Xanthins und Hypoxanthins, mit denen es sich in folgende Reihe einordnet:

$C_5H_4N_4O_3$	$C_5H_4N_4O_2$	$C_5H_4N_4O$	$C_5H_4N_4$
Harnsäure	Xanthin	Hypoxanthin	Purin.

Und wie in anderen Kapiteln der organischen Chemie, hat es sich auch hier für die Systematik als zweckmässig erwiesen, die Wasserstoffverbindung in den Mittelpunkt zu stellen und von einer Puringruppe zu reden. Ich bin mir wohl bewusst, damit der alten Gewohnheit entgegenzutreten, alle Ureïde und Diureïde der zweibasischen Säuren, welche mit der Harnsäure in Relation stehen, in der sogenannten Harnsäuregruppe zusammenzufassen. Aber dieses Kapitel ist nachgerade so umfangreich geworden, dass eine Theilung kaum mehr umgangen werden kann, und die Unterschiede in der Structur und den Eigenschaften zwischen dem Purin und dem Malonylharnstoff oder der Parabansäure sind doch gewiss ebenso gross, wie diejenigen zwischen dem Pyridin und Chinolin oder zwischen Benzol und Naphtalin. Ich denke mir deshalb, dass man in Zukunft eine Abgrenzung zwischen den Purinkörpern, wozu die Harnsäure, Xanthin u. s. w. gehören, und den einfacheren Ureïden der mehrbasischen Säuren eintreten lässt. Im Nachfolgenden will ich alle bisher mit Sicherheit als Purinderivate erkannten Verbindungen behandeln und dabei insbesondere meine eigenen Versuche mit dem Hinweis auf die ausführlicheren speciellen Abhandlungen zusammenstellen.

Structur und Nomenclatur der Purinkörper.

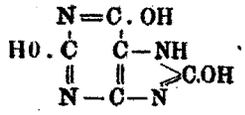
Da von allen Purinderivaten die Harnsäure experimentell bei weitem am sorgfältigsten untersucht worden ist, so müssen heute noch ebenso wie früher alle Betrachtungen über die Structur dieser Körperklasse von ihr ausgehen. Unter den früher für die Harnsäure vorgeschlagenen Formeln ist, wie schon erwähnt wurde, diejenige von Medicus,



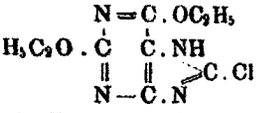
der beste Ausdruck der Thatsachen geblieben. Sie giebt ein einfaches Bild von der Spaltung in Alloxan und Harnstoff, von der Zerlegung in Kohlensäure, Ammoniak und Glycocoll und endlich von der Verwandlung in Allantoïn. Sie erklärt ferner in ungezwungener Weise die von mir beobachtete Bildung der Tetramethylharnsäure bei der Behandlung mit Alkali und Jodmethyl und auch die von mir festgestellte Existenz isomerer Monomethyl-, Dimethyl- und Trimethyl-Harnsäuren. Dagegen genügt sie nicht mehr für die Erklärung der Existenz von fünf Monomethylharnsäuren, und es wird deshalb viel-

leicht eine Erweiterung durch räumliche Betrachtungen nöthig werden[1]). Ich will aber diese Frage hier nicht weiter erörtern, weil die experimentelle Untersuchung der fünften Methylharnsäure noch nicht abgeschlossen ist.

Gleichberechtigt ist bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse und Anschauungen nur noch die sehr ähnliche Formel:



welche eine tautomere Form darstellt. Sie hat sogar den Vorzug, die Beziehungen der Harnsäure zum Purin, ferner ihre Verwandlung in Trichlorpurin durch Chlorphosphor einfacher auszudrücken und ihre saure Natur verständlicher zu machen. Möglicher Weise existiren sogar beide tautomeren Formen; denn es ist bekannt, dass die aus den Salzen in der Kälte in Freiheit gesetzte, amorphe Säure etwas andere Eigenschaften besitzt, als die beim Kochen oder beim längeren Stehen gebildete, krystallinische Form. So lange indessen die experimentelle Entscheidung zwischen Lactam- und Lactim-Formel, wie man sie kurz bezeichnen könnte, nicht möglich ist, werde ich aus alter Gewohnheit die erstere bevorzugen. Anders steht es mit den Alkylderivaten, bei welchen bekanntlich leicht festzustellen ist, ob das Alkyl an Stickstoff oder an Sauerstoff gebunden ist. Die später zu behandelnden, genau untersuchten Methylharnsäuren leiten sich sämmtlich von der Lactamformel ab; dagegen sind auch eine grössere Zahl, allerdings noch halogenhaltiger, Alkyloxyverbindungen bekannt, als deren Repräsentanten ich hier nur die Verbindung:



2.6-Diäthoxy-8-chlorpurin

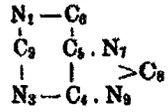
anführe.

Den in der Harnsäure nach obigen Formeln enthaltenen Complex C_5N_4, oder structurell geschrieben:

nenne ich den Purinkern, und alle davon ableitbaren Purinkörper enthalten mithin gleichzeitig die ringförmige Atomgruppe der Metadiazine

[1]) Diese Berichte 31, 1982.

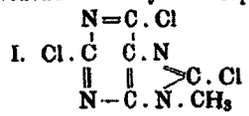
und der Imidazole. Um eine einheitliche Nomenclatur der zahlreichen Verbindungen möglich zu machen, habe ich vorgeschlagen[1]), die Glieder des Purinkerns nach folgendem Schema zu numeriren:



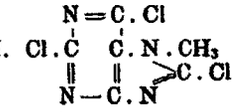
und die Stellung der substituirenden Gruppen in der üblichen Weise durch Beifügung der betreffenden Zahlen zu markiren, ferner die Reihenfolge der Substituenten entsprechend den Beschlüssen des Genfer Congresses nach dem Atomgewicht des unmittelbar am Purinkern haftenden Elementes zu bestimmen. Da indessen ein übertriebener Schematismus den Chemikern mit Recht unsympathisch ist, so werde ich die alteingebürgerten Namen Harnsäure, Xanthin u. s. w. möglichst beibehalten, aber bei der Bezeichnung der Derivate die oben festgelegten Nomenclaturprincipien, insbesondere die Zählung der Substituenten, mitbenutzen. Diese Bemerkungen werden genügen, um alle später gebrauchten Namen verständlich zu machen.

Structur des Purins, sowie seiner Methyl- und Chlor-Derivate.

Die Reduction der Harnsäure und ihrer Methylderivate ist bisher nur auf dem Umwege über die gechlorten Purine möglich gewesen. Der erste erfolgreiche Schritt in dieser Richtung geschah bei der 9-Methylharnsäure, welche bei erschöpfender Behandlung mit Chlorphosphor in das 9-Methyltrichlorpurin übergeht. Der Uebergang ist der Verwandlung der Säureamide in die Imidchloride zu vergleichen. Geht man aus von der Structurformel der 9-Methylharnsäure, so resultirt für das 9-Methyltrichlorpurin die Formel I. In der gleichen Art entsteht aus der 7-Methylharnsäure das isomere, der Formel II entsprechende 7-Methyltrichlorpurin:

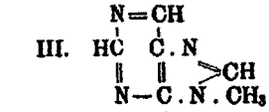


I.

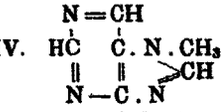


II.

Dieselbe Art von Isomerie ist vorhanden bei den aus den Trichloriden durch Reduction erhaltenen Methylpurinen, wie die folgenden Formeln zeigen:



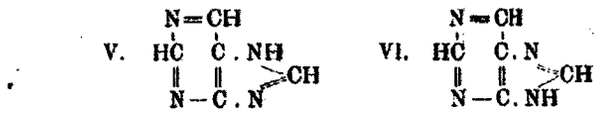
III. 9-Methylpurin



IV. 7-Methylpurin.

[1]) Diese Berichte 30, 557.

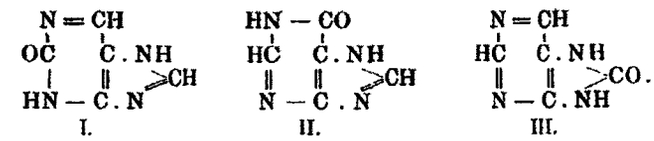
Daraus folgt, dass man bei dem der Harnsäure entsprechenden, freien Purin die Wahl zwischen den beiden Formeln



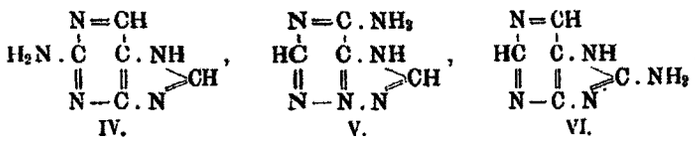
hat, und dasselbe gilt selbstverständlich für das Trichlorpurin. Diese beiden Formeln bieten offenbar einen neuen Fall von Tautomerie, welcher an diejenige der Amidine erinnert. Dasselbe wiederholt sich bei den übrigen Purinderivaten, bei welchen der Imidazolring keinen Sauerstoff enthält. Es gehören dahin das Xanthin, Hypoxanthin, Adenin, Theophyllin usw., und ich habe in mehreren Fällen die beiden isomeren Methylproducte, z. B. 2 Methyladenine und 2 Methylhypoxanthine, darstellen können, wo die Wasserstoffverbindung nur in einer Form bekannt ist. Aus Gründen der Bequemlichkeit will ich für das freie Purin in Zukunft nur die obige Formel V benutzen und demselben Grundsatze in allen ähnlichen Fällen folgen.

Structur der Monoxypurine.

Monoxypurine, welche den Sauerstoff ähnlich gebunden enthalten, wie die Harnsäure, lässt die Theorie in folgenden drei Formen voraussehen:



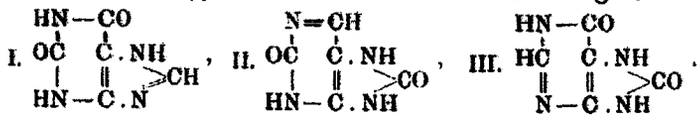
Dass man an Stelle derselben auch die entsprechenden Lactimformeln setzen könnte, bedarf keiner weiteren Erörterung. Bekannt sind die Formen II und III, während Methylderivate von allen drei Formen gewonnen wurden. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den Monoaminopurinen, wo ich aber aus später zu erörternden Gründen folgende Formeln vorziehe:



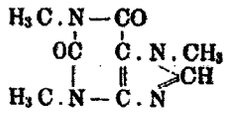
Bekannt sind die Form V (Adenin) und Methylderivate von allen dreien.

Structur der Dioxypurine.

Bei den Dioxypurinen sind ebenfalls drei Isomere möglich:



Davon sind I und III dargestellt, und Methylderivate kennt man von allen drei Formen. Eine besondere Betrachtung verdient die Einreihung der Xanthine in diese Gruppe, weil die Aufklärung ihrer Constitution die meisten Schwierigkeiten gemacht hat. Zwar hatte Medicus[1]) vor meinen Untersuchungen für das Xanthin die jetzt von mir angenommene Formel I des 2.6-Dioxypurins aufgestellt und dem Caffeïn die entsprechende Structur:



zugeschrieben. Aber die einzigen Thatsachen, welche eine Verwandtschaft des Caffeïns mit der Harnsäure damals bekundeten, waren die Bildung der Amalinsäure und die Spaltung in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin. Dazu traten später allerdings noch die von mir beobachtete Spaltung des Caffeïns in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff, die analoge Zerlegung des Xanthins in Alloxan und Harnstoff, die Ueberführung des Xanthins durch Methylirung in Theobromin und Caffeïn und endlich der Nachweis einer doppelten Bindung im Caffeïn bezw. Hydroxycaffeïn durch die Ueberführung in

wurde ich dann veranlasst, meine Formeln aufzugeben und diejenigen von Medicus anzunehmen[1]).

Die Arbeit, welche nöthig war, um zu dieser Erkenntniss zu gelangen, darf ich ohne Uebertreibung aussergewöhnlich gross nennen, und ich halte mich deshalb für berechtigt, gerade an diesem Beispiel den Werth vorzeitiger, structurchemischer Speculationen zu besprechen. Dass unter den zahlreichen Formeln, welche für wichtige natürliche Verbindungen im Laufe der Zeit aufgestellt werden, eine schliesslich als richtig erkannt wird, ist nicht gerade selten, und in der Geschichte unserer Wissenschaft pflegt man häufig einer solchen, zufällig richtigen Prognose ein übertriebenes Gewicht beizulegen, während ein Missgriff in der Wahl der Formel ihrem Autor kaum jemals zum Vorwurf gemacht wird. Die Neigung, zu speculiren auf Gebieten, wo die Thatsachen nicht ausreichen, wird dadurch in bedauernswerther Weise gefördert und manchem experimentellen Problem ein Theil von seinem Reize genommen. Man braucht nur die neuere Geschichte der Terpengruppe zu studiren, um sich von der Wahrheit des Gesagten zu überzeugen. So wenig man dem einzelnen Forscher es versagen wird, seinen experimentellen Resultaten durch Aufstellung von Formeln einen theoretischen Ausdruck zu geben, so gering ist doch andererseits der Nutzen, welchen die Wissenschaft von der einen oder anderen Structurformel, wenn sie nicht gerade eine besonders scharfsinnige Interpretation der Thatsachen darstellt, erfährt. Im vorliegenden Falle kann ich z. B. die Erklärung abgeben, dass die Formeln von Medicus, obschon sie richtig waren, mir bei der ganzen Untersuchung keine einzige, bestimmte, experimentelle Anregung gebracht haben, dass vielmehr alle entscheidenden Thatsachen entweder auf dem Wege der empirischen Beobachtung, oder in directer Anknüpfung an ältere experimentelle Angaben gefunden wurden.

Synthetische Methoden.

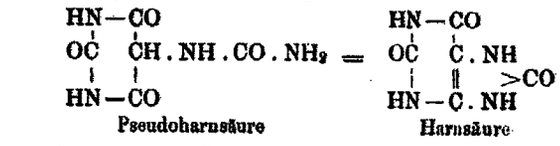
Für den synthetischen Ausbau der Puringruppe haben vorzüglich 5 Methoden gedient, erstens die Bereitung der Harnsäure und ihrer Methylderivate aus den Pseudoharnsäuren, zweitens die Methylirung der Harnsäure und der Xanthine, drittens die Verwandlung der Harnsäure und der Dioxypurine in Chloride durch Einwirkung von Chlorphosphor, viertens die Ueberführung der Chlorverbindungen in Oxy-, Thio- und Amino-Derivate und fünftens die Reduction der Chlorpurine durch Jodwasserstoff oder Zinkstaub. Die mannigfaltige Anwendbarkeit derselben ist aus der folgenden Zusammenstellung der Resultate ersichtlich.

---

[1]) Diese Berichte 30, 549 (1897).

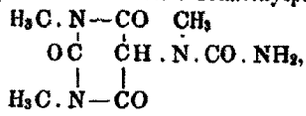
Synthese der Harnsäure aus Pseudoharnsäure.

Diese schon früher öfters vergeblich versuchte Reaction, welche durch folgendes Schema dargestellt wird:



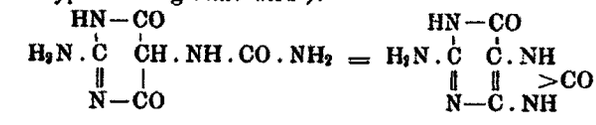
Pseudoharnsäure — Harnsäure

wurde zuerst von L. Ach und mir[1]) durch Schmelzen mit Oxalsäure ausgeführt, und etwas später habe ich[2]) ein viel bequemeres Verfahren in der Anwendung der Mineralsäuren gefunden. Es genügt, in Salzsäure zu lösen und einige Zeit zu kochen. Bei der Pseudoharnsäure selbst ist hierzu allerdings eine sehr grosse Menge des Lösungsmittels erforderlich, aber bei den Methylderivaten fällt diese Schwierigkeit fort, sodass die Operation dort sehr einfach wird. Ja in einzelnen Fällen, wie bei der 1.3.7-Trimethylpseudoharnsäure:



erfolgt die Wasserabspaltung und Verwandlung in Trimethylharnsäure (Hydroxycaffeïn) schon bei Abwesenheit von Mineralsäuren durch blosses Erhitzen der wässrigen Lösung.

Die Fruchtbarkeit der Methode wurde noch erhöht durch die Beobachtung, dass methylirte Pseudoharnsäuren sich nicht allein durch Combination von Monomethyl- oder Dimethyl-Alloxan mit Ammoniak, sondern auch mit Methylamin bereiten lassen. Das Verfahren hat ferner den besonderen Vorzug, Methylharnsäuren von bekannter Constitution und in der Regel gleich in reinem Zustand zu liefern. Dass endlich diese Synthese eine neue Stütze für die Structurformel der Harnsäure ist, bedarf keiner weiteren Erörterung. Gewonnen wurden auf diesem Wege folgende Methylharnsäuren: 1-Methyl-[3]), 7-Methyl-, 1.3-Dimethyl-, 1.7-Dimethyl-[3]) und 1.3.7-Trimethyl-Harnsäure, ferner die 1.3-Diäthylharnsäure[4]). Das Verfahren zeigt sich endlich auch brauchbar bei der Imidopseudoharnsäure, welche so in 2-Amino-6.8-dioxypurin übergeführt wird[5]):



[1]) Diese Berichte 28, 2473.
[2]) Diese Berichte 30, 559.
[3]) Diese Berichte 30, 3089.
[4]) Diese Berichte 30, 1814.
[5]) a. a. O.

Alkylirung der Oxypurine.

Die erste Angabe über Aethylirung der Harnsäure stammt von Drygin her, welcher trocknes, harnsaures Blei mit Jodäthyl behandelte und dabei eine Diäthyl- und eine Triäthyl-Verbindung erhalten haben will. Eine Controlle seiner dürftigen Beobachtungen scheint mir sehr nothwendig, ist aber bisher nicht ausgeführt worden. Viel sorgfältiger studirt wurde die Methylirung der Harnsäure auf trocknem Wege von Hill und Mabery[1]). Durch Erhitzen von harnsaurem Blei mit Jodmethyl erhielten sie, je nachdem das saure oder das neutrale Salz verwendet wurde, die erste Monomethyl- (jetzt 3-Methyl-) harnsäure und die erste Dimethylverbindung (jetzt 3.9-Dimethylharnsäure). Da die Reaction im geschlossenen Gefässe unter Druck ausgeführt werden muss und eine spätere Ausfällung des Bleis erfordert, so ist sie in der Ausführung sehr unbequem, und sie bleibt es auch noch bei der kleinen Modification, welche ich[2]) zuerst angewandt habe und welche darin besteht, das basisch-harnsaure Blei mit Jodmethyl nicht bei 160°, sondern bei Wasserbadtemperatur zu behandeln.

Ausserordentlich viel leichter in der Ausführung und ergiebiger in den Resultaten ist die von mir aufgefundene Methylirung auf nassem Wege. Sie besteht darin, eine alkalische Lösung der Harnsäure mit Jodmethyl zu schütteln. Soweit die bisherigen Beobachtungen reichen[3]), erhält man dabei je nach der Menge des angewandten Alkalis und des Jodmethyls, wenn die Reaction bei höherer Temperatur verläuft, die 3-Methyl- und 9-Methyl-Harnsäure, die 3.9-Dimethyl-, 1.3-Dimethyl- und 7.9-Dimethyl-Verbindung, die 3.7.9-Trimethylharnsäure und schliesslich als Endproduct die Tetramethylharnsäure. Bei niederer Temperatur endlich entsteht auf diesem Wege auch, neben anderen Producten, die 1.3.7-Trimethylharnsäure (Hydroxycaffeïn). Das Verfahren lässt sich selbstverständlich auch bei den verschiedenen Methylharnsäuren wiederholen und kann endlich dazu benutzt werden, um Harnsäuren mit verschiedenen Alkylen darzustellen, unter denen eine Methylbenzyl- und eine Dimethylbenzyl-Harnsäure angeführt werden können.

Die Methylirung der Xanthine wurde zuerst von Strecker auf trocknem Wege bewerkstelligt. Durch Erhitzen von Theobrominsilber mit Jodmethyl erhielt er das Caffeïn und bewies so die Homologie der beiden Basen[4]). Derselbe Versuch, mit Xanthinsilber aus-

[1]) Amer. chem. Journ. 2, 305; diese Berichte 9, 370.

[2]) Diese Berichte 17, 330.

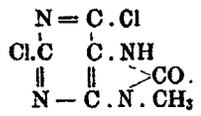
[3]) Um die Ausarbeitung des Verfahrens hat Hr. Friedrich Ach sich besondere Verdienste erworben.

[4]) Ann. d. Chem. 118, 170.

geführt, soll nach Strecker ein vom Theobromin verschiedenes Dimethylxanthin liefern, über welches aber keine weiteren Angaben von ihm gemacht wurden. Mir ist es später gelungen, durch Behandlung von Xanthinblei mit Jodmethyl das Theobromin darzustellen[1]). Die erste Methylirung auf nassem Wege in dieser Gruppe wurde von E. Schmidt und Pressler beobachtet, welche durch Erhitzen von Theobromin mit Alkali und Jodmethyl in verdünnter alkoholischer Lösung Caffeïn gewannen[2]). Ich habe seitdem auch hier die Methylirung stets in wässrig-alkalischer Lösung durch Schütteln mit Jodmethyl bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. So gelingt es z. B., durch Erwärmen von Xanthin mit drei Molekülen Normalalkali und drei Molekülen Jodmethyl direct Caffeïn zu erhalten; aber die Ausbeute ist in diesem Falle ziemlich schlecht. Sehr viel leichter gelingt die Operation bei den Halogenxanthinen, welche stärkere Säuren sind. So wird das Chlor- oder Brom-Xanthin auf nassem Wege mit recht guter Ausbeute in Chlor- bezw. Brom-Caffeïn umgewandelt[3]). Aber in anderen Fällen ist auch die Methylirung der halogenfreien Xanthine ein ziemlich glatt verlaufender Process. Erwähnen will ich noch, dass die Methylirung des Hypoxanthins und des Adenins in alkalisch-alkoholischer Lösung von M. Krüger[4]) bewerkstelligt wurde.

Darstellung der Chlorpurine.

Die Wechselwirkung zwischen den Oxypurinen und den Chloriden des Phosphors führt je nach den experimentellen Bedingungen zu den verschiedensten Resultaten und ist bei weitem die werthvollste Reaction für die künstliche Darstellung von Purinkörpern gewesen. Am häufigsten wurde sie benutzt bei den Harnsäuren. Die erste Frucht derselben war das aus einer rohen Methylharnsäure durch Erhitzen mit Phosphor-Oxychlorid und -Pentachlorid auf 130° gewonnene 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin[5]):



Für seine Entstehung aus der 9-Methylharnsäure, welche später mit dem reinen Präparat controllirt wurde, gilt folgendes Schema:

$$C_5H_3N_4O_3 . CH_3 + 2\,PCl_5 = C_5HN_4OCl_2 . CH_3 + 2\,POCl_3 + 2\,HCl.$$

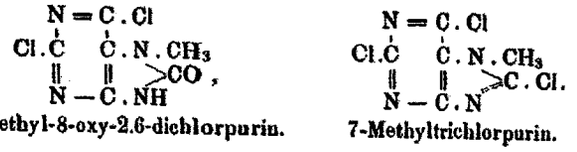
---

[1]) Ebenda 215, 311. [2]) Ann. d. Chem. 217, 294 (1883).
[3]) Diese Berichte 30, 2237 und 31, 2563.
[4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 434.
[5]) Diese Berichte 17, 330 (1884).

Beim stärkeren Erhitzen mit dem Gemisch von Oxychlorid und Pentachlorid geht dasselbe über in das 9-Methyltrichlorpurin. Besser gelingt diese Verwandlung durch Erhitzen mit Oxychlorid allein[1]:

$$3\,C_5HN_4OCl_2\,.\,CH_3 + POCl_3 = C_5N_4Cl_3\,.\,CH_3 + PO(OH)_3.$$

Unter ähnlichen Bedingungen verwandelt sich die 7-Methylharnsäure[2]) in die beiden Producte:

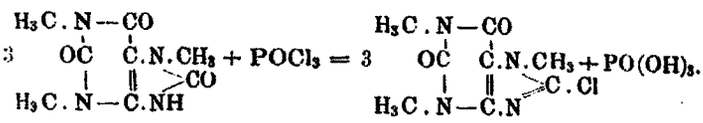


7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin. 7-Methyltrichlorpurin.

Um bei der Harnsäure selbst dieses Resultat zu erzielen, war eine Abänderung der experimentellen Bedingungen nothwendig. Das Phosphorpentachlorid bewirkt hier einen complicirten Verlauf der Reaction, und die Unlöslichkeit der Säure erschwert den Angriff des Reagens. Das war der Grund der anfänglichen Misserfolge[3]). Behandelt man dagegen harnsaures Kalium mit Phosphoroxychlorid bei 160—170°, so entsteht in reichlicher Ausbeute das 8-Oxy-2.6-dichlorpurin[4]). Um seine Umwandlung in das Trichlorpurin zu erreichen, ist weiteres Erhitzen mit Oxychlorid auf 160° erforderlich, und wegen der geringen Löslichkeit des Materials muss die Menge des Oxychlorids sehr gross sein und die Masse recht häufig geschüttelt werden[5]).

Wesentlich anders verläuft die Wirkung des Chlorphosphors bei den im Alloxankern alkylirten Harnsäuren und hängt auch hier wieder ab von der Anzahl und der Stellung der Methyle.

Die älteste Beobachtung dieser Art betrifft das Hydroxycaffeïn (1.3.7-Trimethylharnsäure)[6]). Es wird durch Kochen mit Oxychlorid und Pentachlorid, oder auch durch Oxychlorid allein, nahezu quantitativ in Chlorcaffeïn verwandelt:



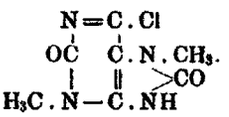
Die Sauerstoffatome 2 und 6, welche in den vorhergehenden Fällen zuerst entfernt werden, sind also hier durch das Fehlen des Wasserstoffs und die Anwesenheit der Methylgruppen vor dem Angriff des Chlorphosphors geschützt.

[1]) Diese Berichte 31, 2568.
[2]) Diese Berichte 32, 271. [3]) Diese Berichte 17, 329.
[4]) E. Fischer und L. Ach, diese Berichte 30, 2208.
[5]) Diese Berichte 30, 2220. [6]) Ann. d. Chem. 215, 271.

Dieselbe Erfahrung wurde gemacht bei der 1.3-Dimethylharnsäure, welche durch Phosphor-Oxychlorid und -Pentachlorid bei 140—150° ziemlich glatt in Chlortheophyllin verwandelt wird[1]):

Der gleiche Verlauf der Reaction wurde später erreicht durch Benutzung von Oxychlorid allein bei der 3-Methylharnsäure[2]), der 3.7-Dimethylharnsäure[2]) und der 1.7-Dimethylharnsäure[3]), welche dabei auch nur das in Stellung 8 befindliche Sauerstoffatom verlieren und in 3-Methylchlorxanthin bezw. Chlortheobromin (3.7-Dimethylchlorxanthin) und Chlorparaxanthin (1.7-Dimethylchlorxanthin) übergehen.

Wie geringe Veränderungen der Bedingungen das Resultat beeinflussen können, zeigt am besten die 3.7-Dimethylharnsäure. Denn wird dieselbe nicht mit Phosphoroxychlorid allein, sondern unter Zusatz von Pentachlorid auf 140° erwärmt, so tritt das Chlor an die Stelle 6, und es *resultirt, statt des Chlortheobromins, das isomere* 3.7-Dimethyl-2.8-dioxy-6-chlorpurin[4]):



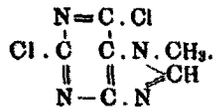
Steigert man aber bei dieser Reaction die Temperatur auf 170° und verwendet überschüssiges Pentachlorid, so werden auch die beiden anderen Sauerstoffatome sammt einem Methyl abgespalten, und es resultirt 7-Methyltrichlorpurin[4]).

Eine ähnliche Ablösung von Methyl wurde noch bei drei anderen Methylharnsäuren beobachtet. Die 3.7.9-Trimethylverbindung wird durch Oxychlorid und Pentachlorid schon bei 145—150° in 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin[5]) verwandelt, unter ähnlichen Bedingungen entsteht aus 3.9-Dimethylharnsäure das 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin[6]), und die Tetramethylharnsäure giebt beim Erhitzen mit Oxychlorid auf 160° Chlorcaffeïn[7]).

Bei den Xanthinen ist die Eliminirung des Sauerstoffs durch Chlorphosphor schwieriger auszuführen. So sind bisher die Versuche

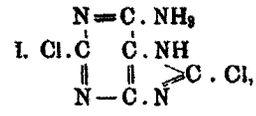
[1]) Diese Berichte 28, 3138.
[2]) Diese Berichte 31, 1980. [3]) Diese Berichte 31, 2622.
[4]) Diese Berichte 28, 2481; 30, 1839.
[5]) Diese Berichte 28, 2494. [6]) Diese Berichte 32, 270.
[7]) Diese Berichte 30, 3010.

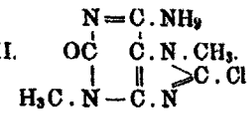
beim Xanthin selbst ohne Erfolg geblieben. Bessere Resultate gab das Theobromin, aber hier erfolgt auch die Abspaltung von einem Methyl. Wird nämlich die Base mit Phosphoroxychlorid auf 140° erhitzt, so resultirt das 7-Methyl-2.6-dichlorpurin[1]:



Setzt man aber Pentachlorid hinzu und steigert die Temperatur auf 160°, so findet ausserdem noch die Chlorirung der Methingruppe statt, und es entsteht das 7-Methyltrichlorpurin[2]. Dasselbe Product wurde aus dem Caffeïn durch Erhitzen mit Oxychlorid und Pentachlorid auf 170°, allerdings in erheblich schlechterer Ausbeute, gewonnen[3].

Von sonstigen Anwendungen der Reaction erwähne ich hier noch die Verwandlung des 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurins in Dichloradenin[4] (Formel I) und des 3.7-Dimethyl-6-amino-2.8-dioxypurins in 3.7-Dimethyl-6-amino-2-oxy-8-chlorpurin[5] (Formel II),





Verwandlung der Halogenpurine in Oxy-, Thio- und Amino-Purine.

Der Ersatz des Halogens durch Hydroxyl kann in manchen Fällen mit wässrigem Alkali bewerkstelligt werden. Der Angriff des letzteren findet am leichtesten statt bei den neutralen Verbindungen, z. B. den beiden Methyltrichlorpurinen oder dem 7-Methyl-2.6-dichlorpurin, bei welchen ein Halogen sehr rasch und ziemlich glatt unter Bildung eines Oxypurins abgelöst wird[6]. In anderen Fällen lässt die Ausbeute bei diesem Verfahren zu wünschen übrig, weil gleichzeitig eine zweite Reaction stattfindet, welche eine hydrolytische Aufspaltung des Purinkerns zur Folge hat. So giebt das 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin beim Erwärmen mit Alkali kaum zur Hälfte das 7.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin[7], während der Rest in einen leicht löslichen Körper übergeht, und noch schlechter ist die Aus-

[1]) Diese Berichte 30, 2400.
[2]) Diese Berichte 28, 2481.
[3]) Diese Berichte 30, 1889.
[4]) Diese Berichte 31, 104.
[5]) Diese Berichte 28, 2489.
[6]) Diese Berichte 30, 1846.
[7]) Diese Berichte 32, 255.

beute an Hydroxycaffeïn bei der Einwirkung von wässrigem Alkali auf Chlor- oder Brom-Caffeïn[1]).

Viel bessere Resultate liefert in diesen Fällen das alkoholische Alkali. Seine Einwirkung erfolgt im Allgemeinen bei niedriger Temperatur und führt zur Bildung von Alkyloxyderivaten, während die hydrolytische Spaltung des Purinkerns zurücktritt. Beispiele dieser Art hat man beim Chlor- oder Brom-Caffeïn[2]) und bei den beiden Methyltrichlorpurinen, welche leicht in Dialkyloxyderivate[3]) verwandelt werden können.

Die sauren Halogenpurine sind im Allgemeinen gegen Alkali beständiger[4]), besonders was die hydrolytische Aufspaltung des Purinkerns betrifft; aber auch die Ablösung des Halogens erfolgt hier viel langsamer. So kann man Bromtheobromin erst durch vielstündiges Erwärmen mit Alkali in 3.7-Dimethylharnsäure umwandeln, dafür ist aber die Ausbeute recht befriedigend[5]). Auch beim sauren Trichlorpurin geht die Umwandlung in 6-Oxydichlorpurin durch Erhitzen mit wässrigem Alkali recht glatt von Statten[6]). Andererseits lässt die Methode beim Bromxanthin gänzlich im Stich, und ebenso bietet die Ablösung des in Stellung 2 befindlichen Halogens durch wässriges Alkali öfters grosse Schwierigkeiten. Manchmal gelangt man auch hier mit alkoholischem Alkali weiter, wie die Verwandlung des Trichlorpurins in 2.6-Diäthoxy-8-chlorpurin beweist[6]).

Noch radicaler als Alkali wirkt concentrirte Salzsäure bei höherer Temperatur. Bei 125—130° bewirkt sie in den allermeisten Fällen die vollständige Ablösung des Halogens und seinen Ersatz durch Hydroxyl. Als typisches Beispiel führe ich an die Verwandlung des Trichlorpurins[7]) und seiner beiden Methylderivate in Harnsäure bezw. Methylharnsäure[8]). In diesen Fällen wird zuerst das in Stellung 8 befindliche Halogen und dann erst die beiden andern abgelöst. Um so auffallender ist es, dass bei den Dioxychlorpurinen das Halogen in der Stellung 8 in der Regel am festesten haftet. So ist das Chlorcaffeïn gegen Salzsäure auch bei 130° beständig[9]), während die isomeren 6.8-Dioxy-2-chlorpurine[10]) und die 2.8-Dioxy-6-chlorpurine gerade beim Erhitzen mit Salzsäure das Chlor recht leicht verlieren. Noch leichter werden die Jodpurine durch Salzsäure zersetzt, wie die Verwandlung des 2.6-Dijodpurin in Xanthin bei 100° beweist[11]).

[1]) Diese Berichte 28, 2485.
[2]) Ann. d. Chem. 215, 266.
[3]) Diese Berichte 30, 1846.
[4]) Diese Berichte 31, 3266.
[5]) Diese Berichte 28, 2480.
[6]) Diese Berichte 30, 2227.
[7]) Diese Berichte 30, 2223 u. 2211.
[8]) Diese Berichte 28, 2492.
[9]) Diese Berichte 30, 3011.
[10]) Diese Berichte 32, 250.
[11]) Diese Berichte 31, 2562.

Aehnlich den Alkalien wirkt eine wässrige Lösung von Kaliumhydrosulfid unter Bildung von Thiokörpern, nur erfolgt diese Reaction leichter. So wird das Trichlorpurin durch überschüssiges Kaliumhydrosulfid schon bei 100° in Trithiopurin verwandelt, und ebenso entsteht aus dem Bromxanthin bei 120° das 2.6-Dioxy-8-thiopurin, während der Uebergang in Harnsäure durch Alkali nicht bewerkstelligt werden konnte [1]).

Ammoniak wirkt bei höherer Temperatur auf die Chlorpurine allgemein unter Bildung von Aminoderivaten, und bei Anwendung von alkoholischer Lösung ist bis 150° eine hydrolytische Aufspaltung des Purinkerns kaum zu befürchten. Auch bei wässrigem Ammoniak, welches etwas stärker wirkt, als die alkoholische Lösung, findet diese Zerstörung des Kerns in den meisten Fällen nur in untergeordnetem Maasse statt. In Folge dessen lassen sich auch Diaminopurine auf diesem Wege gewinnen. Dagegen ist bisher kein Triaminoderivat erhalten worden. Da die Aminogruppe häufig durch salpetrige Säure recht glatt gegen Hydroxyl ausgetauscht werden kann, so habe ich diesen Umweg wiederholt für die Darstellung von Oxypurinen aus den Halogenverbindungen benutzt.

Diese Bemerkungen werden zur allgemeinen Orientirung genügen, selbstverständlich aber entbinden sie nicht von der Nothwendigkeit, in jedem einzelnen neuen Falle den besten Weg durch empirische Beobachtung aufzusuchen.

Die Reduction der halogenhaltigen Purine

zu den entsprechenden Wasserstoffverbindungen lässt sich in der Regel am bequemsten mit rauchendem Jodwasserstoff unter Zusatz von Jodphosphonium ausführen. Das Verfahren wurde zuerst bei dem 9-Methyl- und dem 7.9-Dimethyl-8-Oxy-2.6-dichlorpurin [2]) angewandt und hat bisher bei allen Purinen, welche ausser dem Halogen noch Sauerstoff, Schwefel oder die Aminogruppe enthalten, gute Dienste gethan. Nur in einem Falle, bei dem 2-Amino-8-oxy-6-chlorpurin, blieb die Wirkung bei Temperaturen bis zu 100° bei der Bildung des entsprechenden Jodkörpers, 2-Amino-8-oxy-6-jodpurin stehen, und bei höherer Temperatur trat eine complicirtere Spaltung des Moleküls ein [3]).

Viel weniger einfach gestaltet sich die Wirkung des Jodwasserstoffs bei den sauerstofffreien Chlorpurinen. So wird das Trichlorpurin von rauchendem Jodwasserstoff und Jodphosphonium schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von einem Kohlenstoff in Hydurinphosphorsäure [4]) verwandelt. Dagegen gelang es bei dem 7-Methyl-2.6-dichlorpurin, durch Reduction mit Jodwasserstoff bei ge-

[1]) Diese Berichte 31, 431.
[2]) Diese Berichte 17, 332.
[3]) Diese Berichte 31, 2621.
[4]) Diese Berichte 31, 2546.

wöhnlicher Temperatur in kleiner Menge das 7-Methylpurin[1]) zu gewinnen. Aber die Ausbeute war so gering, dass das Verfahren nur geringen Werth hat. Die Reduction dieser Körper zu den Wasserstoffverbindungen musste deshalb auf umständlichere Weise ausgeführt werden.

Den Weg dazu bot die Beobachtung, dass der concentrirte Jodwasserstoff bei 0° Jodpurine erzeugt, welche nachträglich durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser reducirt werden können. So entsteht aus dem Trichlorpurin durch Jodwasserstoff bei 0° ein Dijodpurin, und aus dem 7-Methyldichlorpurin unter denselben Bedingungen eine Monojodverbindung, welche beide durch Zinkstaub recht glatt in Purin bezw. 7-Methylpurin verwandelt werden können[2]).

Eine partielle Reduction lässt sich bei den Chlorpurinen auch durch Zinkstaub und Wasser erreichen. So werden 7-Methyldichlorpurin und das 7-Methyltrichlorpurin dadurch in 7-Methyl-2-chlorpurin übergeführt, und ganz die gleiche Veränderung erfährt auch das 9-Methyltrichlorpurin. Das aus dem letzteren entstehende Monochlorproduct konnte dann durch Behandlung mit Jodwasserstoff bei 0° in die entsprechende Jodverbindung und diese wieder durch Kochen mit Wasser und Zinkstaub in 9-Methylpurin übergeführt werden[1]). In einigen Fällen empfiehlt es sich auch, die reducirende Wirkung des Zinkstaubes noch durch Zusatz von Ammoniak zu erhöhen.

Ich habe diese Beobachtungen im Einzelnen angeführt, weil sie zeigen, wie verschiedenartige Resultate durch scheinbar recht unbedeutende Variationen der Bedingungen erzielt werden.

Ueberblick über die Gewinnung und die Structur der einzelnen Purinkörper.

Um zu zeigen, wie weit der Ausbau der Puringruppe mit Hülfe der zuvor geschilderten Methoden bisher geführt wurde, scheint mir eine Einzelbesprechung der wichtigeren Verbindungen nöthig zu sein, um dabei gleichzeitig die manchmal etwas verwickelten Schlüsse nochmals darzulegen, welche zur Aufstellung der Structurformeln geführt haben. Ich folge dabei einer systematischen Anordnung, welche nach dem Vorhergegangenen ohne Weiteres verständlich ist, und beginne mit den Oxypurinen, an deren Spitze ich die

Trioxypurine oder Harnsäuren

stelle.

Von der Harnsäure selbst ist zuvor die Structur ausführlich genug besprochen worden. Dasselbe gilt für die neue Synthese aus der Pseudoharnsäure und ihre Ueberführung in Trichlorpurin durch

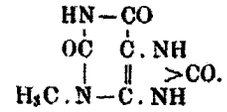
[1]) Diese Berichte 31, 2550. [2]) Diese Berichte 31, 2550.

Behandlung mit Phosphoroxychlorid. Ungleich zahlreicher sind meine Beobachtungen bei ihren Methylderivaten.

Monomethylharnsäuren

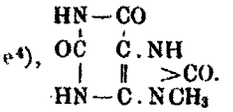
kennt man bis jetzt fünf, von welchen vier genau untersucht sind. Nach dem Datum der Entdeckung ordnen sie sich in folgende Reihe:

3-Methylharnsäure,



Sie wurde von Hill und Mabery bei der Einwirkung von Jodmethyl auf saures harnsaures Blei aufgefunden. Viel bequemer wird sie nach meiner Beobachtung auf nassem Wege durch Schütteln einer alkalischen Lösung von Harnsäure mit Jodmethyl bei 70—80° dargestellt[1]). Am reinsten gewinnt man sie[2]) durch Erhitzen von 3-Methylchlorxanthin mit Salzsäure auf 125°. Aus der Spaltung in Monomethylalloxan und Harnstoff, welche von Hill und Mabery festgestellt wurde, ist zu folgern, dass sie das Methyl im Alloxankern enthält. Der Beweis, dass dasselbe in Stellung 3 sich befindet, wurde von F. Ach und mir[3]) durch ihre Verwandlung in Methylchlorxanthin und Chlortheobromin erbracht. Denn für das Theobromin selbst ist, wie später erörtert wird, die Stellung der Methyle 3.7 ermittelt.

9-Methylharnsäure[4]),

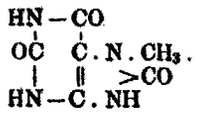


Sie wurde von mir zuerst aus 9-Methyltrichlorpurin und dann aus dem 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin durch Erhitzen mit starker Salzsäure dargestellt. Sie entsteht ferner direct bei der Methylirung der Harnsäure, sowohl auf trocknem Wege mit Hülfe des Bleisalzes, wie auf nassem Wege bei Anwendung von harnsaurem Alkali, allerdings in untergeordneter Menge. Sie unterscheidet sich von der 3-Methylharnsäure äusserlich durch die viel geringere Löslichkeit in heissem Wasser und durch die grössere Beständigkeit des Ammoniaksalzes. Ihre Spaltung in Alloxan und Monomethylharnstoff beweist, dass das Methyl im Imidazolring steht. Da sie ferner beim Erhitzen mit Salzsäure in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Glycocoll

[1]) Chem. Centralblatt 1897, II, 157 u. 456.
[2]) Diese Berichte 31, 1984. [3]) Diese Berichte 31, 1981.
[4]) Diese Berichte 17, 332 u. 1777.

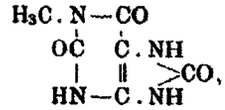
zerfällt, so ist sie offenbar die 9-Methylverbindung. Durch Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid wird sie bei 130° in 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin verwandelt.

7-Methylharnsäure,



Sie wurde von mir zuerst aus dem 7-Methyltrichlorpurin[1]), welches aus Theobromin entsteht, durch Erhitzen mit Salzsäure dargestellt. Ferner entsteht sie synthetisch aus der 7-Methylpseudoharnsäure[2]). Von allen Monomethylharnsäuren ist sie am leichtesten in Wasser löslich. Bei weiterer Methylirung mit Hülfe des Bleisalzes verwandelt sie sich in die 3.7-Dimethylharnsäure[3]). Ihre Structur folgt einerseits aus der Synthese, andererseits aus der Spaltung in Alloxan und Methylharnstoff bezw. in Kohlensäure, Ammoniak und Sarkosin.

1-Methylharnsäure[4]),



wurde von H. Clemm und mir synthetisch aus Monomethylalloxan bezw. Monomethylpseudoharnsäure dargestellt. Charakteristisch ist das Magnesiumsalz. Aus der Synthese folgt, dass das Methyl im Alloxankern steht, und da sie total verschieden ist von der 3-Methylharnsäure, insbesondere auch gegen Phosphoroxychlorid sich ganz anders verhält, so ist die Stellung 1 für das Methyl sehr wahrscheinlich, obschon der directe Beweis dafür bisher nicht geführt wurde. Eine gewisse Stütze findet aber diese Formel auch in der sicher ermittelten Structur der 1.7-Dimethylharnsäure, welche ganz auf dem gleichen Wege gewonnen wurde.

Ein fünftes Isomere ist die von v. Loeben[5]) unter dem Namen δ-Methylharnsäure beschriebene Verbindung, welche er aus Monomethylharnstoff durch die Synthese von Behrend gewann. Ein damit sehr wahrscheinlich identisches Product entsteht bei der Methylirung der Harnsäure auf nassem Wege. Nach dem Verhalten des letzteren gegen Phosphoroxychlorid, welches später von F. Ach und mir genauer beschrieben werden wird, enthält sie sehr wahrscheinlich das Methyl ebenfalls in der Stellung 3. Da sie aber von der obigen 3-Methylharnsäure verschieden ist, so besteht hier eine Isomerie,

[1]) Diese Berichte 28, 2492.
[2]) Diese Berichte 30, 563.
[3]) Diese Berichte 30, 564.
[4]) Diese Berichte 30, 3039.
[5]) Ann. d. Chem. 298, 181.

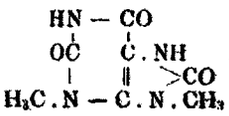
welche structurchemisch schwer zu erklären ist, und deren weiteres Studium deshalb ein erhöhtes Interesse bietet.

Endlich wurde noch eine Methylharnsäure von Horbaczewski[1]) durch Schmelzen von Sarkosin mit Harnstoff gewonnen. Aber seine dürftigen Angaben gestatten kein Urtheil über die Identität oder die Verschiedenheit des Productes mit den zuvor erwähnten Substanzen.

Dimethylharnsäuren

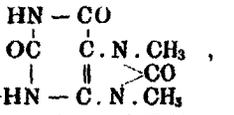
lässt die Theorie 6 structurisomere voraussehen, welche sämmtlich dargestellt sind. Die älteste darunter ist die

3.9-Dimethylharnsäure,



von Hill und Mabery[2]) beim Erhitzen von neutralem, harnsaurem Blei mit Jodmethyl zuerst erhalten. Sie entsteht ferner nach meiner Beobachtung bei der Methylirung der Harnsäure auf nassem Wege und lässt sich auch aus der 3-Methylharnsäure bereiten[3]). Da sie nach den Beobachtungen der Entdecker in Monomethylalloxan und Monomethylharnstoff zerfällt und ferner bei der Spaltung durch Salzsäure Glycocoll liefert, so muss sie das zweite Methyl im Imidazolkern, und zwar in der Stellung 9 enthalten. Durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Pentachlorid auf 155° wird sie theilweise unter Abspaltung von einem Methyl in 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin verwandelt[4]).

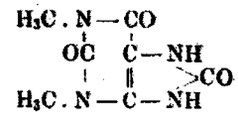
7.9-Dimethylharnsäure[5]),

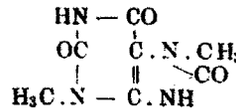


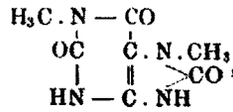
entsteht aus dem 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin durch Erhitzen mit Salzsäure auf 130° und wird durch Chlorphosphor in dieses Chlorid zurückverwandelt. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° zerfällt sie in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin und enthält mithin ein Methyl in Stellung 7. Die Stellung des zweiten Methyls folgt aus den Beziehungen zum 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin. Zu demselben Schlusse führt das charakteristische Verhalten gegen Salpetersäure oder Chlorwasser, wobei sie in die sogenannte Oxy-β-dimethylharnsäure verwandelt wird, deren Spaltung durch Baryt den Beweis liefert, dass die beiden Methyle in einem Harnstoffrest ver-

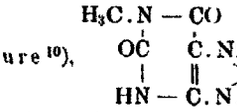
[1]) Monatshefte f. Chem. 1885, 359.
[2]) Americ. chem. Journ. 2, 305. Vgl. auch diese Berichte 17, 1777.
[3]) Diese Berichte 32, 268. [4]) Diese Berichte 32, 270.
[5]) Diese Berichte 17, 1780.

einigt sind. Bei weiterer Methylirung giebt sie die 3.7.9-Trimethylharnsäure.

1.3-Dimethylharnsäure,  , entsteht synthetisch aus dem Dimethylalloxan bezw. der 1.3-Dimethylpseudoharnsäure[1]), wodurch ihre Structur festgestellt ist. Sie bildet sich ferner bei der Methylirung der 1-Methylharnsäure auf nassem Wege und schmilzt gegen 410° unter Zersetzung[2]). Durch Chlorphosphor wird sie in Chlortheophyllin verwandelt[3]).

3.7-Dimethylharnsäure.  . wurde zuerst von mir aus dem Bromtheobromin durch Erwärmen mit Alkali dargestellt und ist auf diesem Wege auch jetzt noch am leichtesten zu bereiten[4]). Synthetisch wurde sie zuerst durch Methylirung der 7-Methylharnsäure gewonnen[5]). Durch Phosphoroxychlorid wird sie in Chlortheobromin[6]) und durch Pentachlorid in 3.7-Dimethyl-2.8-dioxy-6-chlorpurin[7]) verwandelt. Ihre Structur folgt aus den Beziehungen zum Theobromin.

1.7-Dimethylharnsäure,  , entsteht synthetisch aus der 1.7-Dimethylpseudoharnsäure[8]) und lässt sich durch Phosphoroxychlorid in Chlorparaxanthin[9]) verwandeln, wodurch ihre Structur bewiesen ist.

1.9-Dimethylharnsäure[10]),  .

Als Ausgangsmaterial diente das 9-Methyl-6-8-dioxy-2-chlorpurin. Durch Combination mit Formaldehyd entsteht daraus eine Oxymethylverbindung, deren Kaliumsalz in wässriger Lösung mit Jodmethyl be-

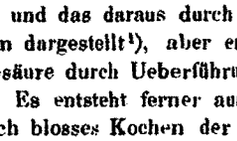
[1]) Diese Berichte 28, 2475 und 30, 560.
[2]) Diese Berichte 30, 3094.
[3]) Diese Berichte 28, 3138.
[4]) Diese Berichte 28, 2480.
[5]) Diese Berichte 30, 564.
[6]) Diese Berichte 31, 1988.
[7]) Diese Berichte 28, 2486.
[8]) Diese Berichte 30, 3095.
[9]) Diese Berichte 31, 2622.
[10]) E. Fischer und F. Ach, diese Berichte 32, 250.

handelt, das 1.9-Dimethyl-7-oxymethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin liefert. Letzteres geht durch Abspaltung des Oxymethyls und des Chlors in 1.9-Dimethylharnsäure über.

Trimethylharnsäuren.

Die vier theoretisch möglichen Structurisomeren sind ebenfalls alle dargestellt. Die älteste davon ist die

1.3.7-Trimethylharnsäure oder Hydroxycaffeïn,



Dasselbe wurde zuerst von mir aus dem Caffeïn über die Brom- oder Chlor-Verbindung und das daraus durch alkoholisches Kali entstehende Aethoxycaffeïn dargestellt[1]), aber erst 14 Jahre später als Abkömmling der Harnsäure durch Ueberführung in die Tetramethylverbindung erkannt[2]). Es entsteht ferner aus der 1.3.7-Trimethylpseudoharnsäure[3]) durch blosses Kochen der wässrigen Lösung oder rascher durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren. Endlich lässt es sich durch directe Methylirung der Harnsäure bei 0° gewinnen[4]). Durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid oder mit einem Gemisch von Oxychlorid und Pentachlorid wird es sehr glatt in Chlorcaffeïn[5]) übergeführt. Beachtenswerth ist sein Verhalten bei der Alkylirung. Behandelt man nämlich das Silbersalz mit Jodäthyl, so entsteht Aethoxycaffeïn[5]). Ebenso resultirt bei Einwirkung von Jodmethyl Methoxycaffeïn; aber gleichzeitig bildet sich Tetramethylharnsäure. Wird endlich die wässrig-alkalische Lösung des Hydroxycaffeïns mit Jodmethyl unter Schütteln erwärmt, so bildet sich in überwiegender Menge Tetramethylharnsäure[5]). Die Verhältnisse liegen also hier umgekehrt wie bei dem Isatin, wo bekanntlich die Methylirung des Silbersalzes vorzugsweise zur methylirten Lactamform führt.

Bei dem Hydroxycaffeïn wurde zuerst der sichere Nachweis geliefert, dass die Xanthinkörper eine doppelte Bindung enthalten. Denn es verwandelt sich durch Behandlung seines unbeständigen

---

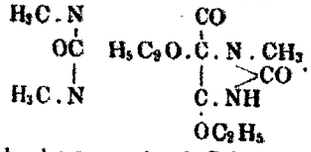
[1]) Ann. d. Chem. **215**, 268. [2]) Diese Berichte **30**, 569.

[3]) Diese Berichte **30**, 567.

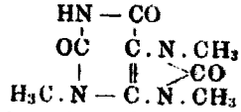
[4]) Nähere Mittheilungen über diese Bildung werden später von F. Ach und mir gemacht werden.

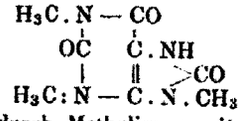
[5]) Ann. d. Chem. **215**, 271.

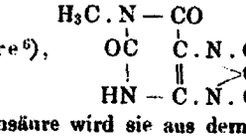
Bromadditionsproductes mit Alkohol in das Diäthoxyhydroxycaffeïn[1]), dem jetzt folgende Structur zuzuschreiben ist:



Die Spaltung des letzteren durch Salzsäure in Apo- und Hypo-Caffeïn werde ich später besprechen.

3.7.9-Trimethylharnsäure,  , wurde zuerst aus der 7.9-Dimethylverbindung durch Behandlung des Bleisalzes mit Jodmethyl gewonnen[2]). Sie entsteht ferner aus der 3.7-Dimethylharnsäure[3]) nach dem gleichen Verfahren, wodurch ihre Structur festgestellt ist. Sie schmilzt nicht constant zwischen 370° und 380° unter Gasentwickelung und giebt ein beständiges Silbersalz, welches durch Erhitzen mit Jodmethyl Tetramethylharnsäure liefert. Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Pentachlorid auf 145—150° verliert sie ein Methyl und 2 Sauerstoff, und es entsteht 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin[4]).

1.3.9-Trimethylharnsäure,  , entsteht aus der 1.3-Dimethylverbindung durch Methylirung mit Hülfe des Bleisalzes und zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° in Kohlensäure, Methylamin und Glycocoll[5]). Daraus folgt, dass das dritte Methyl die Stellung 9 hat. Sie reducirt beim Kochen die ammoniakalische Silberlösung und unterscheidet sich dadurch von den beiden vorher genannten Isomeren.

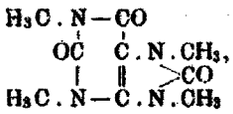
1.7.9-Trimethylharnsäure[6]), 

Aehnlich der 1.9-Dimethylharnsäure wird sie aus dem 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin durch Methylirung und nachherige Abspaltung des Halogens mit heisser, starker Salzsäure gewonnen. Da das als Zwischenproduct resultirende Trimethyldioxychlorpurin bei der Re-

[1]) Ann. d. Chem. **215**, 273.
[2]) Diese Berichte **17**, 1782. [3]) Diese Berichte **28**, 2484.
[4]) Diese Berichte **28**, 2494. [5]) Diese Berichte **28**, 2478.
[6]) E. Fischer und F. Ach, diese Berichte **32**, 250.

duction das 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurin liefert, dessen Structur festgestellt ist, so gilt dasselbe für die Stellung der 3 Methyle in dieser Harnsäure.

Tetramethylharnsäure,

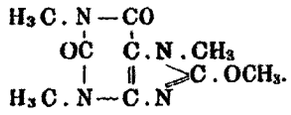


wurde von mir zuerst erhalten aus dem Silbersalz der 3.7.9-Trimethylverbindung[1]), dann durch Methylirung in wässrig-alkalischer Lösung aus der Harnsäure[2]), der 3-Monomethyl-, der 1.3.9-Trimethyl-[3]) und der 1.3.7-Trimethyl-Harnsäure[4]) und lässt sich voraussichtlich aus allen übrigen Methylharnsäuren durch erschöpfende Methylirung mit Jodmethyl in alkalischer Lösung gewinnen. Von dem isomeren Methoxycaffeïn unterscheidet sie sich durch die Beständigkeit gegen kochende Salzsäure. Dagegen wird sie von starker Salzsäure bei 170° vollständig zerstört und giebt dabei kein Ammoniak. Dadurch wurde zuerst der Beweis geliefert, dass in der Harnsäure vier Wasserstoffatome gegen Alkyl ausgetauscht werden können, sodass alles Alkyl an Stickstoff tritt[1]).

Sie ist eine neutrale Verbindung und dem entsprechend ausserordentlich empfindlich gegen Alkali; ähnlich dem Caffeïn wird sie davon sehr rasch gespalten und zum Theil in das Tetramethylureïdin verwandelt[5]). Die Anhäufung des Methyls bedingt auch offenbar die grosse Löslichkeit in Wasser, wodurch sie sich von allen vorhergehenden Verbindungen unterscheidet. Merkwürdig ist ferner ihr Verhalten gegen Chlor in wässriger Lösung, wobei Allocaffeïn entsteht[5]). Ein anderes Oxydationsproduct, die Oxytetramethylharnsäure, liefert sie bei der Behandlung ihrer Lösung in Chloroform mit gasförmigem Chlor[5]). Durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 160° wird sie partiell unter Abspaltung von Methyl in Chlorcaffeïn verwandelt[6]). Durch diese Reaction wurde der erste Uebergang von der Harnsäure zum Caffeïn bewerkstelligt.

Zu den Derivaten des Trioxypurins ist auch noch das mit der Tetramethylharnsäure isomere

Methoxycaffeïn oder 1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxy-8-methoxypurin zu zählen:



[1]) Diese Berichte 17, 1784.
[2]) Chem. Centralblatt 1897, II, 157.
[3]) Diese Berichte 28, 2479.
[4]) Ebenda 30, 569.
[5]) Ebenda 30, 3009.
[6]) Ebenda 30, 3010.

Dasselbe entsteht aus dem Brom- oder Chlor-Caffeïn durch Erwärmen mit methylalkoholischer Natronlauge[1]), ferner aus dem Hydroxycaffeïn durch Methylirung[2]) neben der isomeren Tetramethylharnsäure. Durch Erwärmen mit wässriger Salzsäure wird es sehr leicht in Hydroxycaffeïn verwandelt. Genau ebenso verhält sich das Aethoxycaffeïn[3]).

Dioxypurine.

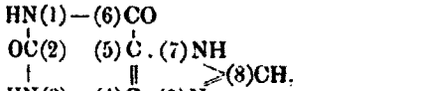
Die älteste Verbindung dieser Abtheilung ist das 2.6-Dioxypurin oder Xanthin. Seine Geschichte habe ich im Vorhergehenden ausführlich genug geschildert, ich beschränke mich deshalb hier auf die Zusammenstellung meiner eigenen Beobachtungen.

Durch Chlor in salzsaurer Lösung wird es analog der Harnsäure in Alloxan und Harnstoff gespalten[4]). Beim Erhitzen seines Bleisalzes mit Jodmethyl entsteht Theobromin[5]), durch Methylirung in wässrig-alkalischer Lösung kann es direct in Caffeïn verwandelt werden[6]). Synthetisch erhielt ich es aus Trichlorpurin auf zweierlei Weise, entweder durch Verwandlung des Trichlorids mit Natriumäthylat in das 2.6-Diäthoxy-8-chlorpurin, welches durch Jodwasserstoff in Xanthin übergeführt wird[7]), oder durch Ueberführung des Trichlorids in Dijodpurin vermittels Jodwasserstoff bei 0° und nachträgliche Verwandlung dieses Dijodkörpers in Xanthin durch Erhitzen mit Salzsäure[8]).

Für die Erkennung des Xanthins und insbesondere für seine Unterscheidung von Dioxypurinen ist nach meinen Erfahrungen die Verwandlung in Caffeïnderivate am meisten geeignet, und ich habe deshalb als analytische Probe die Ueberführung in Bromxanthin, Bromcaffeïn, Aethoxy- und Hydroxy-Caffeïn empfohlen[8]).

Praktisch dargestellt wird das Xanthin noch immer am besten nach der Methode von Strecker aus Guanin. Benutzt man dabei an Stelle der salpetersauren die von mir empfohlene schwefelsaure Lösung, so ist die Ausbeute recht gut und das Product nahezu rein[9]).

Von der Structurformel des Xanthins:



lassen sich drei Monomethyl-, drei Dimethyl- und eine Trimethyl-Verbindung ableiten. Sie sind sämmtlich bekannt, vorausgesetzt, dass

[1]) Ebenda 17, 1785. [2]) Ebenda 30, 569.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 215, 266.
[4]) Liebig's Ann. Chem. 215, 310. [5]) Ebenda 215, 311.
[6]) Diese Berichte 31, 2563. [7]) Ebenda 30, 2232.
[8]) Ebenda 31, 2562. [9]) Ann. Chem. 215, 309.

das 1-Methylxanthin wirklich die von seinem Entdecker angenommene Structur besitzt.

Monomethylxanthine.

Am längsten bekannt ist das Heteroxanthin oder 7-Methylxanthin, welches von Salomon im menschlichen Harn entdeckt wurde. Die Aufklärung seiner Structur verdankt man Krüger und Salomon, welche es durch Methylirung in Caffeïn überführten und bei der Spaltung mit Salzsäure die Bildung von Sarkosin feststellten. Synthetisch habe ich es aus Theobromin gewonnen[1]). Letzteres verwandelt sich beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 140° in 7-Methyl-2,6-dichlorpurin, welches beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° in Heteroxanthin übergeht.

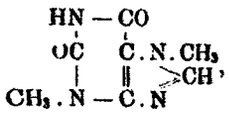
3-Methylxanthin[2]) wurde synthetisch von F. Ach und mir aus der 3-Methylharnsäure gewonnen. Dieselbe wird durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 130—140° in 3-Methylchlorxanthin übergeführt, welches sich mit Jodwasserstoff reduciren lässt. Seine Structur folgt einerseits aus den Beziehungen zur 3-Methylharnsäure und andererseits aus der Verwandlung in Theobromin durch Methylirung in alkalischer Lösung.

1-Methylxanthin[3]) ist von Krüger und Salomon im Harn gefunden worden. Seine Structur wurde aus der Verschiedenheit von den beiden anderen Monomethylxanthinen gefolgert. Der directe Beweis fehlt indessen bisher, ebenso die Synthese.

Unter den

Dimethylxanthinen

ist das Theobromin oder 3.7-Dimethylxanthin,



das älteste und zugleich das wichtigste. Seine Geschichte ist zuvor dargelegt. Die entscheidenden Daten für die Beurtheilung seiner Structur hat erst die Synthese aus der 3.7-Dimethylharnsäure geliefert[4]). Letztere verliert nämlich beim Erhitzen mit Phosphor-Oxychlorid und -Pentachlorid das Sauerstoffatom 6, und das hierbei entstehende Chlorid wird durch Ammoniak in die entsprechende Aminoverbindung, das 3.7-Dimethyl-6-amino-2.8-dioxypurin, verwandelt. Dessen Structur folgt aus der Spaltung mit Chlor, wobei kein Guanidin entsteht. Bei weiterer Behandlung mit Phosphoroxychlorid wird

[1]) Diese Berichte 30, 2400. [2]) Diese Berichte 31, 1980.
[3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 24, 384.
[4]) Diese Berichte 30, 1839.

in dieser Aminoverbindung das in der Stellung 8 befindliche Sauerstoffatom gegen Chlor ausgetauscht, und durch Reduction des so entstehenden Chlorids bildet sich dann das 3.7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurin, welches schliesslich durch salpetrige Säure in Theobromin verwandelt wird. Ich habe diese Schlussfolgerung wegen ihrer Wichtigkeit hier nochmals wiederholt, weil aus der Structur des Theobromins erst die Structur der 3.7-Dimethylharnsäure und der 3-Monomethylharnsäure gefolgert werden konnte.

Zwei andere, einfachere Synthesen des Theobromins sind später von F. Ach und mir beschrieben worden[1]). Die eine beruht auf der Verwandlung der 3.7-Dimethylharnsäure in Chlortheobromin durch Kochen mit Phosphoroxychlorid, bei der anderen dient als Ausgangsmaterial die 3-Methylharnsäure. Diese wird zuerst in 3-Methylchlorxanthin und letzteres dann durch Methylirung in Chlortheobromin übergeführt. Da die 3-Methylharnsäure durch directe Methylirung der Harnsäure entsteht, so ist man jetzt auch im Stande, aus dieser durch verhältnissmässig einfache Operationen das Theobromin zu gewinnen.

Das Theobromin hat bei dem Ausbau der Puringruppe wiederholt als Ausgangsmaterial gedient. Seine Bromverbindung, welche ich vor vielen Jahren auffand[2]), lieferte bei der Zersetzung mit Alkali zuerst die 3.7-Dimethylharnsäure[3]). Besonders fruchtbar ist ferner seine Behandlung mit Chlorphosphor gewesen. Durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 140° verliert es beide Sauerstoffatome und ein Methyl und verwandelt sich in das 7-Methyl-2.6-dichlorpurin, mit dessen Hülfe die Synthese des Heteroxanthins und Paraxanthins und die Gewinnung zahlreicher anderer Purinderivate möglich wurde[4]). Durch Erhitzen mit Phosphor-Oxychlorid und -Pentachlorid auf 160° wird es ferner in das 7-Methyltrichlorpurin[5]) verwandelt, welches auf diesem Wege entdeckt wurde, und dessen Metamorphosen zuerst die 7-Methylharnsäure und zahlreiche andere Producte geliefert haben. Merkwürdige Resultate hat endlich die Behandlung des Theobromins mit trocknem Chlor in Chloroformlösung gegeben. Es wird dabei nicht, wie das homologe Caffeïn, in sein Chlorderivat verwandelt, sondern erfährt eine complicirte Zersetzung, welche zu einem neuen Abbau des Theobromins geführt hat[6]).

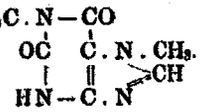
1.3-Dimethylxanthin oder Theophyllin

ist das erste Xanthinderivat, welches von L. Ach und mir synthetisch, und zwar aus der 1.3-Dimethylharnsäure, dargestellt wurde[7]). Letz-

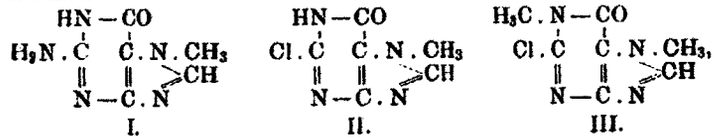
[1]) Diese Berichte 31, 1980.
[2]) Liebig's Ann. d. Chem. 215, 305.
[3]) Diese Berichte 28, 2480.
[4]) Diese Berichte 30, 2400.
[5]) Diese Berichte 28, 2489.
[6]) E. Fischer und F. Frank, diese Berichte 30, 2604.
[7]) Diese Berichte 28, 3135.

tere wird durch Behandlung mit Phosphor-Oxychlorid und -Pentachlorid in Chlortheophyllin verwandelt und dieses dann reducirt.

1.7-Dimethylxanthin oder Paraxanthin,



Durch Methylirung wird es in Caffeïn verwandelt[1]). Die Stellung der beiden Methyle folgt aus der ersten Synthese, welche ich mit Hülfe des aus dem Theobromin entstehenden 7-Methyl-2.6-dichlorpurins ausgeführt habe[2]). Dieses verliert bei der Behandlung mit Alkali zunächst ein Chlor, und das dabei resultirende 7-Methyloxychlorpurin giebt mit Ammoniak ein 7-Methylaminooxypurin, welches bei der Oxydation mit Chlor eine reichliche Menge von Guanidin liefert und mithin die Structur I hat. Daraus folgt für das eben erwähnte 7-Methyloxychlorpurin die Structur II. Wird dieses nun methylirt, so entsteht eine Dimethylverbindung, welche nur die Structur III haben kann:



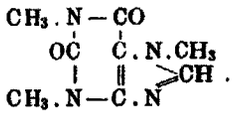
I. II. III.

und da daraus durch Erhitzen mit Salzsäure Paraxanthin gewonnen wird, so müssen in diesem die Methyle ebenfalls die Stellung 1 und 7 haben. Die Beweisführung ist ähnlich wie beim Theobromin, und wie man sieht, stehen die beiderseitigen Resultate im besten Einklang.

Eine zweite Synthese des Paraxanthins habe ich in Gemeinschaft mit H. Clemm beschrieben[3]). Die 1.7-Dimethylharnsäure, welche selbst aus Monomethylalloxan aufgebaut werden kann, wird nämlich durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 135—140° in Chlorparaxanthin übergeführt, und letzteres lässt sich leicht zu Paraxanthin reduciren. Aus dieser Reaction ist dann umgekehrt die Structur der 1.7-Dimethylharnsäure gefolgert worden.

Trimethylxanthine.

1.3.7-Trimethylxanthin oder Caffeïn,



Da die Geschichte, die Structur und die Spaltungen der Base an anderen Stellen dieser Abhandlung besprochen sind, so beschränke

[1]) Diese Berichte 30, 2409. [2]) Diese Berichte 30, 2400.
[3]) Diese Berichte 31, 2622.

ich mich auf die Zusammenstellung der Synthesen. Die erste[1]), von L. Ach und mir ausgeführte beruht auf der Verwandlung der 1.3-Dimethylharnsäure in Chlortheophyllin, welches bei der Methylirung Chlorcaffeïn liefert, dessen Reduction zu Caffeïn von mir schon früher ausgeführt war[2]). Da die 1.3-Dimethylharnsäure selber aus Dimethylalloxan bezw. Dimethylmalonylharnstoff erhalten werden kann, so war damit die totale Synthese des Caffeïns verwirklicht.

Die zweite Synthese, durch welche zuerst die Gewinnung der Base aus der Harnsäure ermöglicht wurde, wurde von mir ausgeführt durch Verwandlung der Tetramethylharnsäure in Chlorcaffeïn[3]).

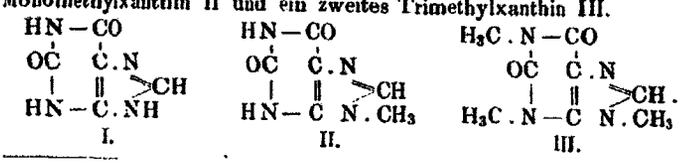
Eine dritte, totale Synthese führt über das Hydroxycaffeïn, welches aus dem Dimethylalloxan über die 1.3.7-Trimethylpseudoharnsäure gewonnen wurde[4]).

Zwei weitere Synthesen, welche wiederum das Caffeïn mit der Harnsäure verbinden, wurden später von F. Ach und mir gefunden. Die eine führt über die 3-Methylharnsäure und das 3-Methylchlorxanthin zum Chlorcaffeïn[5]), die zweite beruht auf der Verwandlung der Harnsäure in Hydroxycaffeïn durch directe Methylirung in wässrig-alkalischer Lösung bei niederer Temperatur.

Dazu kommt endlich noch die Bildung des Caffeïns durch Methylirung des Xanthins und seiner Monomethyl- und Dimethyl-Derivate, welche selbst wieder synthetisch gewonnen sind.

Dass man dem Xanthin statt der bisher gebrauchten Lactamformel auch die Lactimformel zuschreiben kann, bedarf nach dem, was bei der Harnsäure gesagt ist, keiner weiteren Erörterung. Von dieser leiten sich dann die Alkyloxyderivate des Xanthins ab, zu welchen mehrere, von mir dargestellte, chlorhaltige Producte zu zählen sind. Ich erwähne hier von ihnen nur das 2.6-Diäthoxy-8-chlorpurin[6]), welches für die erste Synthese des Xanthins gedient hat.

Endlich darf man erwarten, dass in dem Imidazolkern des Xanthins dieselbe Tautomerie statthat, welche ich bei dem Purin, dem Hypoxanthin und dem Adenin nachgewiesen habe. Mit anderen Worten, man wird Methylderivate des Xanthins erwarten dürfen, welche sich von der tautomeren Form I ableiten, z. B. ein viertes Monomethylxanthin II und ein zweites Trimethylxanthin III.



I. II. III.

[1]) Diese Berichte 28, 3135.
[2]) Ann. d. Chem. 215, 263.
[3]) Diese Berichte 30, 3010.
[4]) Diese Berichte 30, 564.
[5]) Diese Berichte 31, 1980.
[6]) Diese Berichte 30, 2234.

Bekannt ist allerdings von diesen Producten bisher keines, aber ich zweifle nicht daran, dass ihre Darstellung gelingen wird.

6.8-Dioxypurin[1]), $\begin{array}{l} HN-CO \\ HC \quad C.NH \\ \| \quad \| \quad >CO \\ N-C.NH \end{array}$,

entsteht durch salpetrige Säure aus dem 6-Amino-8-oxypurin, welch' letzteres durch Einwirkung von Ammoniak auf das 8-Oxy-2.6-dichlorpurin und nachträgliche Reduction des hierbei entstehenden Amino-oxychlorkörpers gewonnen wurde. Seine Structur ergiebt sich aus den Beziehungen zu dem 6-Amino-8-oxypurin, welches seinerseits mit dem Adenin verknüpft werden konnte. Von dem isomeren Xanthin ist es leicht zu unterscheiden durch die grössere Löslichkeit in heissem Wasser, durch die grössere Krystallisationsfähigkeit, durch die Unbeständigkeit gegen warme Salpetersäure und endlich durch das Fehlen der Murexidreaction nach der Zerstörung mit Chlor in salzsaurer Lösung.

Methylderivate desselben sind fünf dargestellt.

7-Methyl-6.8-dioxypurin[2]), $\begin{array}{l} HN-CO \\ HC \quad C.N.CH_3 \\ \| \quad \| \quad >CO \\ N-C.NH \end{array}$,

entsteht aus dem 7-Methyltrichlorpurin, wenn man es durch gelindes Erwärmen mit alkoholischem Kali zuerst in das 7-Methyl-6.8-diäthoxy-2-chlorpurin überführt und dieses dann mit Jodwasserstoff behandelt. Seine Structur wurde durch Ueberführung in das gleich zu besprechende 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurin bewiesen.

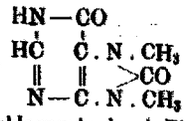
9-Methyl-6.8-dioxypurin[3]), $\begin{array}{l} HN-CO \\ HC \quad C.NH \\ \| \quad \| \quad >CO \\ N-C.N.CH_3 \end{array}$.

Das 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin giebt mit Ammoniak das 9-Methyl-8-oxy-6-amino-2-chlorpurin. Aus letzterem entsteht mit salpetriger Säure das 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin, welches bei der Reduction mit Jodwasserstoff 9-Methyl-6.8-dioxypurin liefert.

---

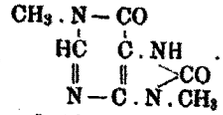
[1]) Diese Berichte 30, 2218.
[2]) Diese Berichte 30, 1850.
[3]) Diese Berichte 32, 253.

7.9-Dimethyl-6.8-dioxypurin,



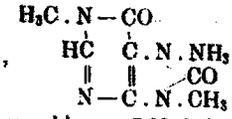
entsteht aus dem 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin durch Einführung einer Aethoxygruppe und nachträgliche Reduction mit Jodwasserstoff[1]. Seine Structur wurde ebenfalls durch Verwandlung in das 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurin festgestellt[2].

1.9-Dimethyl-6.8-dioxypurin[3],



Das soeben erwähnte 9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin wird mit Formaldehyd verbunden, dann methylirt, jetzt durch Kochen mit Wasser der Formaldehyd wieder abgespalten und das so resultirende 1.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin reducirt.

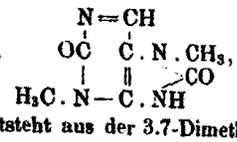
1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurin,



entsteht durch erschöpfende Methylirung sowohl aus 7-Methyl- und 7.9-Dimethyl-6.8-Dioxypurin[2], wie auch aus dem 6.8-Dioxypurin selbst[4], und ferner durch Reduction des 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurins[5].

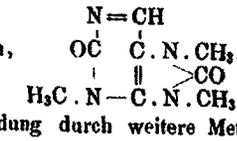
Von dem noch unbekannten 2.8-Dioxypurin leiten sich folgende Methylderivate ab:

3.7-Dimethyl-2.8-dioxypurin,



(früher β-Dioxydimethylpurin genannt), entsteht aus der 3.7-Dimethylharnsäure, wenn man durch Behandlung mit Phosphor-Oxychlorid und -Pentachlorid zunächst das in Stellung 6 befindliche Sauerstoffatom durch Chlor ersetzt und dann mit Jodwasserstoff reducirt[6]. Seine Structur folgt aus der Bildung.

3.7.9-Trimethyl-2.8-dioxypurin,



entsteht aus der vorhergehenden Verbindung durch weitere Methylirung[7].

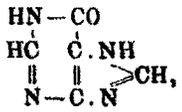
[1]) Diese Berichte 17, 335.
[2]) Diese Berichte 30, 1852.
[3]) Diese Berichte 32, 258.
[4]) Diese Berichte 30, 2219.
[5]) Diese Berichte 32, 255.
[6]) Diese Berichte 28, 2487.
[7]) Diese Berichte 30, 1853.

Beide Producte unterscheiden sich ebenfalls von den Xanthinen durch das Fehlen der Murexidreaction nach der Spaltung mit Chlor in salzsaurer Lösung.

Monoxypurine.

Als natürliches Product wurde bisher nur das

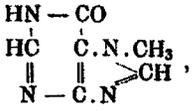
Hypoxanthin oder 6-Oxypurin,



gefunden. Synthetisch habe ich es aus dem Trichlorpurin gewonnen. Dieses verliert bei der Behandlung mit wässrigem oder alkoholischem Alkali zunächst das in Stellung 6 befindliche Halogen und liefert 6-Oxy-2.8-dichlorpurin bezw. 6-Aethoxy-2.8-dichlorpurin, und diese beiden gehen bei der Behandlung mit Jodwasserstoff in Hypoxanthin über[1]). Ein anderer Weg vom Trichlorpurin zum Hypoxanthin führt über das Adenin. Seine Structur folgt aus den Beziehungen zum Adenin, aus welchem es bekanntlich durch Behandlung mit salpetriger Säure entsteht. Für seine Identificirung dient nach meiner Erfahrung am besten die Verwandlung in das von Krüger zuerst dargestellte Dimethylderivat, welches einen Schmelzpunkt hat und eine charakteristische Verbindung mit Jodnatrium liefert. Ich habe diese Probe unter anderem benutzt, um die Identität des synthetischen Productes mit dem Bestandtheil des Fleischextractes sicher zu beweisen[2]). Die Synthese halte ich für die beste Methode zur Darstellung eines reinen Hypoxanthins.

Monomethylderivate des Hypoxanthins, in welchen das Alkyl an Stickstoff gebunden ist, giebt es nach der Theorie drei Formen, von welchen zwei bekannt sind.

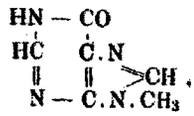
7-Methyl-6-oxypurin oder 7-Methylhypoxanthin,



wurde zuerst aus dem 7-Methyl-2.6-dichlorpurin dargestellt durch Behandlung mit Alkali und nachfolgende Reduction des zunächst gebildeten 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurins[3]). Es entsteht ferner aus dem 7-Methyladenin durch salpetrige Säure[4]). Als Derivat des Hypoxanthins wurde es durch Ueberführung in die Dimethylverbindung charakterisirt.

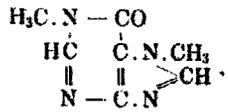
[1]) Diese Berichte 30, 2226.
[2]) Diese Berichte 30, 2232.
[3]) Diese Berichte 30, 2409.
[4]) Diese Berichte 31, 113.

9-Methyl-6-oxypurin oder 9-Methylhypoxanthin.



entsteht aus dem 9-Methyladenin durch salpetrige Säure[1]).

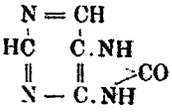
Von den zwei theoretisch möglichen Dimethyl-6-oxypurinen ist bisher nur das

1.7-Dimethyl-6-oxypurin, 

genauer untersucht.

Es wurde zuerst von Krüger aus dem Hypoxanthin[2]), später von mir aus dem 7-Methylhypoxanthin[3]) und ferner auch aus dem Dichlorhypoxanthin durch Methylirung und nachfolgende Reduction[4]) dargestellt. Dass die Verbindung bei der Spaltung mit Salzsäure Sarkosin liefert, hat Krüger angegeben[5]).

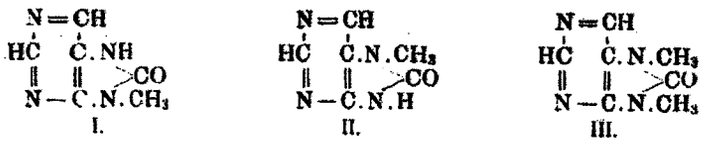
Die isomere 1.9-Dimethylverbindung entsteht aller Wahrscheinlichkeit nach durch Methylirung des 9-Methylhypoxanthins[6]).

8-Oxypurin,  , wurde von L. Ach und mir durch Reduction des 8-Oxy-2.6-dichlorpurins, welches aus harnsaurem Kalium durch Phosphoroxychlorid entsteht, gewonnen[7]). Es unterscheidet sich von dem Hypoxanthin durch die Schmelzbarkeit (gegen 317°) und durch die grössere Löslichkeit in Wasser (in ungefähr 12 Th. von 100°).

Seine durch die Theorie angezeigten Methylderivate sind sämmtlich bekannt. Das älteste davon ist das 9-Methyl-8-oxypurin (Formel I), welches von mir durch Reduction seiner Dichlorverbindung erhalten wurde[8]). Schmp. 233° (uncorr.). Auf die gleiche Art entsteht das 7-Methyl-8-oxypurin (II) (früher β-Oxymethylpurin)[9]).

[1]) Diese Berichte 31, 113.
[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 436.
[3]) Diese Berichte 30, 2411.
[4]) Diese Berichte 30, 2230.
[5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 456.
[6]) Diese Berichte 31, 115.
[7]) Diese Berichte 30, 2213.
[8]) Diese Berichte 17, 332.
[9]) Ebenda 28, 2491.

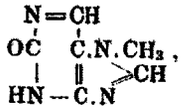
Schmp. 266—267° (corr.), löslich in 5—6 Theilen kochendem Wasser. **7.9-Dimethyl-8-oxypurin (III)** entsteht ebenfalls durch Reduction



I. II. III.

der Dichlorverbindung[1]). Letztere lässt sich aus den Dichlorderivaten der drei vorhergehenden Körper durch erschöpfende Methylirung gewinnen[2]).

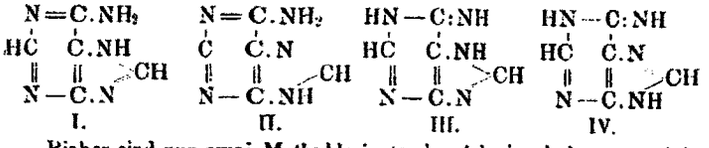
Von dem noch unbekannten 2-Oxypurin ist bisher nur ein Methylderivat, das

7-Methyl-2-oxypurin,  ,

dargestellt. Es entsteht aus der entsprechenden Chlor- oder Jod-Verbindung durch Behandlung mit Alkali[3]).

Monoaminopurine.

Bezüglich der Structur dieser Verbindungen gelten a priori die gleichen Betrachtungen, wie für diejenige der Monoxypurine. Dass es sich hier namentlich auch um tautomere Formen handelt, will ich an dem Beispiel des 6-Aminopurins (Adenins) zeigen. Für dasselbe ergeben sich folgende vier Formeln:



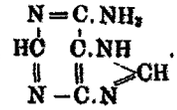
I. II. III. IV.

Bisher sind nur zwei Methylderivate des Adenins bekannt, welche das Alkyl in Stellung 9 oder 7 enthalten und von denen die 9-Verbindung bei der directen Methylirung der Base vorzugsweise entsteht. Aus der Indifferenz der beiden Methylverbindungen gegen Alkali glaube ich mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen zu dürfen, dass die Formeln III und IV geringere Berechtigung haben, als die beiden anderen. Denn die Anwesenheit von Imidgruppen würde nach den sonstigen Erfahrungen in dieser Gruppe wahrscheinlich die Löslichkeit in Alkali zur Folge haben. Noch grösseres Gewicht erhält dieser Schluss durch das später zu besprechende Dimethylguanin, bei welchem der elektronegative Charakter des Systems durch den Sauerstoffgehalt er-

[1]) Diese Berichte 17, 335.
[2]) Diese Berichte 17, 333; 28, 2490; 30, 2211. [3]) Ebenda 31, 2554.

höht wird und trotzdem dieselbe Indifferenz gegen Alkali besteht. Aus diesem Grunde bevorzuge ich für Adenin, Guanin und ähnliche Producte die Formeln mit der Amidogruppe. Dagegen sind die zuvor angeführten Formeln I und II gleichberechtigt, und nur aus Gründen der Bequemlichkeit benutze ich die erstere.

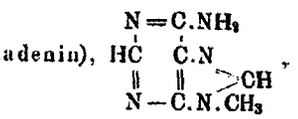
6-Aminopurin (Adenin),



Für seine Synthese aus der Harnsäure habe ich zwei Wege gefunden. Der eine führt über das Trichlorpurin zum 6-Amino-2.8-dichlorpurin und durch dessen Reduction zum Adenin[1]). Diese Reaction verläuft fast quantitativ und ihre Ausführung ist so leicht, dass sie sich zur Darstellung der Base eignet. Bei dem anderen Verfahren[2]) wird das aus der Harnsäure entstehende 8-Oxy-2.6-dichlorpurin zunächst durch Einwirkung von Ammoniak in das 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin übergeführt, und aus diesem dann das letzte Sauerstoffatom ebenfalls durch Chlorphosphor entfernt. Dabei entsteht wahrscheinlich 6-Amino-2.8-dichlorpurin, aber so stark mit Zersetzungsproducten vermengt, dass seine Isolirung bisher nicht gelang. Wohl aber gab das Rohproduct nach der Reduction mit Jodwasserstoff Adenin. Das Verfahren ist für die Darstellung der Base nicht geeignet, liefert aber bei den folgenden Methylderivaten recht gute Resultate.

Methyladenine sind bisher zwei dargestellt. Das

9-Methyl-6-aminopurin (9-Methyladenin),

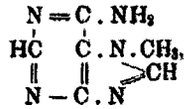


wurde zuerst von Krüger durch Methylirung des Adenins bereitet und von mir auf analogem Wege durch Methylirung des Dichloradenins und nachfolgende Reduction hergestellt[3]). Es lässt sich ferner aus 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin bereiten, indem man daraus durch Ammoniak zuerst das 9-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin und dann durch Chlorphosphor das 9-Methyl-6-amino-2.8-dichlorpurin darstellt, welches bei der Reduction in 9-Methyladenin übergeht[4]). Diese Synthese giebt so gute Resultate, dass sie für die Darstellung der Base dienen kann. Eine dritte Synthese der Verbindung habe ich in der Wechselwirkung zwischen dem 9-Methyltrichlorpurin und Ammoniak gefunden, wobei ein Gemisch von Aminokörpern entsteht, in welchem aber das 9-Methyl-6-amino-2.8-dichlorpurin überwiegt[4]). Das 9-Methyl-

[1]) Diese Berichte 30, 2238.
[2]) Diese Berichte 31, 104.
[3]) Diese Berichte 30, 2250.
[4]) Diese Berichte 32, 267.

adenin schmilzt bei 308—310° (corr.). Durch salpetrige Säure wird es in das entsprechende Hypoxanthin verwandelt[1]), welches auf diesem Wege gefunden wurde; durch Erhitzen mit starken Mineralsäuren auf 180° wird es völlig gespalten, wobei Methylamin (Krüger)[2]) und Glycocoll (E. Fischer)[3]) entsteht.

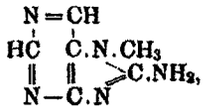
Das isomere 7-Methyl-6-aminopurin (7-Methyladenin).



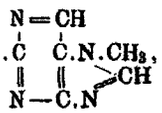
entsteht durch die gleiche Synthese aus dem 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin[1]). Bequemer erhält man es aus dem 7-Methyl-2.6-dichlorpurin durch Einwirkung von Ammoniak und nachfolgende Reduction des dabei entstehenden 7-Methylaminochlorpurins[4]). Durch salpetrige Säure wird es in 7-Methylhypoxanthin verwandelt. Schmp. 351° (corr.)

Beide Methyladenine sind indifferent gegen Alkali und werden aus den wässrigen Lösungen durch dasselbe sogar gefällt. Ein drittes, isomeres Methyladenin, welches das Alkyl in der Aminogruppe enthält, wird sich zweifellos aus Trichlorpurin und Methylamin herstellen lassen. Ich habe den Versuch nicht ausgeführt, weil er mir vorläufig kein principielles Interesse zu bieten scheint.

Von den beiden noch unbekannten Isomeren des Adenins, dem 8- und dem 2-Aminopurin, ist bisher nur je ein Methylderivat hergestellt. Das

7-Methyl-8-aminopurin, 

wurde aus dem 7-Methyltrichlorpurin gewonnen[5]). Es ist ebenfalls unlöslich in Alkalien und unterscheidet sich äusserlich von den Isomeren durch die geringe Löslichkeit in Wasser und den Mangel eines Schmelzpunktes.

7-Methyl-2-aminopurin, 

entsteht aus dem 7-Methyl-2-jod- (oder -chlor-)purin durch Einwirkung von Ammoniak[6]) und hat von den Isomeren den niedrigsten Schmelzpunkt 283° (corr.) und die grösste Löslichkeit in Wasser.

[1]) Diese Berichte 31, 104. [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 453.
[3]) Diese Berichte 30, 2250. [4]) Diese Berichte 31, 117.
[5]) Diese Berichte 30, 1857. [6]) Diese Berichte 31, 2555.

Die Diaminopurine sind ebenfalls nur durch ein Derivat, das

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

vertreten, welches aus dem 7-Methyl-2.6-dichlorpurin durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 160° gewonnen wurde, eine einsäurige Base ist und keine besonders auffälligen Eigenschaften besitzt[1]).

Dieselben Methoden, welche zum künstlichen Aufbau der Aminopurine und der Oxypurine benutzt wurden, können auch für die Herstellung von Mischformen dienen.

Aminomonoxypurine

sind nach der Theorie in 6 structurisomeren Formen möglich, von welchen die Hälfte bekannt ist.

2-Amino-6-oxypurin, $H_2N.C(=N)-C(=CO)-NH-CH=N-C(=N)-C.NH$,

ist das Guanin. Seine Geschichte wurde früher besprochen; als eigene Beobachtung habe ich hier nur noch anzuführen die verbesserte Ueberführung in Xanthin[2]) und die Synthese[3]), für welche das Dichlorhypoxanthin gedient hat. Dasselbe liefert nämlich bei der Behandlung mit Ammoniak ein Aminooxychlorpurin, dessen Reinigung zwar nicht gelang, aus welchem aber durch Reduction mit Jodwasserstoff Guanin entsteht. Die Structur des letzteren folgt einerseits aus den Beziehungen zum Xanthin und andererseits aus der Bildung von Guanidin bei der Spaltung mit Chlor in salzsaurer Lösung.

Die Methylirung der Base durch Alkali und Jodmethyl liefert verschiedene, leicht lösliche, krystallisirende Producte, ist aber noch nicht genügend durchgearbeitet. In Folge dessen sind nur zwei auf anderem Wege dargestellte Methylderivate bekannt. Das

7-Methylguanin, $H_2N.C(=N)-C(=CO)-N(CH_3)-CH=N-C(=N)-C.NH$,

wurde zuerst aus dem 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin mit Ammoniak dargestellt[4]). Merkwürdiger Weise entsteht es aber auch aus dem 7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin durch Alkali. Diese Reaction, welche anfangs als eine intramolekulare Umlagerung erschien, konnte ich in einfacherer Weise erklären durch die Annahme, dass der Purinkern

[1]) Diese Berichte 31, 118.
[2]) Ann. d. Chem. 215, 309.
[3]) Diese Berichte 30, 2251.
[4]) Diese Berichte 30, 2411.

durch Lösen der zwischen den Gliedern 1 und 6 bestehenden Bindung gesprengt und dann durch Eintritt der bis dahin als Seitenglied fungirenden Aminogruppe wieder geschlossen wird[1]). Bei der Spaltung mit Chlor in salzsaurer Lösung giebt das 7-Methylguanin ebenfalls Guanidin.

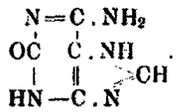
Das Vorkommen der Base im Harn ist inzwischen von Krüger und Salomon[2]) festgestellt worden.

Ganz analog sind die Bildungsweisen des

1.7-Dimethylguanins[3]),

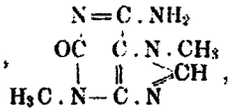
und dasselbe gilt für seine Spaltung mit Chlor, wobei Methylguanin entsteht. Das Dimethylguanin ist das einzige, bisher bekannte Aminooxypurin, welches einen Schmelzpunkt (343—345° corr.) hat. Ferner unterscheidet es sich von seinen Verwandten durch die grosse Löslichkeit in heissem Wasser. Bemerkenswerth ist noch seine Unlöslichkeit in Alkali, woraus ich früher den Schluss gezogen habe, dass die Base keine Imidgruppe enthält. Beim Erhitzen mit verdünntem Alkali wird es ziemlich rasch zersetzt[4]).

6-Amino-2-oxypurin.



wurde synthetisch aus dem Dichloradenin durch Einführung einer Aethoxygruppe und nachträgliche Reduction gewonnen[5]). Es ist dem Guanin äusserlich so ähnlich, dass es damit verwechselt werden kann. Ein scharfer Unterschied zeigt sich jedoch in dem Verhalten gegen Chlor, wodurch es in salzsaurer Lösung ebenfalls rasch oxydirt wird, ohne aber Guanidin zu liefern. Seine Structur folgt einerseits aus den Beziehungen zum Adenin, andererseits aus der Verschiedenheit von dem 6-Amino-8-oxypurin. Sein einziges Derivat ist das

3.7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurin,



welches bei der ersten Synthese des Theobromins eine Rolle gespielt hat[6]).

[1]) Diese Berichte 31, 542.
[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 389.
[3]) Diese Berichte 30, 2413.
[4]) Diese Berichte 31, 3270.
[5]) Diese Berichte 30, 2245.
[6]) Diese Berichte 30, 1843.

6-Amino-8-oxypurin, $\begin{array}{l} N = C . NH_2 \\ | \quad\quad | \\ HC \quad C . NH \\ \| \quad\quad \| \quad\quad > CO \\ N - C . NH \end{array}$,

entsteht aus dem 8-Oxy-2.6-dichlorpurin durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° und nachfolgende Reduction der hierbei zunächst entstehenden Aminooxychlorverbindung[1]). Seine Structur folgt aus den Beziehungen zu dem 6-Amino-2.8-dioxypurin[2]), welches, mit Chlor oxydirt, kein Guanidin liefert und deshalb die Aminogruppe nicht in der Stellung 2 enthalten kann. Von den Isomeren unterscheidet sich die Base durch die grössere Empfindlichkeit gegen ammoniakalische Silberlösung.

Aminodioxypurine.

Von den drei theoretisch möglichen Grundformen sind zwei dargestellt und die dritte ist durch mehrere Methylderivate vertreten. Diese Verbindungen nähern sich in ihrem Verhalten den Harnsäuren, sind wie diese in Wasser schwer löslich und zersetzen sich ohne zu schmelzen; insbesondere sind sie auch gegen oxydirende Agentien empfindlicher, als die Aminomonoxypurine. Mit Chlor behandelt, liefern nur diejenigen Guanidin, welche die Aminogruppe in der Stellung 2 enthalten.

2-Amino-6.8-dioxypurin, $\begin{array}{l} HN - CO \\ | \quad\quad | \\ H_2N . C \quad C . NH \\ \| \quad\quad \| \quad\quad > CO, \\ N - C . NH \end{array}$

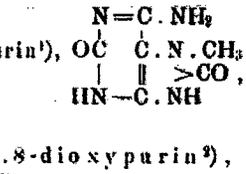
entsteht einerseits[3]) aus der sogenannten Iminopseudoharnsäure, welche von Traube mit Hülfe von Guanidin nach ähnlichen Methoden wie die Pseudoharnsäure aufgebaut wurde. Sie bildet sich andererseits beim längeren Erhitzen des Bromguanins mit starker Salzsäure auf 100°[4]).

6-Amino-2.8-dioxypurin, $\begin{array}{l} N = C . NH_2 \\ | \quad\quad | \\ OC \quad C . NH \\ | \quad\quad \| \quad\quad > CO, \\ HN - C . NH \end{array}$

entsteht sowohl aus dem 6-Aminodichlorpurin (Dichloradenin), wie auch aus dem 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin durch Erhitzen mit Salzsäure auf 125°[5]). Die Beobachtung, dass es bei der Spaltung durch Chlor kein Guanidin liefert, hat zu wichtigen Schlüssen bezüglich der Structur des Adenins und Hypoxanthins geführt. Seine Derivate sind das

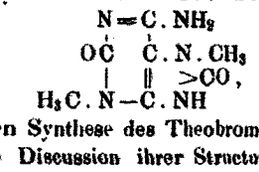
[1]) Diese Berichte 30, 2215.
[2]) Diese Berichte 30, 2243.
[3]) Diese Berichte 30, 570.
[4]) Diese Berichte 30, 572.
[5]) Diese Berichte 30, 2243.

7-Methyl-6-amino-2.8-dioxypurin[1]),



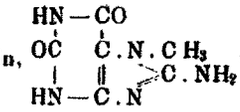
und das

3.7-Dimethyl-6-amino-2.8-dioxypurin[2]),



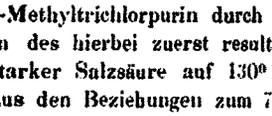
welches bei der ersten Synthese des Theobromins Verwendung fand. Entscheidend für die Discussion ihrer Structur war wiederum die Spaltung durch Chlor, wobei kein Methylguanidin entsteht. Dieses Resultat hat dann weiter zu wichtigen Schlüssen über die Stellung der beiden Methyle im Theobromin geführt.

7-Methyl-8-amino-2.6-dioxypurin,



entsteht aus dem 7-Methyltrichlorpurin durch Einwirkung von Ammoniak und Erhitzen des hierbei zuerst resultirenden Methylaminodichlorpurins mit starker Salzsäure auf 130°[3]). Die Stellung der Aminogruppe folgt aus den Beziehungen zum 7-Methyl-8-aminopurin.

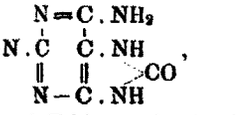
1.3.7-Trimethyl-8-amino-2.6-dioxypurin,



ist das Aminocaffeïn und zugleich das erste künstliche Aminoderivat des Purins. Es wurde von mir durch Erhitzen des Bromcaffeïns mit Ammoniak auf 130° gewonnen[4]). Analoge Verbindungen hat später L. Cramer auf meine Veranlassung mit Methylamin und Anilin dargestellt[5]).

Von den drei möglichen *Diaminooxypurinen* kennt man nur das

2.6-Diamino-8-oxypurin,



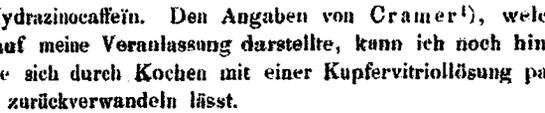
welches aus dem 8-Oxy-2.6-dichlorpurin durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 150° entsteht[6]). Es ist ebenfalls in Wasser noch

[1]) Diese Berichte 31, 115. [2]) Diese Berichte 30, 1840.
[3]) Diese Berichte 30, 1858. [4]) Ann. Chem. Pharm. 215, 265.
[5]) Diese Berichte 27, 3089. [6]) Ebenda 30, 2217.

recht schwer löslich und hat keinen Schmelzpunkt, unterscheidet sich aber von den Aminodioxypurinen durch die stärkere Basicität und die dadurch bedingte grössere Beständigkeit der Salze.

Hydrazinopurine entstehen noch leichter, als die Aminoverbindungen aus den Halogenkörpern durch eine wässrige Lösung von Hydrazin und zeigen, wie zu erwarten war, das Verhalten der primären Hydrazinbasen. Das älteste derselben ist das

1.3.7-Trimethyl-8-hydrazino-2.6-dioxypurin,



oder Hydrazinocaffeïn. Den Angaben von Cramer[1]), welcher die Base auf meine Veranlassung darstellte, kann ich noch hinzufügen, dass sie sich durch Kochen mit einer Kupfervitriollösung partiell in Caffeïn zurückverwandeln lässt.

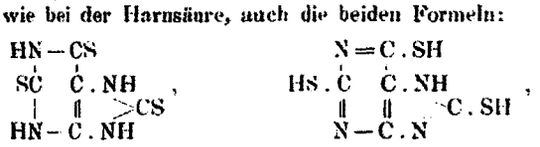
Das 7-Methylhydrazinochlorpurin erhielt ich neben einem Hydrazokörper durch Behandlung des 7-Methyl-2.6-dichlorpurins mit einer verdünnten, wässrigen Hydrazinlösung[2]).

Den Oxypurinen sehr ähnlich sind die

Thiopurine[3]).

Ihre Bildung aus den Halogenverbindungen und Kaliumhydrosulfid findet überraschend leicht statt. So wird das Trichlorpurin, welches beim Erhitzen mit Alkali auf 100° nur ein Chloratom verliert, durch die gleiche Behandlung mit überschüssigem Kaliumhydrosulfid direct in das der Harnsäure entsprechende

Trithiopurin verwandelt. Für diese Verbindung könnte man ähnlich wie bei der Harnsäure, auch die beiden Formeln:



entwickeln. Mit Rücksicht auf das Verhalten der Thiopurine bei der Methylirung und ihre Aehnlichkeit mit anderen Sulfhydrylverbindungen bevorzuge ich die zweite Formel.

Abgesehen von der gelben Farbe, hat die Substanz viele Aehnlichkeit mit der Harnsäure. Unter anderem wird sie von Salpetersäure und Chlor ebenso leicht wie diese zerstört, giebt dabei aber

---

[1]) Diese Berichte 27, 3090. [2]) Ebenda 31, 120.
[3]) Ebenda 31, 131.

nur eine geringe Menge Alloxan und zeigt deshalb die Murexidreaction nur schwach. Ihr einziges Alkylderivat ist bisher das

7-Methyltrithiopurin, $$\begin{array}{l} \quad\;\; N = C.SH \\ HS.C \quad C.N.CH_3 \\ \quad\;\; \| \quad\;\; \| \quad\;\; >C.SH \\ \quad\;\; N - C.N \end{array},$$

welches aus dem 7-Methyltrichlorpurin durch dieselbe Reaction entsteht und fast die gleichen Eigenschaften besitzt. Daran schliessen sich an das

7-Methyl-2.6-dithiopurin

und das

7-Methyl-6-thiopurin.

Für ihre Bereitung diente das 7-Methyl-2.6-dichlorpurin. Dasselbe verliert beim Schütteln mit Kaliumhydrosulfidlösung bei gewöhnlicher Temperatur nur ein Chloratom; das hierbei entstehende Methylthiochlorpurin lässt sich in gewöhnlicher Weise mit Jodwasserstoff leicht reduciren. Dass das so gebildete Product die Thiogruppe in der Stellung 6 enthält, beweist seine Verwandlung in das 7-Methyl-6-oxypurin beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure.

Das gleiche 7-Methyl-6-thiopurin lässt sich aus dem 7-Methyltrichlorpurin durch dieselbe Reaction gewinnen. Nebenher entsteht dann allerdings eine isomere Verbindung, welche wahrscheinlich die Thiogruppe in der Stellung 8 enthält.

Wird die Einwirkung des Kaliumhydrosulfids auf das 7-Methyl-2.6-dichlorpurin bei 100° vorgenommen, so werden beide Halogenatome durch die Sulfhydrylgruppe ersetzt und das Product ist 7-Methyl-2.6-dithiopurin.

Endlich lassen sich auch gemischte Oxythiopurine bereiten, als deren interessantesten Repräsentanten ich das

2.6-Dioxy-8-thiopurin, $$\begin{array}{l} \quad\;\; HN - CO \\ OC \quad C.NH \\ \quad\;\; | \quad\;\; \| \quad\;\; >C.SH \\ \quad\;\; HN - C.N \end{array},$$

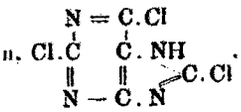
hier anführe. Es entsteht aus dem Bromxanthin durch Erhitzen mit Kaliumhydrosulfidlösung auf 120° und ist möglicherweise identisch mit der früher von Nencki auf anderem Wege gewonnenen sogen. Urosulfinsäure.

Noch leichter entsteht aus dem Bromcaffeïn oder Chlorcaffeïn das Trimethylderivat der vorhergehenden Verbindung[1]).

[1]) Die bisher nicht beschriebene Substanz, welche man kurz Thiocaffeïn nennen kann, wird folgendermaassen erhalten. 1 Theil Chlorcaffeïn wird mit 15 Theilen einer normalen Lösung von KSH mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis Lösung erfolgt ist. Beim Ansäuern fällt das

Halogenpurine.

An die Spitze derselben stelle ich das

Trichlorpurin, 

welches bei der Synthese der natürlichen Purinkörper die Hauptrolle gespielt hat. Es entsteht[1]) aus der Harnsäure bezw. dem 8-Oxy-2.6-dichlorpurin durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 150—160° und löst sich verhältnissmässig leicht in Wasser und in Alkohol. Aus ersterem krystallisirt es mit 5 Molekülen Krystallwasser, dem höchsten Wassergehalt, der überhaupt bei einem einfachen Purinkörper beobachtet wurde. Es ist eine so starke Säure, dass seine Salze durch Essigsäure nicht zerlegt werden. In Folge der Salzbildung giebt es an Alkali und Ammoniak sein Chlor schwerer ab, als seine Methylderivate. Bei der Methylirung liefert es ein Gemisch von 7- und 9-Methyltrichlorpurin, offenbar besteht also auch hier im Imidazolring die früher wiederholt besprochene Tautomerie.

Die Abspaltung des Halogens erfolgt je nach der Natur der einwirkenden Agentien in sehr verschiedener Reihenfolge. Beim Kochen mit Mineralsäuren wird zuerst das in Stellung 8 befindliche Chloratom abgelöst, und es entsteht das 8-Oxy-2.6-dichlorpurin, welches beim stärkeren Erhitzen mit Mineralsäuren allerdings auch die beiden anderen Chloratome verliert und in Harnsäure übergeht[2]). Wässriges Alkali wirkt bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam, bei 100° dagegen wird ziemlich rasch das in Stellung 6 befindliche Chloratom durch Hydroxyl ersetzt unter Bildung von Dichlorhypoxanthin[3]). Alkoholisches Kali wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur in ähnlicher Weise unter Erzeugung von 6-Aethoxy-2.8-dichlorpurin. Dieses verliert beim Erhitzen mit der alkoholischen Lauge auf 100° auch das in Stellung 2 befindliche Chloratom, und es resultirt 2.6-Diäthoxy-8-chlorpurin, welches für die Synthese des Xanthins gedient hat[4]). In ähnlichem Sinne wie Alkali wirkt wässriges Ammoniak. Es erzeugt bei 100° das 6-Amino-2.8-

Thiocaffeïn in fast quantitativer Ausbeute aus und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol gereinigt. Es bildet farblose Nadeln, welche die Formel $C_8H_9N_4O_2.SH$ (Gef. N 24.41; ber. N 24.78) haben und bei 316° (corr.) unter schwacher Gasentwickelung schmelzen. Suspendirt man sie in 20-procentiger Salzsäure und trägt unter starkem Schütteln Natriumnitrit ein, so gehen sie in Lösung und es entsteht Caffeïn, welches in bekannter Weise isolirt wurde.

[1]) Diese Berichte 30, 2220. [2]) Diese Berichte 30, 2211.

[3]) Diese Berichte 30, 2227; 31, 3271. [4]) Diese Berichte 30, 2232.

dichlorpurin (Dichloradenin)[1]. Energischer als Alkali reagirt Kaliumhydrosulfid mit dem Trichlorpurin, denn, im Ueberschuss angewendet, erzeugt es schon bei 100° das Trithiopurin[2].

Recht verschieden verläuft je nach der Temperatur die Reduction mit rauchendem Jodwasserstoff. Bei 15—20° bewirkt derselbe eine Spaltung des Purinkernes, und es entsteht Hydurinphosphorsäure[3]. Bei 0° wird dagegen ein Chloratom durch Wasserstoff und die beiden anderen durch Jod ersetzt, und das resultirende Product ist das 2.6-Dijodpurin[4].

Trichlorpurin schmilzt bei 187—189° unter Zersetzung und löst sich in ungefähr 70 Theilen kochendem Wasser.

7-Methyltrichlorpurin, $Cl.C\overset{\|}{C}(N=C.Cl)\underset{\|}{C}.N.CH_3 \rightarrow C.Cl$ (N — C.N), wird am besten aus dem Theobromin durch Erhitzen mit Phosphor-Oxychlorid und -Pentachlorid auf 155° gewonnen[5]. Durch dieselbe Behandlung entsteht es auch aus der 3.7-Dimethylharnsäure[5] und der 7-Methylharnsäure[6], wodurch ein directer Weg für seine totale Synthese gegeben ist. Es schmilzt bei 159—161° (corr.) und löst sich in ungefähr 320 Theilen kochendem Wasser. In Folge des Mangels einer Imidogruppe besitzt es keine sauren Eigenschaften. Von den drei Chloratomen wird das in Stellung 8 befindliche am leichtesten abgelöst. Das findet nicht allein beim Erwärmen mit Mineralsäuren statt, sondern auch, im Gegensatz zum Trichlorpurin, bei der Einwirkung von Alkalien und Ammoniak[7]. So erzeugt wässriges Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur das 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin und Ammoniak in warmer alkoholischer Lösung das 7-Methyl-8-amino-2.6-dichlorpurin. Alkoholisches Alkali reagirt schon bei 0° unter Bildung von 7-Methyl-8-äthoxy-2.6-dichlorpurin. Dieses verliert bei 40° ein zweites Halogen, und es entsteht 7-Methyl-6.8-diäthoxy-2-chlorpurin. Das dritte Halogen auch durch Aethoxyl zu ersetzen, ist bisher nicht gelungen, denn bei höherer Temperatur bildet sich in Folge einer complicirteren Reaction eine Säure.

Noch leichter, als wässriges Kali, wirkt eine Lösung von Kaliumhydrosulfid[8]. Dass hierbei zwei isomere Monothioverbindungen, oder bei höherer Temperatur ein 7-Methyltrithiopurin, entstehen, ist bei der Besprechung der Thiopurine schon dargelegt.

[1]) Diese Berichte 30, 2238.
[2]) Diese Berichte 31, 431.
[3]) Diese Berichte 31, 2546.
[4]) Diese Berichte 31, 2561.
[5]) Diese Berichte 28, 2489.
[6]) Diese Berichte 32, 271.
[7]) Diese Berichte 30, 1846.
[8]) Diese Berichte 31, 441.

Während die Wirkung des Jodwasserstoffs auf dieses Trichlorid noch nicht genügend untersucht ist, gelang seine partielle Reduction recht leicht durch Kochen der wässrigen Lösung mit Zinkstaub, wobei 7-Methyl-2-chlorpurin entsteht[1]).

9-Methyltrichlorpurin, $\begin{array}{l} N=C.Cl \\ Cl.C \quad C.N \\ \| \quad \| \quad >C.Cl \\ N=C.N.CH_3 \end{array}$. Seine Entdeckung[2]) und der Einfluss, den das Studium seiner Metamorphosen auf die ganze Richtung meiner Versuche und die Betrachtungen über die Structur der Harnsäure ausgeübt hat, sind früher dargelegt worden. Es entsteht aus der 9-Methylharnsäure bezw. dem 9-Methyl-8-oxy-2-6-dichlorpurin durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 160° [3]), schmilzt bei 176° (corr.) und löst sich in ungefähr 900 Theilen siedendem Wasser. Aehnlich dem Isomeren, ist es unlöslich in Alkali und verliert sowohl beim Kochen mit Mineralsäuren, wie bei der Behandlung mit alkoholischem Kali zunächst das in Stellung 8 befindliche Halogen[4]). Etwas anders werden die Verhältnisse bei der Zersetzung durch wässriges Alkali oder durch Ammoniak. Ersteres erzeugt zwar auch noch 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin, aber daneben entsteht schon in merklicher Menge ein zweites Product, wahrscheinlich die isomere Verbindung mit Sauerstoff in der Stellung 6. Auch bei der Einwirkung des Ammoniaks entstehen zwei isomere Aminodichlorpurine, von welchen das 9-Methyl-6-amino-2-8-dichlorpurin im reinen Zustand isolirt und in 9-Methyladenin übergeführt wurde[5]). Man ist durch diese Reaction in den Stand gesetzt, die letztere Base aus der 9-Methylharnsäure nach denselben Methoden darzustellen, welche von der Harnsäure zum Adenin hinführen.

Jodwasserstoff erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur aus dem 9-Methyltrichlorpurin leichtlösliche Producte und bei 0° jodhaltige Verbindungen, deren Untersuchung noch aussteht. Leicht gelingt dagegen die partielle Reduction des Körpers durch Zinkstaub in wässriger Lösung, wobei ein 9-Methylmonochlorpurin resultirt[6]).

Dihalogenpurine sind nur zwei bekannt.

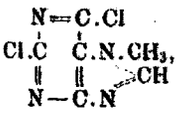
2.6-Dijodpurin, $\begin{array}{l} N=C.J \\ J.C \quad C.NH \\ \| \quad \| \quad >CH \\ N-C.N \end{array}$,

welches aus dem Trichlorpurin durch Behandlung mit Jodwasserstoff bei 0° entsteht, beim Erhitzen mit Salzsäure Xanthin liefert, wodurch

[1]) Diese Berichte 31, 2558.
[2]) Diese Berichte 17, 331.
[3]) Diese Berichte 31, 2568.
[4]) Diese Berichte 30, 1854.
[5]) Diese Berichte 32, 267.
[6]) Diese Berichte 31, 2569.

seine Structur festgestellt ist, und durch Reduction mit Zinkstaub in wässriger Lösung das freie Purin giebt[1]).

7-Methyl-2.6-dichlorpurin,



welches bei der Synthese des Heteroxanthins, Paraxanthins, 7-Methylpurins und vieler anderer, verwandter Körper als Ausgangsmaterial gedient hat. Es entsteht[2]) aus dem Theobromin durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 140° und schmilzt bei 199—200° (corr.). Bei der Einwirkung von Alkali oder Ammoniak[3]) verliert es zunächst das in Stellung 6 befindliche Chloratom. Dieses wird auch durch reducirende Agentien am leichtesten abgelöst. So entsteht durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser das 7-Methyl-2-chlorpurin und durch Behandlung mit starkem Jodwasserstoff bei 0° das entsprechende 7-Methyl-2-jodpurin[1]). Bei gewöhnlicher Temperatur giebt die Behandlung mit Jodwasserstoff neben einer kleinen Menge von Methylpurin als Hauptproduct leicht lösliche Stoffe, welche äusserlich der Hydurinphosphorsäure ähnlich sind.

Für die Gewinnung von Monohalogenpurinen ist bis jetzt nur die Reduction der Tri- und Dihalogenproducte benutzt worden. So entsteht das

7-Methyl-2-chlorpurin aus dem entsprechenden Trichlorid oder Dichlorid durch Kochen mit Zinkstaub in wässriger Lösung. Analog wurde das 7-Methyl-2-jodpurin durch gemässigte Behandlung des 7-Methyl-2.6-dichlorpurins mit Jodwasserstoff erhalten. Ein

9-Methylchlorpurin[4]), welches wahrscheinlich das Halogen auch in Stellung 2 enthält, entsteht in gleicher Art aus dem 9-Methyltrichlorpurin durch die Einwirkung von Zinkstaub und verwandelt sich bei der Behandlung mit kaltem Jodwasserstoff in das entsprechende Jodderivat. Die zuletzt genannten, beiden Jodkörper liefern bei der Reduction mit Zinkstaub und Wasser die beiden isomeren Methylpurine.

Nicht minder wichtig für den Ausbau der Puringruppe sind die

Oxyhalogenpurine

gewesen. Von den drei, theoretisch möglichen Oxydichlorpurinen kennen wir zwei:

[1]) Diese Berichte 31, 2550.
[2]) Diese Berichte 30, 2400.
[3]) Diese Berichte 31, 116.
[4]) Diese Berichte 31, 2569.

8-Oxy-2.6-dichlorpurin[1]), $Cl.C(=N-C.NH)=C.NH>CO$.

entsteht aus harnsaurem Kalium und Phosphoroxychlorid bei 160—170° und liefert bei weiterer Behandlung mit demselben Agens das Trichlorpurin, aus welchem es umgekehrt durch Kochen mit Mineralsäuren zurückgebildet wird. Bei der Methylirung liefert es zunächst die 7-Methyl-, dann die 7.9-Dimethyl-Verbindung. Da die Structur der letzteren durch die Beziehungen zur 7.9-Dimethylharnsäure festgestellt ist, so ergiebt sich hieraus das Gleiche für die methylfreie Verbindung. Durch Jodwasserstoff wird das 8-Oxy-2.6-dichlorpurin zu Oxypurin reducirt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° tauscht es zunächst das in Stellung 6 befindliche Chloratom gegen die Aminogruppe aus, und bei der gleichen Behandlung mit wässrigem Ammoniak wird auch das andere Chloratom durch Amid ersetzt. Durch längeres Erhitzen mit starker Salzsäure auf 120° endlich wird es in Harnsäure übergeführt.

7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin, $Cl.C(=N-C.NH)=C.N.CH_3>CO$,

entsteht als erstes Product der Methylirung aus dem Vorhergehenden. Leichter wird es aus dem 7-Methyltrichlorpurin durch Erhitzen mit Salzsäure dargestellt[2]). Es entsteht daraus auch durch Behandlung mit Alkali[3]). Seine Verwandlungen sind denjenigen des 8-Oxy-2.6-dichlorpurins in jeder Beziehung ähnlich. Dasselbe gilt von dem isomeren

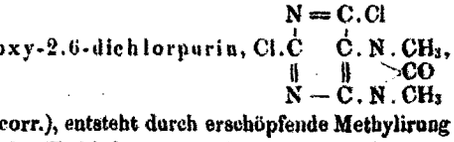
9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin[4]), $Cl.C(=N-C.N.CH_3)=C.NH>CO$.

Es entsteht aus der 9-Methylharnsäure durch Erhitzen mit Phosphor-Oxychlorid und -Pentachlorid. Für seine Darstellung verwendet man aber am bequemsten die rohe Methylharnsäure, wie sie entweder auf trocknem Wege aus harnsaurem Blei oder auf nassem Wege aus harnsaurem Alkali durch Behandlung mit $1^1/_2$ — 2 Molekülen Jodmethyl entsteht. Dieselbe enthält neben 3-Methyl- auch 9-Methyl- und 3.9-Dimethyl-Harnsäure, von welchen die beiden letzten durch den Chlorphosphor in das 9-Methyloxydichlorpurin verwandelt werden. Letzteres schmilzt bei 280—281° (corr.).

[1]) E. Fischer und L. Ach, diese Berichte 30, 2208 und 30, 2220.
[2]) Diese Berichte 28, 2490. [3]) Ebenda 30, 1847. [4]) Ebenda 17, 330.

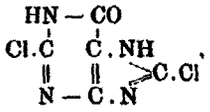
An dieser Verbindung, welche das älteste Glied der Gruppe ist, wurden die grundlegenden Beobachtungen über die Bildung und die Verwandlungen der Halogenpurine gemacht. Ich erwähne hier nur die Beständigkeit gegen Salpetersäure und Chlor, die leichte Reduction durch Jodwasserstoff, den Austausch des Halogens gegen Hydroxyl durch längeres Erhitzen mit starker Salzsäure oder gegen Aethoxyl durch Behandlung mit alkoholischem Kali, sowie endlich die Methylirung.

7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin,



vom Schmp. 187—188° (corr.), entsteht durch erschöpfende Methylirung aus den drei vorhergehenden Verbindungen, am bequemsten auf nassem Wege[1]). Seine Structur folgt aus den Beziehungen zur 7.9-Dimethylharnsäure. Es ist keine Säure mehr, reagirt aber in Folge seiner Neutralität besonders leicht mit Alkalien, wobei es Halogen verliert und theilweise in 7.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin übergeht.

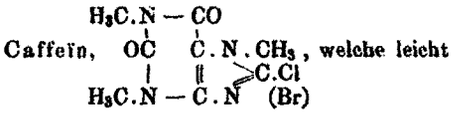
6-Oxy-2.8-dichlorpurin oder Dichlorhypoxanthin[2]),



entsteht aus dem Trichlorpurin durch Erwärmen mit Alkali auf 100° und hat für die Synthese des Hypoxanthins und des Guanins gedient. Das erstere entsteht daraus durch Reduction mit Jodwasserstoff, das zweite durch Behandlung mit Ammoniak und Reduction des hierbei zuerst gebildeten Aminooxychlorkörpers. Endlich liefert es bei der Methylirung auf nassem Wege ein Dimethylproduct, welches allerdings ein Gemisch ist, aber, wie durch die Reduction bewiesen werden konnte, in reichlicher Menge das 1.7-Dimethylderivat enthält.

Von den Dioxychlorpurinen, welche als Methylderivate ebenfalls in den drei, theoretisch möglichen Isomeren bekannt sind, erwähne ich hier nur die Derivate der Xanthine. Die ältesten darunter sind:

Chlor- und Brom-Caffeïn,



welche leicht durch Behandlung der Base mit dem Halogen, am besten bei Ausschluss von Wasser, entstehen[3]). Aehnliche Bromderivate lassen

[1]) Diese Berichte 17, 333; 28, 2490; 30, 2211.
[2]) Diese Berichte 30, 2227. [3]) Ann. d. Chem. 215, 261 und 221, 336.

sich auch aus den übrigen Xanthinen, z. B. dem Theobromin[1]), Theophyllin[2]), und endlich aus dem Xanthin[3]) selbst herstellen, während die Gewinnung der Chlorproducte durch dasselbe Verfahren hier Schwierigkeiten macht. Die methylirten Chlorxanthine lassen sich indessen verhältnissmässig leicht aus den Methylharnsäuren durch Chlorphosphor gewinnen, wofür ich nicht weniger als fünf Beispiele anführen kann: 3-Methylchlorxanthin, Chlortheobromin, Chlortheophyllin, Chlorparaxanthin und Chlorcaffeïn. Erfolglos blieb bisher dieses Verfahren bei der 1-Methylharnsäure, wo das entsprechende Chlorxanthin noch fehlt, und bei der Harnsäure selbst. Aber das Chlorxanthin[4]) oder 2.6-Dioxy-8-chlorpurin liess sich auf dem Umwege über das Trichlorpurin gewinnen. Letzteres verwandelt sich, wie schon erwähnt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in 2.6-Diäthoxy-8-chlorpurin, und dieses geht beim Erwärmen mit Salzsäure unter Verlust der beiden Aethylgruppen in Chlorxanthin über.

Alle Halogenxanthine werden durch Jodwasserstoff leicht und glatt reducirt. Verhältnissmässig beständig sind sie aber gegen Salzsäure; so vertragen z. B. Chlorcaffeïn[5]) und Bromxanthin Erhitzen mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 auf 130°, während unter denselben Bedingungen andere gechlorte Purine in der Regel das Halogen gegen Sauerstoff austauschen. Diese Beständigkeit ist um so auffallender, als in den Trichlorpurinen gerade das in der Stellung 8 befindliche Halogen am leichtesten beim Erwärmen mit Salzsäure abgespalten wird.

In dem Verhalten gegen Alkalien zeigen die Halogenxanthine erhebliche Unterschiede. Während das Bromxanthin selbst gegen heisses, concentrirtes Alkali sehr beständig ist, wird Bromtheobromin dadurch verhältnissmässig leicht in 3.7-Dimethylharnsäure verwandelt[6]). Noch viel empfindlicher sind Chlor-[7]) und Brom-Caffeïn. Aber sie werden durch wässriges Alkali grösstentheils durch hydrolytische Aufspaltung des Purinkerns in neue, bisher nicht untersuchte Producte verwandelt[8]), dagegen geben sie mit alkoholischem Alkali recht glatt Alkyloxycaffeïn.

Ausser den zuvor angeführten Halogenkörpern habe ich noch eine grössere Anzahl von complicirteren halogenhaltigen Amino-, Alkyloxy- und Oxy-Purinen dargestellt, deren Aufzählung hier um so überflüssiger ist, als sie entweder im Vorhergehenden in Form von Zwischenproducten angeführt wurden oder doch vollzählig in der späteren tabellarischen Zusammenstellung zu finden sind.

[1]) Ann. d. Chem. 215, 305.
[2]) Diese Berichte 28, 3141.
[3]) Ann. d. Chem. 221, 343.
[4]) Diese Berichte 30, 2236.
[5]) Diese Berichte 30, 3011.
[6]) Diese Berichte 28, 2480.
[7]) Diese Berichte 28, 2485.
[8]) Diese Berichte 31, 3272.

Purine[1]).

Die Auffindung des Purins und seiner Methylderivate hat bei weitem die meisten Schwierigkeiten gemacht und ist dem entsprechend auch erst zuletzt gelungen. Während die halogenhaltigen Oxy- und Amino-Purine durch Jodwasserstoff entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen bis 100° in der Regel fast quantitativ das Halogen gegen Wasserstoff austauschen, ist die Wirkung desselben Agens bei den Trichlorpurinen wesentlich anders. Bei gewöhnlicher Temperatur wird hier zwar auch das Chlor völlig entfernt, aber gleichzeitig auch der Purinkern zerstört. Aus dem Trichlorpurin entsteht dabei die Hydurinphosphorsäure, und analoge Producte bilden sich aus den beiden Methyltrichlorpurinen. Selbst bei dem 7-Methyldichlorpurin ist diese Spaltung noch der überwiegende Vorgang, und nur in kleiner Menge resultirt gleichzeitig Methylpurin.

Anders verläuft der Process bei 0°. Die Reduction findet dann allerdings nur partiell statt, aber das übrige Chlor wird durch Jod ersetzt, und diese Jodverbindungen lassen sich durch Zinkstaub und Wasser völlig zu den freien Purinen reduciren.

Das Purin selbst wurde so aus dem 2,6-Dijodpurin erhalten. Es schmilzt bei 216—217° (corr.) und ist ausgezeichnet durch die grosse Löslichkeit in Wasser und die Beständigkeit gegen oxydirende Agentien. Es ist gleichzeitig Säure und starke Base. Bemerkenswerth ist die Unlöslichkeit seines Zinksalzes.

Die beiden Methylderivate entstehen auf analoge Weise aus den Monojodverbindungen. Von dem Purin unterscheiden sie sich durch die Indifferenz gegen Basen. Das 7-Methylpurin schmilzt bei 184° (corr.) und das isomere 9-Methylpurin bei 162—163° (corr.).

Bei der weiten Verbreitung, welche die Oxy- und Amino-Purine sowie ihre Methylderivate in der Natur haben, halte ich es nicht für unmöglich, dass auch das Purin und die Methylpurine im thierischen oder pflanzlichen Organismus entstehen. Dass sie bisher der Aufmerksamkeit der physiologischen Chemiker entgangen sind, würde mich bei ihrer grossen Löslichkeit und der dadurch bedingten schwierigen Isolirung nicht Wunder nehmen.

Spaltungen der Purinkörper.

Im Gegensatz zu vielen anderen, cyclischen Systemen lässt sich der Purinkern leicht und in der mannigfachsten Weise aufspalten, wofür allein die Harnsäure Beispiele genug bietet. Von diesen Verwandlungen habe ich besonders drei in vielen Fällen geprüft und zu Constitutionsbeweisen verwerthet; es ist die Bildung des Alloxans mit der darauf basirten Murexidprobe, die Umwandlung in Glycocoll

[1]) Diese Berichte 31, 2550.

durch Erhitzen mit Säuren und endlich die Bildung von Guanidin aus gewissen Aminopurinen.

Die Verwandlung in Alloxan bezw. Methylalloxan beim Erwärmen mit Salpetersäure erfolgt nur bei den Harnsäuren, den Aminodioxypurinen und einigen Halogenxanthinen. In einzelnen Fällen, wie bei der 7.9-Dimethyl-, ferner bei der Tetramethyl-Harnsäure und endlich bei dem 8-Aminodioxypurin ist, aber die Menge des gebildeten Alloxans so gering, dass die Murexidprobe nur schwach ausfällt.

Wird an Stelle der Salpetersäure Chlorwasser oder Salzsäure und chlorsaures Kalium angewendet, so geben auch alle Xanthine meist recht stark die Murexidprobe. Dass dabei derselbe Zerfall in Alloxan und Harnstoff stattfindet, habe ich an dem Xanthin selbst bewiesen. Dass die Halogenxanthine, ferner das Thioxanthin (2.6-Dioxy-8-thiopurin) sich ebenso verhalten, ist leicht begreiflich. Auch bei den Aminomonoxypurinen, welche die beiden Substituenten an Stelle 2 und 6 enthalten, fällt die Murexidpr be positiv aus, aber meist ziemlich schwach. Dies gilt insbesondere für diejenigen Verbindungen, welche eine Guanidingruppe enthalten. Endlich habe ich die Probe auch schwach beobachtet bei dem Trithiopurin. Dagegen blieb sie negativ bei den 2.8- und 6.8-Dioxypurinen, bei allen Monoxypurinen, bei den Oxydichlorpurinen und bei allen sonstigen Purinderivaten, welche im Alloxankern eine CH-Gruppe enthalten.

Die Bildung von Glycocoll durch Spaltung mit starker Salzsäure bei Temperaturen zwischen 170 und 200° ist zuerst von Strecker bei der Harnsäure beobachtet worden. Die gleiche Zersetzung fand E. Schmidt[1]) bei den Xanthinen, nachdem aber schon Strecker und Rosengarten die Bildung von Sarkosin aus dem Caffeïn bezw. Caffeïdin festgestellt hatten. Dass auch Adenin und die Hypoxanthine dieselbe Spaltung erfahren, zeigten die Versuche von Krüger[2]). Ich habe die Reaction wiederholt benutzt, um festzustellen, ob Methyl in der Stellung 7 sich befindet; denn in allen diesen Fällen resultirt bei der Spaltung Sarkosin. Ob bei dem Purin selbst und bei seinen Methylderivaten die gleiche Zerlegung eintritt, bleibt noch zu prüfen.

Recht wichtige Dienste bei der Lösung von Structurfragen hat auch die Guanidinbildung bei der Spaltung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium geleistet. Die Reaction wurde von Strecker beim Guanin aufgefunden. Sie trifft auch bei seinen Methylderivaten[3]), ferner bei dem 2-Aminodioxypurin[4]) und bei dem 7-Methyl-2-amino-8-oxypurin[5]) zu. Dagegen wurde sie nicht beobachtet bei einem

[1]) Ann. d. Chem. 217, 270.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, 167 und 18, 453.

[3]) Diese Berichte 30, 2413. [4]) Diese Berichte 30, 571.

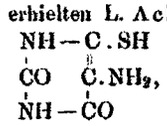
[5]) Nach Versuchen des Hrn. Jessel, welche später publicirt werden.

8-Aminodioxypurin (7-Methyl-8-amino-2.6-dioxypurin[1]), obschon hier auch die Möglichkeit zur Abspaltung von Methylguanidin gegeben wäre. Die Erkennung des Guanidins und seines Methylderivats ist durch die charakteristischen Eigenschaften der Pikrate so erleichtert, dass die Probe mit recht kleinen Mengen ausgeführt werden kann. Neben Guanidin entsteht in allen Fällen etwas Alloxan, wovon man sich durch die Murexidprobe leicht überzeugen kann. Bei den sauerstofffreien 2-Aminopurinen gelingt die Guanidinspaltung nicht, wie ich nachträglich festgestellt habe.

Die Verwandlungen der Harnsäure in Allantoïn, Uroxansäure und Oxonsäure habe ich nicht untersucht, weil sie ausserhalb des Rahmens meiner Arbeit lagen.

Wie wenig übrigens durch die älteren Beobachtungen dieses Kapitel erschöpft ist, zeigen folgende, von meinen Mitarbeitern und mir beobachteten neuen Spaltungen der Purinkörper.

1. Durch Zersetzung der Harnsäure mit wässrigem Schwefelammonium bei 155—160° erhielten L. Ach und ich das Thiouramil[2]):

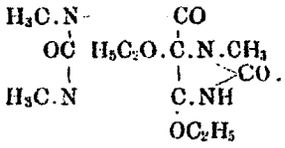


$$\begin{array}{l} NH-C.SH \\ | \quad\;\; \| \\ CO \quad C.NH_2, \\ | \quad\;\; | \\ NH-CO \end{array}$$

welches mit Essigsäureanhydrid eine Aethenylverbindung und mit Kaliumcyanat die β-Thiopseudoharnsäure liefert. Diese eigenthümliche Spaltung, welche wir auch bei der 1.3-Dimethylharnsäure wiederfanden, wurde gleichzeitig mit uns von Weidel und Niemilowicz[3]) beobachtet.

2. Wie zuvor erwähnt, giebt die 7.9-Dimethylharnsäure nur sehr schwach die Murexidreaction, weil sie sowohl durch Salpetersäure wie durch Chlorwasser hauptsächlich in die sogenannte Oxy-7.9-Dimethylharnsäure, $C_7H_{10}N_4O_5$, verwandelt wird[4]). Letztere ist eine Verbindung der Mesoxalsäure mit Harnstoff und Dimethylharnstoff, deren Structur noch aufzuklären bleibt.

3. Die 1.3.7-Trimethylharnsäure (Hydroxycaffeïn) addirt bei der Behandlung mit Brom und Alkohol 2 Aethoxygruppen und liefert das Diäthoxyhydroxycaffeïn:



$$\begin{array}{lll} H_3C.N- & & CO \\ \quad | & & | \\ \quad OC & H_5C_2O. & C.N.CH_3 \\ \quad | & & | \quad\;\; >CO. \\ H_3C.N & & C.NH \\ & & | \\ & & OC_2H_5 \end{array}$$

[1]) Diese Berichte 30, 1858. Der Versuch wurde von mir nachträglich ausgeführt.

[2]) Ann. Chem. 288, 157.

[3]) Monatshefte f. Chem. 1895, 721.

[4]) Diese Berichte 17, 1780.

Beim Erhitzen mit starker Salzsäure verliert letzteres die beiden Aethyle und erfährt eine complexe Spaltung, als deren Producte Apo- und Hypo-Caffeïn isolirt wurden. Der weitere Abbau dieser Verbindungen führte dann einerseits zur Caffursäure, Hydrocaffursäure und Methylhydantoïncarbonsäure, andererseits zum Caffolin und dessen Spaltungsproducten. Ich habe früher die Structur aller dieser Körper discutirt[1]), muss aber gestehen, dass nach meinen jetzigen Erfahrungen die dort aufgestellten Formeln zweifelhaft sind, und dass die Thatsachen noch nicht ausreichen, um bessere an ihre Stelle zu setzen. Dass auch die Schlüsse, zu welchen mich der analoge Abbau des Theobromins bezüglich der Stellung der beiden Methyle und bezüglich der Structur der Xanthine im Allgemeinen führte, nicht stichhaltig geblieben sind, wurde früher schon erwähnt.

4. Bei der Darstellung des Diäthoxyhydroxycaffeïns aus Hydroxycaffeïn, Brom und Alkohol erhielt ich als Nebenproduct das sogenannte Allocaffeïn[2]), $C_8H_9N_3O_5$, welches nach der Gleichung:

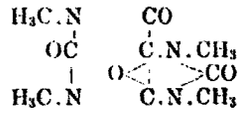
$$C_8H_{10}N_4O_3 + O + H_2O = C_8H_9N_3O_5 + NH_3$$

entsteht. Dieselbe Verbindung bildet sich als Hauptproduct beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung der Tetramethylharnsäure[3]):

$$C_9H_{12}N_4O_3 + O + H_2O = C_8H_9N_3O_5 + CH_3 . NH_2.$$

Nach den Beobachtungen von Torrey[4]) zerfällt sie beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Allocaffursäure, und diese ist eine Verbindung der Mesoxalsäure mit Methylamin und Dimethylharnstoff. Aber auch hier sind die Thatsachen für die Aufstellung einer Structurformel nicht ausreichend.

5. Wird die Tetramethylharnsäure in Chloroformlösung mit Chlor behandelt und der Verdampfungsrückstand mit Alkohol ausgelaugt, so gewinnt man in verhältnissmässig geringer Menge die Oxytetramethylharnsäure[5]), $C_9H_{12}N_4O_4$, welche sich mithin von der Tetramethylharnsäure nur durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom unterscheidet und für welche mir die Structurformel:



am besten zu passen scheint.

6. Die Tetramethylharnsäure wird ähnlich dem Caffeïn von verdünntem Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig zersetzt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 215, 313.
[2]) Ann. d. Chem. 215, 275.
[3]) Diese Berichte 30, 3011.
[4]) Diese Berichte 31, 2159.
[5]) Diese Berichte 30, 3012.

Neben Kohlensäure entsteht dabei eine Verbindung $C_8H_{14}N_4O_2$, welche ich als Analogon des Caffeïdins betrachtet und Tetramethylureïdin genannt habe[1]).

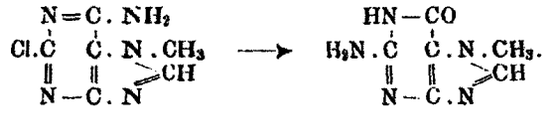
7. Wird das Theobromin in Chloroform suspendirt und mit trocknem Chlor behandelt, so entsteht eine leicht zersetzliche, chlorreiche Substanz, welche durch Wasser in die Theobromursäure, $C_7H_8N_4O_5$, übergeht[2]). Letztere hat drei Sauerstoffatome mehr als das Theobromin und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Methylharnstoff und Methylparabansäure. Als weitere Abbauproducte derselben erwähne ich noch die Thëursäure, den Carbonyldimethylharnstoff, das Methylbiuret und die Methylcyanursäure, welche sämmtlich bis dahin unbekannt waren.

8. Bei der Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium wird das Theobromin, wie ich früher gezeigt habe, der Hauptmenge nach in Methylalloxan und Methylharnstoff zerlegt[3]). Als Nebenproduct entsteht hierbei aber, wie H. Clemm gefunden hat[4]), die Oxy-3.7-dimethylharnsäure, welche isomer mit der oben erwähnten Oxy-7.9-dimethylharnsäure ist und wahrscheinlich auch eine ähnliche Structur hat.

9. Wird das Trichlorpurin mit rauchendem Jodwasserstoff und Jodphosphonium bei gewöhnlicher Temperatur reducirt, so entsteht als Hauptproduct das Jodhydrat der Hydurinphosphorsäure[5]), $C_5H_9N_4PO_3, HJ + H_2O$, welche ich als ein den Amidophosphorsäuren vergleichbares Derivat des bisher nicht isolirten Hydurins, $C_5H_8N_4$, betrachte. Der Purinkern wird hier mithin unter Abspaltung von einem Kohlenstoff, vermuthlich des Gliedes 8, gesprengt.

10. Das 7-Methyl-2-chlorpurin wird durch Alkali zum grösseren Theil in die entsprechende Oxyverbindung verwandelt, aber gleichzeitig entsteht ein Körper $C_5H_7N_4Cl$, sodass auch hier die Ablösung von einem Kohlenstoff aus dem Purinkern stattgefunden haben muss[6]).

11. Eine recht merkwürdige Veränderung im Purinkern findet statt bei der Einwirkung von Alkali auf das 7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin. Unter gleichzeitiger Abspaltung des Halogens verwandelt es sich nicht in das zu erwartende 7-Methyl-6-amino-2-oxypurin, sondern in das isomere 7-Methylguanin.



[1]) Diese Berichte 30, 3013.
[2]) E. Fischer und F. Frank, diese Berichte 30, 2604.
[3]) Ann. d. Chem. 215, 304.
[4]) Diese Berichte 31, 1450.
[5]) Diese Berichte 31, 2546.
[6]) Diese Berichte 31, 2558.

Diese scheinbare intramolekulare Umlagerung ist so zu erklären, dass das ursprünglich als Seitengruppe vorhandene NH_2 als Glied in den Alloxankern eintritt und dafür die in Stellung 1 befindliche N-Gruppe zur Seitengruppe wird. Den Beweis für diese Auffassung liefert das gleiche Verhalten des 7-Methyl-6-methylamino-2-chlorpurins, woraus unter denselben Bedingungen Dimethylguanin entsteht[1]).

12. Das 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin giebt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 160° eine Verbindung $C_{10}H_7Cl_3N_6O$ von unbekannter Structur. Hierbei muss ein Theil des Ausgangsmaterials eine complicirte Spaltung erfahren[2]).

13. Die meisten Purinkörper werden beim andauernden Erhitzen mit wässrigem Alkali auf 100° unter Bildung von Ammoniak bezw. Methylamin zersetzt[3]). Der Vorgang entspricht, wie man aus der Spaltung des Caffeïns und Theobromins durch Barytwasser schliessen darf, wahrscheinlich der totalen Zersetzung durch starke Mineralsäuren bei höherer Temperatur.

Einfluss der Structur auf die physikalischen Eigenschaften und die Metamorphosen der Purinkörper.

In den Aenderungen, welche Löslichkeit, Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit des Purins durch den Eintritt substituirender Gruppen erfahren, zeigen sich einige Regelmässigkeiten, deren Kenntniss bei der Bearbeitung der Gruppe manchen Vortheil gewährt. Durch den Eintritt von Sauerstoff und Amid wird im Allgemeinen die Löslichkeit in Wasser verringert, wie folgende Zusammenstellung einiger Grundformen zeigt:

6-Oxypurin, (Hypoxanthin)	löslich in	69.5	Theilen	siedendem	Wasser,
8-Oxypurin,	»	ca. 12	»	»	»
2-6-Dioxypurin, (Xanthin)	»	1400	»	»	»
			(ältere Angabe)		
6-8-Dioxypurin,	»	» 270	Theilen	siedendem	»
Trioxypurin, (Harnsäure)	»	1850	»		»
			(ältere Angabe)		
6-Aminopurin, (Adenin)	ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser,				
6-Amino-2-oxypurin, 2-Amino-6-oxypurin, (Guanin) 2-Amino-6-8-oxypurin,	äusserst schwer löslich.				
2.6-Diamino-8-oxypurin	in ca. 350 Theilen siedendem Wasser löslich[4]).				

[1]) Diese Berichte 31, 542. [2]) Ebenda 32, 271. [3]) Ebenda 31, 3266.

[4]) Die genaue Bestimmung der Löslichkeit in heissem Wasser ist bei vielen Purinkörpern mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, weil die Werthe mit der Dauer des Kochens sich ändern. Ich habe mich deshalb meist mit ungefähren Bestimmungen begnügt, welche für das praktische Bedürfniss ausreichen, aber um mehr als 10 pCt. vom wahren Werth abweichen können.

Ebenso wird die Schmelzbarkeit verringert. Während das Purin bei 216°, das 8-Oxypurin gegen 317° und das 6-Aminopurin (Adenin) gegen 360—365° unter Zersetzung schmilzt, sind alle anderen, zuvor genannten Substanzen nicht schmelzbar, sondern zersetzen sich bei höherer Temperatur.

Aehnlich dem Sauerstoff wirkt der Schwefel; denn die Thiopurine sind ebenfalls durchgehends schwer löslich und entweder hoch schmelzend oder unschmelzbar.

Recht gross ist ferner der Einfluss der Methyle, welche in der Regel die Löslichkeit in Wasser beträchtlich erhöhen und den Schmelzpunkt erniedrigen. Der ausserordentliche Unterschied in der Löslichkeit zwischen Xanthin, Theobromin und Caffeïn ist längst bekannt. Krüger hat darauf aufmerksam gemacht[1]), dass beim Hypoxanthin wie auch beim Adenin mit dem Eintritt von ein bezw. zwei Methylen die Löslichkeit in Wasser wächst, und diese Beobachtung trifft für die meisten Reihen der Puringruppe zu. Ich erinnere an den Unterschied von Harnsäure, Hydroxycaffeïn und Tetramethylharnsäure oder von Guanin und Dimethylguanin. Aber es giebt auch eine Ausnahme, denn das Trichlorpurin ist in Wasser erheblich leichter löslich (in der Hitze circa 70 Theile), als die beiden Methyltrichlorpurine, von welchen die 7-Methylverbindung ungefähr 320 und das 9-Methylproduct ungefähr 900 Theile verlangt. Bei dem Purin und seinen Methylderivaten ist die Löslichkeit selbst in kaltem Wasser so gross, dass ich sie aus Mangel an Material nicht bestimmen konnte.

Ferner wird durch Methyl die Flüchtigkeit (Sublimirbarkeit) erhöht und der Schmelzpunkt erniedrigt. Endlich krystallisiren die Methylderivate meistens besser, als die nicht methylirten Verbindungen, weshalb sie manchmal für die Charakterisirung der Grundformen zu empfehlen sind.

Dass auch die chemischen Metamorphosen der Purinkörper in hohem Grade von der Zusammensetzung und der Structur abhängig sind, ist eigentlich selbstverständlich. Trotzdem will ich hier nochmals ganz kurz auf die wichtigsten Beobachtungen hinweisen.

1. Die Oxydirbarkeit durch Salpetersäure oder Chlor und Wasser wächst mit dem Gehalt an Sauerstoff oder Aminogruppen. Speciell gelingt die Bildung von Alloxan, wie früher ausführlicher dargelegt wurde, nur dann, wenn in den Stellungen 2 und 6 Sauerstoff bezw. Amid steht. Auch der Eintritt von Methyl kann die Alloxanbildung stark beeinflussen, wie besonders das Beispiel der 7.9-Dimethyl- und der Tetramethyl-Harnsäure zeigt. Die Oxydirbarkeit der Harnsäure durch ammoniakalische Silberlösung wird ebenfalls durch die Anwesenheit

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 439.

von Methyl verändert und am meisten verringert, wenn Methyl in der Stellung 7 sich befindet.

2. Die Verwandlung der Pseudoharnsäure in Harnsäure erfolgt bei den Methylderivaten leichter und wird besonders durch den Eintritt von Methyl in die Stellung 7 befördert. Denn bei der 7-Methyl- und der 1.3.7-Trimethyl-Pseudoharnsäure findet die Wasserabspaltung schon beim blossen Erhitzen der wässrigen Lösung ziemlich rasch statt.

3. Dass die Wirkung von Phosphor-Oxychlorid und -Pentachlorid auf Harnsäuren durch die Anwesenheit von Methyl stark verändert wird, ist früher ausführlich dargelegt worden.

4. Endlich wird die Aufspaltung des Purinkernes durch Alkalien, welche zuerst bei dem Caffeïn beobachtet wurde und dort zunächst zur Bildung von Caffeïdincarbonsäure und Caffeïdin führt, in hohem Grade durch den Gehalt an Methyl beeinflusst. Sie findet bei weitem am leichtesten statt bei denjenigen Purinderivaten, in welchen sämmtlicher saurer Wasserstoff durch Alkyl ersetzt ist. Ferner befördert der neutrale Charakter der Verbindung die Ablösung des Halogens durch wässriges oder alkoholisches Alkali[1]).

Physiologische und pharmakologische Bedeutung der chemischen Beobachtungen.

Von den zuvor geschilderten Resultaten der Synthese ist zunächst der experimentelle Beweis, dass Harnsäure und die Xanthinkörper Abkömmlinge der gleichen Grundform sind, für die Biologie von Wichtigkeit. Denn die moderne Lehre von der Bildung der Harnsäure aus den Nucleïnen bezw. den darin enthaltenen Purinkörpern erhält dadurch eine neue Stütze. Ferner sind einige der bisher so kostspieligen Purinbasen, wie Heteroxanthin, Adenin, Hypoxanthin, Paraxanthin und Theophyllin durch die künstliche Bereitung leichter zugänglich geworden. Endlich hat die synthetische Erschliessung der Gruppe eine ganze Schaar von neuen Verbindungen zu Tage gefördert, deren biologische Prüfung weiteren Aufschluss über die Metamorphosen der natürlichen Purine im Organismus bringen kann.

Die Hoffnung, dass die physiologischen Chemiker nicht zögern würden, von diesen neuen Hülfsmitteln Nutzen zu ziehen, hat sich zu meiner Freude rascher erfüllt, als ich es erwartete. Die neuen, schönen »Untersuchungen zur Physiologie und Pathologie der Harnsäure bei Säugethieren« von O. Minkowski[2]) sowie die bemerkenswerthe Beobachtung von Krüger und Salomon[3]) über die Identität

[1]) Diese Berichte 31, 3266.

[2]) Archiv f. experiment. Pathologie u. Pharmakologie 41.

[3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 389.

des sog. Epiguanins mit dem zuerst synthetisch dargestellten 7-Methylguanin geben den Beweis dafür und werden voraussichtlich nicht ohne Nachfolger sein.

Da ferner einige Glieder der Gruppe, das Caffeïn und Theobromin, geschätzte Heil- und Genuss-Mittel sind, so darf man von den synthetischen Resultaten auch eine Bereicherung der Pharmakologie erwarten, und ich kann mit grosser Befriedigung schon jetzt mittheilen, dass Hr. O. Schmiedeberg in Strassburg es für der Mühe werth erachtet hat, seine Zeit der diesbezüglichen Untersuchung der neuen Präparate zu widmen. Wenn es endlich den eifrigen Bemühungen der Firma C. F. Boehringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim gelingen sollte, die Synthese des Caffeïns und Theobromins bis zur technischen Verwerthung auszubilden, so würden auch der organischen Chemie eine grössere Anzahl von billigen Purinkörpern als Rohmaterial für weitere synthetische Versuche zur Verfügung stehen.

Zum Schlusse gebe ich eine **tabellarische Uebersicht** über die Purinkörper, welche alle von mir und meinen Mitarbeitern dargestellten Verbindungen und ausserdem die natürlich vorkommenden Glieder dieser Gruppe enthält. Zur Unterscheidung sind die letzteren nebst einigen von anderen Autoren dargestellten Substanzen durch ein * markirt. Ausserdem ist bei allen Verbindungen, welche nicht in der früheren Besprechung aufgeführt sind, die Literatur angegeben, wobei der Kürze halber Liebig's Annalen mit A. und diese Berichte mit B. bezeichnet sind. Die Tabelle enthält nicht die von mir aufgefundenen, neuen Spaltungsproducte der Purine, da ihre Zahl viel geringer ist und man sich über sie aus den früheren Darlegungen leicht unterrichten kann.

Purine.	
Purin	9-Methylpurin
7-Methylpurin	
Monohalogenpurine.	
7-Methyl-2-chlorpurin	9-Methyl-2-chlorpurin
7-Methyl-2-jodpurin	9-Methyl-2-jodpurin
Dihalogenpurine.	
2.6-Dijodpurin	7-Methyl-2.6-dichlorpurin
Trihalogenpurine.	
2.6.8-Trichlorpurin	9-Methyl-2.6.8-trichlorpurin
7-Methyl-2.6.8-trichlorpurin	

Monoxypurine.

*6-Oxypurin (Hypoxanthin)
8-Oxypurin
7-Methyl-2-oxypurin
7-Methyl-6-oxypurin
7-Methyl-8-oxypurin
9-Methyl-6-oxypurin
9-Methyl-8-oxypurin
*1.7-Dimethyl-6-oxypurin
7.9-Dimethyl-8-oxypurin

Dioxypurine.

*2.6-Dioxypurin (Xanthin)
6.8-Dioxypurin
*7-Methyl-2.6-dioxypurin (Heteroxanthin)
*1-Methyl-2.6-dioxypurin
3-Methyl-2.6-dioxypurin
7-Methyl-6.8-dioxypurin
9-Methyl-6.8-dioxypurin
*1.3-Dimethyl-2.6-dioxypurin (Theophyllin)
*1.7-Dimethyl-2.6-dioxypurin (Paraxanthin)
*3.7-Dimethyl-2.6-dioxypurin (Theobromin)
3.7-Dimethyl-2.8-dioxypurin
7.9-Dimethyl-6.8-dioxypurin
1.9-Dimethyl-6.8-dioxypurin
*1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxypurin (Caffeïn)
1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurin
3.7.9-Trimethyl-2.8-dioxypurin

Trioxypurine.

*Harnsäure
1-Methylharnsäure
*3-Methylharnsäure
7-Methylharnsäure
9-Methylharnsäure
*8-Methylharnsäure
1.3-Dimethylharnsäure
1.7-Dimethylharnsäure
3.7-Dimethylharnsäure
1.9-Dimethylharnsäure
*3.9-Dimethylharnsäure
7.9-Dimethylharnsäure
1.3.7-Trimethylharnsäure (Hydroxycaffeïn)
1.3.9-Trimethylharnsäure
3.7.9-Trimethylharnsäure
1.7.9-Trimethylharnsäure
1.3.7.9-Tetramethylharnsäure
1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxy-8-methoxypurin (Methoxycaffeïn)
1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxy-8-äthoxypurin (A. 215, 266)
7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-diäthoxypurin (B. 17, 336)

Monoaminopurine.

*6-Aminopurin (Adenin)
7-Methyl-2-aminopurin
7-Methyl-6-aminopurin
7-Methyl-8-aminopurin
*9-Methyl-6-aminopurin

Diaminopurine.

7-Methyl-2.6-diaminopurin.

Oxyhalogenpurine.

7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin (B. 30, 2406)
1.7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurin (B. 30, 2407)
8-Oxy-2.6-dichlorpurin
6-Oxy-2.8-dichlorpurin
7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin
9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin

7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin
1.7-Dimethyl-6-oxy-2.8-dichlorpurin (Dimethyldichlorhypoxanthin, B. 30, 2230)
2.6-Dioxy-8-chlorpurin (Chlorxanthin, B. 30, 2236)
2.6-Dioxy-8-brompurin (Bromxanthin, A. 221, 343)
3-Methyl-2.6-dioxy-8-chlorpurin (B. 31, 1982)
9-Methyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin (B. 32, 251)
1.3-Dimethyl-2.6-dioxy-8-chlorpurin (Chlortheophyllin, B. 28, 3138)
1.3-Dimethyl-2.6-dioxy-8-brompurin (Bromtheophyllin, B. 28, 3141)
1.7-Dimethyl-2.6-dioxy-8-chlorpurin (Chlorparaxanthin, B. 31, 2622)
3.7-Dimethyl-2.6-dioxy-8-chlorpurin (Chlortheobromin, B. 31, 1984)
3.7-Dimethyl-2.6-dioxy-8-brompurin (Bromtheobromin, A. 215, 305)
3.7-Dimethyl-2.8-dioxy-6-chlorpurin (B. 28, 2486)
1.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin (B. 32, 257)
7.9-Dimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin (B. 32, 255)
*1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxy-8-chlorpurin (Chlorcaffeïn)
*1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxy-8-brompurin (Bromcaffeïn)
1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxy-2-chlorpurin (B. 32, 254)
7-Methyl-6-äthoxy-2-chlorpurin (B. 30, 2405)
6-Aethoxy-2.8-dichlorpurin (B. 30, 2233)
7-Methyl-8-äthoxy-2.6-dichlorpurin (B. 30, 1847)
9-Methyl-8-äthoxy-2.6-dichlorpurin (B. 30, 1854)
2.6-Diäthoxy-8-chlorpurin (B. 30, 2234)
7-Methyl-6.8-diäthoxy-2-chlorpurin (B. 30, 1848)
9-Methyl-?-diäthoxy-?-chlorpurin (B. 30, 1855)
7-Methyl-?-oxy-?-äthoxy-2-chlorpurin (B. 30, 1849)
7.9-Dimethyl-8-oxy-?-äthoxy-?-chlorpurin (B. 17, 335).

Aminohalogenpurine.

7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin (B. 31, 116)
7-Methyl-6-methylamino-2-chlorpurin (B. 31, 119)
6-Amino-2.8-dichlorpurin (Dichloradenin, B. 30, 2239)
7-Methyl-6-amino-2.8-dichlorpurin (B. 31, 111)
7-Methyl-8-amino-2.6-dichlorpurin (B. 30, 1856)
9-Methyl-6-amino-2.8-dichlorpurin (B. 31, 108)

Aminooxypurine.

*2-Amino-6-oxypurin (Guanin)
6-Amino-2-oxypurin
6-Amino-8-oxypurin
7-Methyl-2-amino-6-oxypurin (7-Methylguanin)
1.7-Dimethyl-2-amino-6-oxypurin (1.7-Dimethylguanin)
3.7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurin
2-Amino-6.8-dioxypurin
6-Amino-2.8-dioxypurin
7-Methyl-6-amino-2.8-dioxypurin
7-Methyl-8-amino-2.6-dioxypurin
3.7-Dimethyl-6-amino-2.8-dioxypurin
1.3.7-Trimethyl-8-amino-2.6-dioxypurin

1.3.7-Trimethyl-8-methylamino-2.6-dioxypurin
1.3.7-Trimethyl-8-äthylamino-2.6-dioxypurin
1.3.7-Trimethyl 8-hydrazino-2.6-dioxypurin
1.3.7-Trimethyl-8-benzalhydrazino-2.6-dioxypurin
1.3.7-Trimethyl-8-azoimido-2.6-dioxypurin
1.3.7-Trimethyl-8-anilino-2.6-dioxypurin B. 27, 3089.
1.3.7-Trimethyl-8-nitrosoanilino-2.6-dioxypurin
1.3.7-Trimethyl-8-benzoylanilino-2.6-dioxypurin
1.3.7-Trimethyl-8-*p*-toluidino-2.6-dioxypurin
1.3.7-Trimethyl-8-*o*-toluidino-2.6-dioxypurin
1.3.7-Trimethyl-8-*m*-xylidino-2.6-dioxypurin
2.6-Diamino-8-oxypurin

Aminooxyhalogenpurine.

2-Amino-6-oxy-8-brompurin (Bromguanin A. 221, 342)
6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin (B. 30, 2214)
7-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin (B. 31, 109)
9-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin (B. 31, 107)
3.7-Dimethyl-6-amino-2-oxy-8-chlorpurin (B. 30, 1841)
6-Amino-2-äthoxy-8-chlorpurin (B. 30, 2245)
2-Amino-8-oxy-6-chlorpurin (B. 31, 2620)
2-Amino-8-oxy-6-jodpurin (B. 31, 2621)
7-Methylhydrazinochlorpurin } (B. 31, 120).
Hydrazomethylchlorpurin }

Thiopurine.

7-Methyl-6-thiopurin
7-Methyl-?-thiopurin
7-Methyl-6-methylthiopurin
7-Methyl-2.6-dithiopurin
2.6.8-Trithiopurin
7-Methyl-2.6.8-trithiopurin B. 31, 431.
7-Methyl-2-oxy-6-thiopurin
7-Methyl-2-äthoxy-6-thiopurin
2.6-Dioxy-8-thiopurin
7-Methyl-6-thio-2-chlorpurin
1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxy-8-thiopurin (Thiocaffeïn).

63. R. Nietzki und W. Geese: Ueber Oxydationsproducte des Dichinoyltetroxims.

(Eingegangen am 11. Februar.)

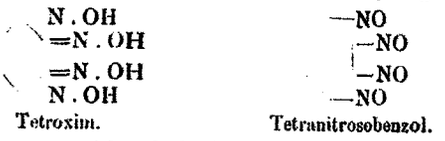
1. Tetranitrosobenzol.

Die leichte Ueberführbarkeit der Chinondioxime in die sogenannten Dinitrosokörper hat wohl schon vielfach zu Versuchen geführt, aus dem Goldschmidt'schen Dichinoyltetroxim analoge Oxydationsproducte herzustellen.

So berichtet Goldschmidt[1]), dass ihm eine Oxydation dieses Körpers mit Ferricyankalium, dem hier meist angewandten Mittel, nicht gelungen ist.

Auch wir sind Anfangs nicht glücklicher gewesen, gelangten aber schliesslich durch Anwendung von unterchlorigsaurem Natrium zum Ziele.

Löst man das Tetroxim in ziemlich concentrirter Sodalösung und fügt unter Eiskühlung eine in gewöhnlicher Weise bereitete Lösung von Natriumhypochlorit hinzu, so entsteht sofort ein fast farbloser, flockiger Niederschlag, welcher abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird. Der entstandene Körper ist in Wasser und Alkalien unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in farblosen, bei 93° schmelzenden Nadeln, welche bei hoher Temperatur schwach verpuffen. Die Analyse zeigte, dass hier die vier Wasserstoffatome des Tetroxims abgespalten und ein Tetranitrosokörper gebildet war:



Tetroxim. Tetranitrosobenzol.

Auch hier muss wohl, wie in den Dinitrosobenzolen, eine Sauerstoffbindung der benachbarten Nitrosogruppen angenommen werden.

Leider entsteht der Körper in sehr schlechter Ausbeute, und es gelang nicht, dieselbe höher als auf 20—25 pCt. zu steigern.

$C_6H_2N_4O_4$. Ber. C 37.1, H 1.1, N 28.8.
Gef. » 37.3, 37.2, » 1.6, 1.7, » 29.1.

Durch Reduction mit Zinnchlorür wird die Substanz, ebenso wie das Tetroxim, in das von Nietzki und Schmidt entdeckte benachbarte Tetramidobenzol übergeführt.

2. Tetranitroso-nitro-benzol.

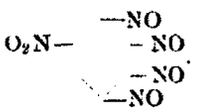
Wir versuchten nun, das Tetranitrosobenzol durch Oxydation mit Salpetersäure in das entsprechende Tetranitrobenzol überzuführen, doch zeigte sich, dass der Körper eine ausserordentliche Widerstands-

[1]) Diese Berichte 20, 1607.

fähigkeit gegen diese Säure besass. Selbst nach Erwärmen mit der stärksten Salpetersäure (von 1.52 spec. Gew.) konnte der Körper aus der Lösung durch Wasser wieder unverändert abgeschieden werden. Erst stundenlanges Kochen mit dieser Säure brachte eine Veränderung hervor, die dann aber auch mit einer Zerstörung des grössten Theils der Substanz verbunden war. Wasser fällt aus der Säure eine neue Substanz aus, welche durch Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig in gelben, bei 158° schmelzenden Nadeln erhalten werden konnte. Wie schon bemerkt, ist die Ausbeute sehr schlecht, da der bei weitem grösste Theil des Tetranitrosobenzols verbrannt wird. Die Analyse führte zu der merkwürdigen Thatsache, dass hier die Nitrosogruppen völlig intact geblieben, in das Tetranitrosobenzol aber eine neue Nitrogruppe eingetreten war.

$C_6HN_5O_6$. Ber. C 30.1, H 0.5, N 29.3.
Gef. » 30.22, 30.4, » 1.2. 0.95, » 29.4.

Der Körper ist somit ein Tetranitroso-Nitrobenzol von folgender Constitution:



3. Oxydation des Dichinoyltetroxims mit Salpetersäure.

Schon vor längerer Zeit haben wir Versuche zur Oxydation des Tetroxims mit Salpetersäure angestellt und dabei einen Körper in kleinen Mengen erhalten, welcher sich als das von Nietzki und Blumenthal dargestellte Tetranitrophenol erwies. Kehrmann[1]) erwähnt ein aus den Producten dieser Reaction dargestelltes Kaliumsalz, dessen mitgetheilte Analysen vermuthen lassen, dass er ebenfalls das Tetranitrophenolkalium in Händen hatte. Es muss nun hier die Frage aufgeworfen werden: Entsteht Tetranitrophenol wirklich aus reinem Tetroxim oder beruht seine Bildung auf der Gegenwart von kleinen Mengen des Trioxims[2])? Wir suchten nun ein völlig reines Tetroxim darzustellen, indem wir das nach Goldschmidt's Methode erhaltene Product wiederholt mit neuen Mengen von salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung kochten. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahl:

Ber. N 29.3. Gef. N 29.4.

Nach einigen Versuchen wurde mit dem Tetroxim folgendermaassen verfahren:

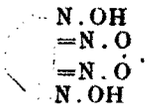
Man rührt dasselbe mit Wasser zu einem Brei an und tropft allmählich so lange Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.40 hinzu, bis Alles in Lösung geht. Durch Kühlen wird dabei die Temperatur etwa auf

[1]) Diese Berichte 23, 2815. [2]) Diese Berichte 30, 181.

35—40° gehalten. Beim Eintragen von Eis scheiden sich gelbe Flocken ab, welche sich beim Abfiltriren zu harzartigen Klumpen vereinigen. Werden diese in heissem Alkohol gelöst, so krystallisiren beim Erkalten schöne, dunkelgelbe Nadeln. Der gereinigte Körper schmilzt bei 68° und ist zum Unterschied vom Tetranitrosobenzol in Alkalien leicht löslich. Die alkalische Lösung absorbirt aber aus der Luft Sauerstoff, und es scheidet sich bald ein Niederschlag ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden aus diesem bei 93° schmelzende Nadeln erhalten, welche alle Eigenschaften des Tetranitrosobenzols zeigten. Die Analyse der bei 68° schmelzenden Substanz führte zu der Formel $C_6H_4N_4O_4$.

Ber. C 36.7, H 2.04, N 28.6.
Gef. » 36.9, 36.8, » 2.4, 2.8, » 28.7.

Der entstandene Körper ist mithin um zwei Wasserstoffatome ärmer als das Tetroxim, um zwei Wasserstoffatome reicher als das Tetranitrosobenzol. Er ist demnach das Dinitroso-Dioxim von der Formel:



Basel, Januar 1899.

64. J. W. Brühl: Notiz über die Constitution des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Im zweiten Hefte der diesjährigen »Berichte«, Seite 241, veröffentlicht Hr. Tanatar einen Aufsatz: Zur Kenntniss des Hydroxylamins. Er beschreibt darin einige von ihm beobachtete Reactionen des Hydroxylamins: 1. die Oxydirbarkeit der schwefligen Säure zu Schwefelsäure[1]), 2. die Bildung von Ammoniak und Stickstoff mittels Phosphorchlorid, und 3. die Entstehung von Stickstoff und etwas Salpetersäure mittels Wasserstoffhyperoxyd. Auf Grund dieses Verhaltens schliesst Hr. Tanatar, dass Hydroxylamin Aehnlichkeit mit Wasserstoffhyperoxyd besitze.

Meines Erachtens sagen die obigen Reactionen betreffs der Constitution des Hydroxylamins garnichts aus, sie sind ebenso mit den Formeln $H_2N.OH$ wie $H_3N:O$ und mit jedem anderen Structurschema vereinbar.

[1]) Nach Raschig (diese Berichte 32 (1899), 394) ist diese Beobachtung unrichtig.

Ich beschränke mich zur Illustration nur auf die, übrigens ja schon bekannten, oxydirenden Wirkungen des Hydroxylamins, auf welche auch Hr. Tanatar ein Hauptgewicht legt. Ich möchte nämlich daran erinnern, dass es eine Menge von Verbindungen giebt, welche, wie das Hydroxylamin und das Wasserstoffhyperoxyd, unter gewissen Umständen reducirend und unter anderen oxydirend wirken, ohne dass es gerechtfertigt wäre, in dieser Eigenschaft ein Kriterium der Wesensverwandtschaft mit Wasserstoffhyperoxyd oder Hydroxylamin erkennen zu wollen. Sollte man etwa auch aus den bekannten reducirenden und oxydirenden Eigenschaften der salpetrigen Säure oder der schwefligen Säure schliessen, dass sie in ihrer Constitution mit dem Hydroxylamin oder mit dem Wasserstoffhyperoxyd Aehnlichkeit haben? Derartige Folgerungen würden freilich an manche berühmte Analogieschlüsse erinnern, deren Haltlosigkeit ich in meiner VI. Abhandlung über die Spectrochemie des Stickstoffs gekennzeichnet habe.

Die Structur der einfachen anorganischen Körper lässt sich übrigens, wie die Erfahrung zur Genüge gelehrt hat, durch chemische Reactionen garnicht eindeutig feststellen. Ja ich vertrete bekanntlich den Standpunkt, dass es für gewisse anorganische Körper, wie den molekularen Stickstoff und das Stickoxydul, eine Formel im Sinne der Structurlehre überhaupt nicht giebt. Zu diesen Körpern dürfte aber gerade das Hydroxylamin nicht gehören. Denn die spectrochemische Untersuchung desselben hat gezeigt, dass seinem Stickstoffatom genau die gleichen Constanten zukommen wie dem Stickstoff des Hydrazins, und dem Sauerstoff des Hydroxylamins die gleichen Constanten wie dem Sauerstoff des Wassers und der Hydroxylgruppen. Andererseits besitzt der Sauerstoff des Wasserstoffhyperoxyds total verschiedene Constanten. Hieraus ergiebt sich, dass, wenn dem Hydroxylamin überhaupt eine, dann nur die Constitutionsformel $H_2N.OH$ zugeschrieben werden kann, und wenn irgend etwas in der Structurchemie als einigermaassen gesichert gelten darf, ist es die grundsätzliche Wesensverschiedenheit des inneren Baues von Hydroxylamin und von Wasserstoffhyperoxyd. Oberflächliche Aehnlichkeiten können daran nichts ändern.

Heidelberg, im Februar 1899.

65. Georg W. A. Kahlbaum: Neuer Scheidetrichter.

(Eingegangen am 11. Februar.)

Zu den am vielfachsten in der praktischen Chemie des Laboratoriums benöthigten Apparaten gehört der Scheidetrichter, dessen gute Dienste durch eine Reihe kleiner Mängel nicht unwesentlich beeinträchtigt werden, die sämmtlich aus derselben Wurzel, dem Hahnküken, entspringen und denen allen in dem neuen Scheidetrichter abgeholfen werden soll.

Bei demselben ist das Ablaufrohr selbst als Hahnkörper ausgebildet, nach unten konisch verjüngt und in ein entsprechend geformtes, dasselbe umgebende Gehäuse, das eigentliche Küken, eingeschliffen; die axiale Bohrung des Ablaufrohres ist an einer Stelle unterbrochen und mündet durch zwei Kanäle seitlich aus, welchen Kanälen ein Verbindungskanal des Hahnkükens derart entspricht, dass durch Drehen des Gehäuses um den Trichter die drei Kanäle mit einander verbunden und somit das Ablaufrohr geöffnet oder die Verbindung dieser Kanäle unterbrochen und folglich das Ablaufrohr geschlossen werden kann, während ein unwillkürliches Oeffnen des Ablaufrohres bei anderen Manipulationen mit dem Trichter ausgeschlossen ist.

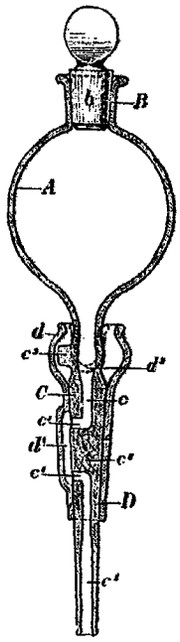
Auf beistehender Zeichnung ist eine Ausführungsform des neuen Scheidetrichters dargestellt.

Wie gewöhnlich ist der kugelförmige Trichterkörper *A* aus Glas mit einem Hals *B* versehen, in welchen ein Glasstöpsel *b* eingeschliffen ist. In entgegengesetzter Richtung und in der Achse des Halses *B* geht das Ablaufrohr *C* vom Körper *A* aus.

Die centrale Bohrung cc^1 des Rohres *C* ist bei c^2 unterbrochen und die beiden Enden dieser Bohrung münden vermittelst der Kanäle c^3 und c^4 seitlich aus dem Rohr aus. Der mit diesen Kanälen versehene Theil des Rohres *C* ist nach unten conisch verjüngt und in ein entsprechend conisches Gehäuse resp. Rohr *D* eingeschliffen, welch' letzteres oben mit einer kugelförmigen Erweiterung, und innen, auf einem Theil seiner Länge, mit einem Kanal d^1 versehen ist.

Wenn der Trichter resp. die Röhre *C* im Gehäuse *D* derart verstellt ist, dass der Kanal d^1 mit jenen c^3 und c^4 in Verbindung steht, so ist die Verbindung zwischen dem oberen Theil c und dem unteren Theil c^1 der Bohrung des Rohres *C* hergestellt, wie aus der Figur ersichtlich, und der Trichter *A* kann sich entleeren, während, sobald die Verbindung des Kanals d^1 mit jenen c^3 und c^4 unterbrochen wird, der Trichter wieder verschlossen ist. Um das Lösen resp. Abfallen des Gehäuses *D* vom Rohr *C* zu verhindern, ist der obere von der Erweiterung *d* umgebene Theil des Rohres *C* mit einer Nase c^5 versehen, ein Ausschnitt der Erweiterung *d* gestattet jedoch das Ab-

nehmen des Gehäuses *D* vom Rohr *C* resp. das Zusammen ecken dieser beiden Theile; diese Nase c^5 kann aus Glas bestehen und auf die Röhre *C* aufgeschmolzen sein, wie in der Zeichnung angenommen ist, oder aus anderem Material hergestellt und an einem um die Röhre zu legenden Ring aus Hartgummi, Metall oder sonst einem geeigneten Material, fest oder beweglich angebracht, eingeschraubt, eingeschoben oder sonst wie befestigt sein.



Ein unwillkürliches Abrutschen des Gehäuses *D* von dem Rohr *C* kann aber noch auf einfachere Weise dadurch verhindert werden, dass um den unteren Theil des Rohres *C* ein kleines Stück Gummischlauch oder ein durchbohrter Kork gestülpt wird, der den gleichen Dienst wie die Nase c^5 leistet. In dem Falle fällt natürlich auch der Ausschnitt an der Erweiterung *d* fort, die Erweiterung selbst bleibt aber bestehen, weil sie einmal, beim Drehen des Gehäuses *D* um das Rohr *C* als Handhabe benutzt, dasselbe erleichtert, und weil sie weiter zur Aufnahme von Lösungsmitteln, falls *D* um *C* von auskrystallisirter Substanz festgehalten sein sollte, gute Dienste leistet. Dass man zudem, um ein so geformtes, etwa festsitzendes Gehäuse zu lösen, gefahrlos mehr Kraft aufwenden kann, als auf einem im Küken festsitzenden Hahn, liegt auf der Hand. Dagegen findet beim Ausschütteln, was man vermuthen könnte, ein unfreiwilliges Lösen oder Lockern des Gehäuses nicht statt, weil man, wie der Versuch lehrt, beim Schütteln die Hände unwillkürlich gegen einander und nicht aus einander bewegt.

Die beim Einhängen in den Ring des Stativs durch die vorspringende Hahnscheibe oder den Hahnwirbel eintretenden Gefahren fallen, wie ein Blick auf die Zeichnung lehrt, bei dem neuen Scheidetrichter fort.

Dieser Scheidetrichter ist von mir Mitte Juli des vorigen Jahres construirt worden, unter dem 1. September 1898 zum Musterschutz angemeldet und am 21. September in Düsseldorf der Naturforscher-Versammlung vorgewiesen worden.

Den Vertrieb des neuen Scheidetrichters hat die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin C., übernommen.

Basel, Physikal.-chem. Laboratorium der Universität,
am 7. Hornung 1899.

66. Edgar Wedekind:
Ueber das fünfwerthige asymmetrische Stickstoffatom.
I. Die Raumerfüllung.

[Erste vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Während die Untersuchungen über die Stereochemie des Kohlenstoffes, speciell über den asymmetrischen, eine Fülle von Beobachtungen zu Tage gefördert haben, sind unsere Kenntnisse über die Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs bis jetzt ziemlich lückenhaft geblieben. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. C. A. Bischoff seit längerer Zeit damit beschäftigt, die räumlichen Verhältnisse des fünfwerthigen Stickstoffs, speciell bei aromatischen Verbindungen kennen zu lernen, theile ich hier die wesentlichen Resultate kurz mit, um mir die ungestörte Vollendung meiner Versuche zu sichern.

Ich habe mich vor Allem drei Fragen zugewandt, deren experimentelle Beantwortung mir von besonderer Wichtigkeit erschien, nämlich erstens zu ermitteln, welche Grenze der Raumerfüllung existirt, d. h. welche Art von Atomgruppirungen gerade noch um das fünfwerthige Stickstoffatom Platz findet. In zweiter Linie habe ich versucht, die Bedingungen festzustellen, unter denen eventuell inactive Stereoisomere am asymmetrischen Stickstoff zu erwarten sind. Schliesslich habe ich im Kreis meines Arbeitsgebietes die Frage in Angriff genommen, wie weit die Analogie des asymmetrischen Stickstoffs mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom geht, im Besonderen, ob ersterer zu optischer Activität befähigt ist, oder nicht.

Da über die vorstehenden Gesichtspunkte in der Fettreihe bereits eine Anzahl von Beobachtungen von Menschutkin, Le Bel, Schryver und Collie u. A. vorliegen, so habe ich mich im Wesentlichen auf das Gebiet der aromatischen und ringförmigen Ammoniumbasen beschränkt, in der Hoffnung hier leichter zu stabilen und gut krystallisirenden Verbindungen zu gelangen.

Was nun zunächst das Maximum der Raumerfüllung bei aromatischen, quaternären Ammoniumbasen betrifft, so ist dasselbe in Folge der stark negativen Natur des Phenylradicals sehr leicht erreicht: Zwei direct mit Stickstoff verbundene Benzolkerne heben die Additionsfähigkeit eines tertiären, gemischt-aromatischen Amins vollständig auf; das System $N-\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}+CH_3J$ kommt unter den bisher angewandten Bedingungen nicht zu Stande:

1 Mol. Methyldiphenylamin wurde mit 1 Mol. Jodmethyl 5—6 Stunden auf 150° erhitzt und das unveränderte, durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbte Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Aber auch fette Radicale setzen mit zunehmender Kohlenstoffzahl und beginnender Verzweigung der Kohlenstoffketten, das Vermögen, quaternäre Ammoniumverbindungen zu bilden, allmählich herab. Während z. B. Dimethylanilin sich mit Jodmethyl bei 53-stündigem Stehen in der Kälte zu 93 pCt. verbindet, erhält man mit normalem Propyljodid nur noch 3 pCt. des zu erwartenden Ammoniumjodides, mit Isopropyljodid sogar nur 0.9 pCt. Es rufen also Verzweigungen der Kohlenstoffkette stärkere Collisionen hervor, ein Anzeichen dafür, dass nicht so sehr das Gewicht der Massen, sondern die verschiedenartige Constitution und Raumerfüllung der hindernde Factor ist; dafür spricht auch die Beobachtung, dass das Radical Allyl, welches sich nur durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen vom Propyl unterscheidet, eine vergleichsweise ausserordentlich grosse Reactionsgeschwindigkeit besitzt: 88.5 pCt. gegen 3 pCt.

Sind, wie im Diisopropylanilin, 2 Valenzen durch verzweigte Ketten besetzt, so ist die Additionsfähigkeit in der Kälte vollständig aufgehoben, immerhin beginnt Jodmethyl bei 100° einzuwirken; eine dritte verzweigte Kette vermag sich aber auch unter diesen Bedingungen kaum einzuschieben.

Während diese Beobachtungen den allgemeinen Gesetzen entsprechen, welche C. A. Bischoff bei seinen Studien über Verkettungen aufgestellt hat, also im Wesentlichen auf Collisionen der Kohlenstoffketten zurückzuführen sind, deutet eine Thatsache aus der Reihe der Benzylaminbasen darauf hin, dass es Reactionen giebt, die von anderen Factoren beeinflusst zu werden scheinen.

Einen solchen Fall stellt das Tribenzylamin dar, welches sich mit Jodmethyl nach Marquard[1]) zum Tribenzylmethylammoniumjodid verbindet, ebenso auch mit Isopropyljodid zu dem entsprechenden Salz, während mit Normalpropyljodid jede Reaction ausbleibt. Bei der Nachprüfung dieser merkwürdigen Notiz ergab sich wirklich, dass bei 6-stündigem Erhitzen auf 100° Tribenzylamin sich mit Isopropyljodid zu etwa 4 pCt. verbindet, während mit Normalpropyljodid überhaupt keine irgendwie nachweisbare Reaction eintritt. Dass diese merkwürdige Thatsache nichts mit der Natur des fünfwerthigen Stickstoffs zu thun hat, sondern wahrscheinlich mit den besonderen sterischen Eigenschaften des Benzylradicals zusammenhängt, geht daraus hervor, dass Dimethylanilin sich unter denselben Bedingungen mit Normal- und Iso-Propyljodid in der früher angegebenen Weise vereinigt, d. h. mit ersterem leichter, als mit letzterem.

Ueberhaupt scheint das Benzylradical räumlich eine besondere Rolle zu spielen, und namentlich muss das Dibenzylanilin,

[1]) Diese Berichte 19. 1027.

$C_6H_5 . N(CH_2 . C_6H_5)_2$, eine sterisch ausserordentlich begünstigte Combination sein, da es sich häufig bei Reactionen bildet, wo seine Entstehung garnicht zu erwarten war: so z. B. bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Allylanilin, wo neben Benzylallylanilin sich unter Verdrängung des Allyls reichliche Mengen von Dibenzylanilin bilden; auch auf dem umgekehrten Wege, durch Einwirkung von Allylbromid auf Benzylanilin, entsteht der genannte Körper; auch von anderer Seite[1]) ist schon früher die unerwartete Bildung des Dibenzylanilins constatirt worden, da letzteres bei der Einwirkung des Benzylanilins auf Bromfettsäureester an Stelle der zu erwartenden Benzylanilinofettsäureester entsteht.

Von besonderem Interesse für die Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs ist die Thatsache, dass die Bildung desselben Systems auf verschiedenem Wege, d. h. nur durch verschiedene Reihenfolge im Eintritt der Radicale, total verschiedene Reactionsgeschwindigkeiten zeigt. Derartige Beobachtungen sind schon von Menschutkin[2]) in seinen grundlegenden Arbeiten über die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine und der Alkylammoniumsalze gemacht worden, z. B. die verschiedene Geschwindigkeit, mit der sich das Aethylallylpiperidiniumbromid, $(C_5H_{10})(C_3H_5)(C_2H_5)NBr$, einerseits aus Aethylpiperidin und Allylbromid, andererseits aus Allylpiperidin und Aethylbromid bildet. Wählt man nun vollständig asymmetrische Basen mit Radicalen von nicht zu niedrigem Molekulargewicht, so treten diese Unterschiede noch deutlicher hervor, da es mitunter gelingt, drei verschiedene Reactionsgeschwindigkeiten zu beobachten. Die Bildung des Systems

$$N\begin{cases} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ CH_2 . C_6H_5 \\ C_3H_5 \\ J \end{cases}$$

kann z. B. auf drei verschiedenen Wegen erfolgen:

1. durch Combination von Allyläthylanilin, $N\begin{cases} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_3H_5 \end{cases}$, mit Benzyljodid, $C_6H_5 . CH_2 . J$,

2. durch Combination von Aethylbenzylanilin, $N\begin{cases} C_6H_5 \\ CH_2 . C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$, mit Allyljodid,

3. durch Combination von Benzylallylanilin, $N\begin{cases} C_6H_5 \\ C_3H_5 \\ CH_2 . C_6H_5 \end{cases}$, mit Aethyljodid.

[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte 31, 2674.
[2]) Diese Berichte 28, 1398—1407.

Während die flüssige Mischung von 1. in wenigen Tagen zu einem fast farblosen Krystallbrei erstarrt ist, bildet sich aus der Mischung von 2. erst nach mehreren Wochen eine geringe Menge einer dunkelbraunen Schmiere. Die Mischung von 3. zeigte überhaupt keine sichtbare Einwirkung. Während aber die von Menschutkin in verschiedenen Reactionsgeschwindigkeiten erhaltenen Ammoniumsalze chemisch und physikalisch identisch waren, deuten die erhaltenen Combinationen, wie weiterhin gezeigt werden soll, auf die Bildung von Stereomeren hin. Da somit unter den eingeführten Radicalen kein oder doch nur ein theilweiser Platzwechsel eingetreten ist, ist es auch einleuchtend, dass eine Combination eine räumlich begünstigte ist. Bemerkenswerth ist jedenfalls, dass ein und dasselbe Radical — in diesem Falle Benzyl — einen ganz verschiedenen Einfluss zeigt, je nachdem es sich bereits in dem tertiären Amin befindet, oder erst als Jodid an ein benzylfreies Amin addirt wird: in ersterem Fall wirkt seine Raumerfüllung hindernd auf die Annäherung anderer Atomgruppen, im zweiten Fall nützt es die geringere Raumerfüllung der übrigen Radicale aus, um gerade noch die Bildung des Systems zu erreichen.

Dass wir jedenfalls in letzterem das Maximum der Raumerfüllung um den fünfwerthigen Stickstoff herum erreicht haben, beweisen die Schwierigkeiten zur Bildung auf anderem Wege.

Die Möglichkeit des Auftretens von inactiven Stereoisomeren hat ihre Ursache in dem Vorhandensein eines asymmetrischen Stickstoffatoms, wie in der zweiten Mittheilung an analogen Beispielen dargethan werden soll.

Was endlich die Frage betrifft, ob unter gewissen Bedingungen zwei negative Radicale am fünfwerthigen Stickstoff haften können, so hat Menschutkin[1]) bereits darauf hingewiesen, dass sauerstoffhaltige Ketten auf die Fähigkeit zur Bildung von Ammoniumverbindungen äusserst deprimirend wirken; ein Beispiel ist das Acetamid, das kaum im Stande ist, Verbindungen des fünfwerthigen Stickstoffs zu geben. Ob das Acetylpiperidin, $CH_3 . CO . N : C_5H_{10}$, welches allerdings verhältnissmässig stabile Salze bildet, noch die Fähigkeit zur Bildung quaternärer Basen besitzt, bleibt noch zu untersuchen. In der aromatischen Reihe konnte ich feststellen, dass das Methylacetanilid, $(C_6H_5)(CH_3)N . CO . CH_3$, sich selbst bei 5-stündigem Erhitzen auf 150° nicht mit Jodmethyl verbindet, erst bei 6-stündigem Erhitzen auf 220—250° wurde ein dickflüssiges, charakteristisch riechendes Oel erhalten, welches sich als Jodid einer Base erwies, die nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte und jedenfalls ein complicirtes Zersetzungsproduct darstellt.

---

[1]) Diese Berichte 28, 1406.

Auf anderem Wege lassen sich aber bei Körpern von stärker basischen Eigenschaften leicht sauerstoffhaltige Ammoniumbasen gewinnen, nämlich durch Addition von Brom- oder Jod-Essigester an tertiäre Piperidinbasen, wie z. B.:

$$\underset{\text{Benzylpiperidin}}{C_5H_{10}:N.CH_2.C_6H_5} + J.CH_2.COOC_2H_5$$

$$= C_5H_{10}:\underset{\underset{J}{|}}{N}\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\CH_2.COOC_2H_5.\end{matrix}$$

Benzylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester

Die Bildung erfolgt in kurzer Zeit unter gelinder Selbsterwärmung und ist fast quantitativ. Das Jodid schmilzt bei 193—195° und krystallisirt in wohl ausgebildeten Tafeln oder Prismen des monoklinen Systems, welche auf meine Bitte von Hrn. Dr. Fock krystallographisch untersucht worden sind.

$C_{16}H_{24}NJO_2$. Ber. J 32.64. Gef. 32.32.

Ebenso, wenn auch etwas weniger energisch, verhält sich der Bromessigester; besonders grosse Neigung zum Krystallisiren zeigen aber die Methylderivate, d. h. die Combinationen mit Jod- und Brom-Essigsäuremethylester, selbst der Brommalonsäuremethylester zeigt noch eine ziemlich grosse Additionsfähigkeit, z. B.:

$$C_5H_{10}:\underset{\underset{Br}{|}}{N}\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\CH\begin{matrix}COOCH_3.\\COOCH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

Alle diese Körper, mit Ausnahme des letzten, können auch auf dem umgekehrten Wege, d. h. durch Addition von Benzyl-Jodid oder -Bromid an die Piperidoessigester, $C_5H_{10}:N.CH_2.COOR$, erhalten werden.

Die Ammoniumjodidester lassen sich durch Kochen mit Baryt verseifen, wobei jedoch das Jod nicht vollständig unangegriffen bleibt: die erhaltenen, noch nicht ganz einheitlichen Producte sind ebenfalls Derivate einer quaternären Ammoniumsäure von folgender Constitution:

$$C_5H_{10}:N\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\CH_2.COOH.\\OH\end{matrix}$$

Die Muttersubstanz dieses Körpers ist das Piperidiniumessigsäurehydrat,

$$C_5H_{10}:N\begin{matrix}H\\OH\\CH_2.COOH\end{matrix},$$

von Kraut[1]), über dessen krystallographische Merkwürdigkeiten besonders berichtet werden soll.

---

[1]) Ann. d. Chem. 157, 67.

Die Halogenderivate des Essigesters verhalten sich demnach bezüglich der Additionsfähigkeit ähnlich den Halogenalkylen, wodurch eine grössere Variation bei der Darstellung unsymmetrischer Ammoniumverbindungen ermöglicht wird. Die Uebertragung dieser Methode auf tertiäre Tetrahydrochinolinbasen hat werthvolle Dienste zur Auffindung inactiver Isomerer geleistet, es gelang aber leider nicht, rein aromatische Verbindungen dieser Art herzustellen, da gemischte tertiäre Amine, wie das Allylmethylanilin, $(C_6H_5)N(CH_3)(C_3H_5)$, nur ganz geringe Neigung zeigen, Halogenester zu addiren.

Es ergiebt sich somit, dass unter gewissen Umständen eine derartige Verschiebung der Valenzrichtungen eintritt, dass auch zwei negative Radicale am Stickstoff haften können; dafür spricht auch die Existenz des Triäthylamindibromids, $(C_2H_5)_3N(Br_2)$, das A. Lachmann[1]) mit Zinkäthyl umzusetzen versuchte in der Hoffnung, auf diese Weise zum Pentaäthylstickstoff[2]), $N(C_2H_5)_5$, zu gelangen. Er erhielt statt dessen Triäthylamin, Bromäthyl und Bromzinkäthyl. Die Nichtexistenz des Pentaäthylstickstoffs ist für die Anschauung über die Constitution des pentavalenten Stickstoffatoms von besonderer Wichtigkeit, denn sie zeigt, dass mindestens eine Valenz stets eine besondere Richtung beansprucht.

Als Ergänzung dieser Angaben kann ich die Beobachtung hinzufügen, dass molekulares Silber ohne jede wahrnehmbare Einwirkung auf Trimethylphenylammoniumbromid ist, dass also eine Verkettung im Sinne der Gleichung

$$2\,[(CH_3)_3C_6H_5N\,.\,Br] + 2\,Ag$$
$$= (CH_3)_3\,.\,C_6H_5\,.\,N\,.\,N\,.\,C_6H_5\,.\,(CH_3)_3 + 2\,AgBr$$

nicht stattfindet.

Schliesslich sei erwähnt, dass auch im Kern substituirte Benzylhalogene die Fähigkeit besitzen, sich langsam an tertiäre aromatische Amine zu addiren: so wurde durch monatelanges Stehenlassen von äquimolekularen Mengen von *p*-Nitrobenzylchlorid und Dimethylanilin das schön krystallisirende Chlorid einer Nitroammoniumbase erhalten.

p-Nitrobenzylphenyldimethylammoniumchlorid.

Fast farblose Blättchen aus Alkohol-Aether, Schmp. 118—120°, giebt mit Platin- und Gold-Chlorid charakteristische Niederschläge.

$C_{15}H_{17}N_2O_2Cl$. Ber. N 9.57. Gef. N 9.46.

---

[1]) Americ. Chem. Journ. 18, 372—375.

[2]) Auch durch Einwirkung von Tetraäthylammoniumjodid auf Zinkäthyl konnte Lachmann nicht den gesuchten Pentaäthylstickstoff erhalten; statt dessen entstand Tetraäthylammoniumtrijodid.

67. Edgar Wedekind: Ueber das fünfwerthige asymmetrische Stickstoffatom.

II. Fälle inactiver Stereoisomerie.

[Zweite vorläufige Mittheil. aus dem chem. Laborat. des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Isomerien am fünfwerthigen Stickstoff sind gelegentlich von verschiedenen Forschern beobachtet worden, ohne dass es gelang, die Bedingungen für das Auftreten derselben im Allgemeinen festzulegen; es handelte sich meistens auch um die Chloroplatinate der quaternären Basen und nicht um die direct darstellbaren Salze.

So fand Le Bel[1]), dass das Chlorplatinat des Trimethylisobutylammoniums in zwei Formen auftritt, und zwar in stark doppelbrechenden Nadeln, die sich später in Octaëder umwandelten, welche sich ihrerseits unter bestimmten Bedingungen in das nadelförmige Salz zurückverwandeln können.

Schryver und Collie[2]) stellten das Chlorplatinat des Diäthylmethylisoamylammoniumchlorids auf drei verschiedenen Wegen her und fanden, dass bei der Darstellung in der Wärme identische, rhombische Krystalle entstehen, während beim Verdampfen der Lösungen, welche nach den ersten beiden Methoden erhalten werden, im Vacuum sich monokline, ausserordentlich labile Nadeln bilden; nach der dritten Methode, nämlich durch Addition von Jodäthyl an Aethylmethylisoamylamin werden nur rhombische Krystalle erhalten.

Später will Le Bel[3]) das Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid in einer activen[4]) Modification erhalten haben, ohne jedoch genauere experimentelle Angaben zu machen.

In neuerer Zeit sind auch Versuche zur Darstellung von inactiven Isomeren in der Piperidinreihe angestellt worden, und zwar von Menschutkin[5]) und von C. de Brereton Evans[6]); Letztere fand, dass sowohl die Combination von Methylpiperidin mit Propyljodid, als auch diejenige von Propylpiperidin mit Aethyljodid ein Gemenge von enantiomorphen Krystallen des monosymmetrischen Systems lieferte, welche denselben Schmelzpunkt (276°) besassen und somit auch die analogen Resultate Menschutkin's[7]) bestätigten.

[1]) Compt. rend. **110**, 140. [2]) Chem. News **63**, 174.

[3]) Compt. rend. **112**, 725.

[4]) Ueber die Frage nach der Activität des asymmetrischen Stickstoffs soll später besonders berichtet werden.

[5]) Zeitschr. f. physikal. Chemie **17**, 226. Vergl. V. Meyer und Lecco, Ann. d. Chem. **180**, 173.

[6]) Journal of the chemical Society **71**, 522.

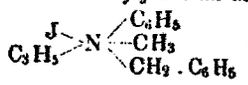
[7]) S. vorige Mittheilung.

Bei Betrachtung der bisherigen Ergebnisse in der Stereochemie des Stickstoffs boten somit die rein aromatischen[1]) Vertreter der Ammoniumbasen die günstigste Aussicht, einen Beitrag zur Lösung dieses Problems zu liefern, wenn auch die durch den Phenylrest stark herabgesetzte Additionsfähigkeit der tertiären Basen eine geringe Auswahl in den anzulagernden Radicalen liess.

Zufällig erwies sich das System Benzylallylmethylphenylammoniumjodid für diesen Zweck besonders geeignet, da es einerseits noch gerade an der Bildungsgrenze steht, andererseits zwei grosse Radicale enthält, welche nicht durch Platzwechsel etwa auftretende Isomerie wieder zum Verschwinden bringen konnten; ausserdem zeichnete es sich durch besondere Neigung zum Krystallisiren aus.

Dieses vollständig asymmetrische Salz wurde auf drei verschiedenen Wegen dargestellt:

1. durch Addition von Allyljodid an Methylbenzylanilin:

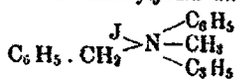


(α);

2. durch Addition von Methyljodid an Benzylallylanilin:

(β);

3. durch Addition von Benzyljodid an Allylmethylanilin:



(γ).

Das Ergebniss der vergleichenden Darstellung war, dass die Producte nach 1. und 3. chemisch und krystallographisch identisch sind, während der nach der zweiten Methode gewonnene Körper zwar dieselbe chemische Zusammensetzung hat, aber sich physikalisch durch Schmelzpunkt, specif. Gewicht u. s. w., vor allen aber durch die

[1]) Die erste asymmetrische Stickstoffverbindung der aromatischen Reihe, das Methyläthylamylphenylammoniumchlorid, ist von A. W. Hofmann (Ann. d. Chem. 79, 14) dargestellt, und zwar in Form eines amorphen Chloroplatinats. Später versuchten A. Claus und H. Hirzel einen Beitrag zur Isomeriefrage zu liefern durch verschiedenartige Darstellung des Methylpropyläthylphenylammoniumjodids; da aber auf jedem Wege nur nichtkrystallisirbare Syrupe erhalten wurden, so sind die daraus gezogenen Schlussfolgerungen unbegründet, denn die Erkennung der Isomeren beruht im Wesentlichen auf den Unterschieden im Schmelzpunkt, Krystallsystem u. s. w. Diese Berichte 19, 2790.

Dass auch bei dreiwerthigem Stickstoff drei verschiedene Radicale je nach ihrer Stellung Isomerie hervorrufen können, haben von Miller und Plöchl gezeigt. (Diese Berichte 29, 1466.)

charakteristischen krystallographischen Eigenschaften von den anderen beiden unterscheidet.

Dass hier zum ersten Mal nicht labile Isomere vorliegen, geht daraus hervor, dass es bis jetzt nicht gelang, das eine in das andere umzulagern.

Zur bequemeren Orientirung sind die drei Producte vorläufig als α-, β- und γ-Salz bezeichnet.

Vor der Beschreibung der einzelnen Modificationen seien kurz Angaben über die Darstellungsmethoden der Ausgangsmaterialien gemacht.

α-Benzylallylmethylphenylammoniumjodid, $C_{17}H_{20}NJ$.

Das zur Gewinnung dieses Salzes erforderliche Methylbenzylanilin[1]) wird am bequemsten durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Methylanilin dargestellt.

32.1 g Methylanilin werden mit 37.9 g Benzylchlorid $2^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das gebildete Chlorhydrat mit concentrirter Natronlauge zerlegt, das entstandene Oel abgeschoben und nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vacuum destillirt. Bei 41 mm Druck enthielten zwei Fractionen bis 170° geringe Mengen des Vorlaufs, drei Fractionen von 170—190°, von 190—198°, von 198—203° bildeten die Hauptmenge (29.9 g). Diese vereinigt noch einmal bei einem Druck von 60 mm rectificirt, ergaben folgende weitere Fractionen:

I.	— 205°	Vorlauf.
II.	205—210°	24.4 g.
III.	210—212°	

Das so erhaltene, fast farblose Oel ist frei von Dibenzylanilin[2]), dessen Bildung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Benzylanilin sich nicht vermeiden lässt.

Je 20 g Benzylmethylanilin werden mit 17 g Allyljodid durchgeschüttelt und etwa 24 Stunden sich selbst überlassen. Es hat sich ein fester, braungelber Krystallkuchen gebildet, der nach dem Zerschlagen des Gefässes auf Thon ausgepresst wird.

Die Krystallisation kann aus den verschiedensten Lösungsmitteln vorgenommen werden, aus siedendem Alkohol oder Wasser, am besten aber aus 50-procentigem Alkohol unter Vermeidung eines Ueberschusses von Lösungsmitteln; schwer löslich in Chloroform, Ligroïn, Aether und Aceton, in der Kälte auch in den übrigen Lösungsmitteln. Die Dämpfe der heissen Lösungen wirken in der heftigsten Weise zu Thränen reizend, wahrscheinlich in Folge partieller Abspaltung von

[1]) Vergl. Noelting, Jahresbericht für Chemie 1883, 702.

[2]) Siehe vorige Mittheilung.

Benzyljodid. Beim Erkalten bilden sich farblose, mitunter etwas gelblich gefärbte, scharfkantige Spiesse, die bei 140—142° unter Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen, jedoch ist der Schmelzpunkt nicht immer scharf, da er mit der Dissociationstemperatur zusammenfällt.

Zur Analyse wurden die aus Alkohol-Aether sich in federförmigen Aggregaten abscheidenden farblosen Krystalle bei 100° getrocknet.

0.1254 g Sbst.: 0.2548 g CO_2, 0.062 g H_2O.
0.170 g Sbst.: 6 ccm N (21°, 760 mm).
0.2544 g Sbst.: 6.85 ccm $^1/_{10}$-N.-$AgNO_3$.

$C_{17}H_{20}NJ$. Ber. C 55.89, H 5.48, N 3.82, J 34.8.
Gef. » 55.43, » 5.50, » 4.01, » 34.2, 35.0.

Die krystallographische Untersuchung des »α-Jodids« verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. A. Fock, welcher mir darüber Folgendes mittheilt:

Krystallsystem: rhombisch.
a : b : c = 0.8915 : 1 : 0.6637.

Beobachtete Formen: m = {110} ∞P und r = {101} P∞.

Die trüben Krystalle sind kurz prismatisch und zwar meist nach der Achse b, bisweilen auch wohl nach der Verticalachse, und zeigen Dimensionen bis zu etwa 2 mm. Sämmtliche Flächen geben schlechte Spiegelbilder, sodass die Messungsresultate mit einem Fehler bis zu ca. $^1/_{12}$ Grad behaftet sein können. Anzeichen für Hemiëdrie oder Hemimorphie waren nicht aufzufinden:

	Beob.	Ber.
m : m = (110) : (1$\bar{1}$0) =	83° 26′	—
r : r = (101) : ($\bar{1}$01) =	73° 20′	—
m : r = (110) : (101) =	62° 32′	63° 43′

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach b {010}.

Ebene der optischen Axen = c {001}.

Erste Mittellinie = Axe b.

2E = ca. 95° (nach Schätzung).

Dispersion der Axen gering und bei der Unvollkommenheit des Materials nicht mit Sicherheit zu bestimmen.

Dem »α-Jodid« lässt sich in heisser, wässriger Lösung mittels Silberoxyd das Jod entziehen, die entstandene asymmetrische Base reagirt stark alkalisch; mit Salzsäure neutralisirt, entsteht ein krystallinisches Chlorid, dessen wässrige Lösung ein gelbliches, amorphes Chloroplatinat liefert.

Die freie Ammoniumbase giebt mit je einem Molekül *d*-Weinsäure bezw. *d*-Camphersäure saure Salze, die bis jetzt allen Versuchen, sie aus dem syrupösen in den krystallinischen Zustand überzuführen, widerstanden.

β-Benzylallylmethylphenylammoniumjodid.

Dieses stereoisomere Jodid wurde durch Addition von Jodmethyl an Benzylallylanilin dargestellt; diese bisher noch nicht beschriebene Base wurde ihrerseits aus Allylanilin und Benzylchlorid gewonnen. Das von Schiff[1]) zuerst dargestellte Allylanilin entsteht durch Einwirkung von Allyljodid auf Anilin in der Kälte; die Destillation der an der Luft sich bald braun färbenden Base geschieht zweckmässig bei vermindertem Druck; die Ausbeute ist nicht befriedigend.

Benzylallylanilin, $(C_3H_5)(C_6H_5)N(CH_2.C_6H_5)$.

20 g Allylanilin werden mit 19 g Benzylchlorid 1½ Stunden auf 100° erwärmt, das gebildete Chlorhydrat mit Natronlauge zerlegt, die Base abgehoben und der wässrige Theil zweimal mit möglichst wenig Aether ausgeschüttelt. Der mit dem Oel vereinigte Extract wird über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck destillirt. Es bildet sich meistens nur eine geringe Menge Vorlauf, aus unverändertem Allylanilin und Benzylchlorid bestehend. Die Hauptmenge siedet unter 5 mm Druck von 180—210°; von 210—240° geht ein dickes Oel über, das bald erstarrt und sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als Dibenzylanilin vom Schmp. 71—72° erweist. Die Hauptfraction ist nach abermaliger Rectification unter 42 mm Druck reines, von 215—225° siedendes Benzylallylanilin. Die Ausbeute leidet sehr unter den wechselnden Mengen von Dibenzylanilin, die sich als Nebenproduct bilden.

0.0997 g Sbst.: 5.4 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{16}H_{17}N$. Ber. N 6.29. Gef. N 6.46.

Das Benzylallylanilin ist in frischem Zustande ein fast farbloses, schwer bewegliches, eigenthümlich riechendes Oel, das sich mit Mineralsäuren unter Erwärmung zu gut krystallisirenden Salzen verbindet. Zur Charakterisirung der Base wurde durch Lösen in alkoholischer Salzsäure und Fällen mit Aether das Chlorhydrat dargestellt; dasselbe krystallisirt aus Alkoholäther in zarten, farblosen Blättchen vom Schmp. 220—221°.

0.5481 g Sbst. verbrauchten 23.15 ccm $^1/_{10}$-N.-Silbernitrat.

$C_{16}H_{18}NCl$. Ber. Cl 14.46. Gef. Cl 14.97.

Löslich in heissem Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Aether und Ligroïn; die wässrige Lösung giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid charakteristische Niederschläge.

Versucht man das Benzylallylanilin auf dem umgekehrten Wege durch Einwirkung von Allylbromid (26.4 g) auf Benzylanilin (40 g)

[1]) Ann. d. Chem. Suppl.-Bd. 3, 364.

darzustellen, so erhält man nur ganz geringe Mengen des gewünschten Productes: Bei einem Druck von 52 mm enthalten die Fractionen von 190—225° 13.6 g unverändertes Benzylanilin, von 225—230° 3 g Benzylallylanilin; der Rest von 230—270° ist **Dibenzylanilin**, das, aus 96-proc. Alkohol einmal krystallisirt, bei 71° schmilzt[1]) und fast rein ist:

0.1202 g Sbst.: 0.3564 g CO_2, 0.1184 g H_2O.

Dibenzylanilin. $C_{20}H_{19}N$. Ber. C 87.91, H 6.96.
Gef. » 87.18, » 6.67.

Das Pikrat zeigte die von **Matjudaira**[2]) angegebenen Eigenschaften.

Zur Darstellung des

»β-**Jodids**«

werden 17.6 g Benzylallylanilin mit 13.6 g Jodmethyl 3—4 Tage stehen gelassen: es hat sich dann eine gelbliche, durchsichtige und äusserst zähflüssige Masse gebildet, die nur noch schwach nach Methyljodid riecht. Es gelingt selbst unter den grössten Vorsichtsmaassregeln, nur einen geringen Theil des Reactionsproductes in krystallisirtem Zustande zu gewinnen; dies geschieht durch Lösen in siedendem Alkohol, Abkühlen der erhaltenen Lösung auf 0° und vorsichtiges Einträufeln von Aether unter beständigem Kratzen mit dem Glasstabe. Sowie man bemerkt, dass die ausfallenden Krystallflitter anfangen, sich mit öligen Tropfen zu überziehen, hört man mit dem Zusatz von Aether auf, saugt schnell ab und wäscht die Krystalle mit wenig kaltem Alkohol aus. Das mit Alkohol verdünnte Filtrat liefert, in derselben Weise behandelt, noch eine kleine Menge Krystalle, der Rest bleibt meistens selbst bei monatelangem Stehen syrupös. Einmal im festen Zustande gewonnen, erhält man das Salz aus jedem Lösungsmittel in schönen, rhombischen Prismen, die namentlich durch vorsichtige Krystallisation aus heissem Wasser oder 50-proc. Alkohol zu fast centimeterlangen Individuen auswachsen. Das neue Jodid unterscheidet sich durch Habitus, Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. von dem α-Jodid, besitzt aber dieselbe chemische Zusammensetzung, wie schon aus der einfachen Synthese zu erwarten ist; zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

0.2058 g Sbst.: 8.2 ccm N (23°, 770 mm).
0.2225 g Sbst.: 0.1442 g AgJ.

$C_{17}H_{20}NJ$. Ber. N 3.82, J 34.8.
Gef. » 4.22, » 35.01.

---

[1]) Vergl. C. A. **Bischoff**, diese Berichte 31, 2674.
[2]) Diese Berichte 20, 1613.

Der Schmelz- bezw. Dissociations-Punkt[1]) ist ebenso wie beim α-Jodid von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig und liegt bei 158—159° (α-Jodid 140—142°) unter Bildung einer durch Ausscheidung von Jod braungefärbten Flüssigkeit. Für die definitive Unterscheidung vom α-Jodid war die krystallographische Untersuchung des β-Jodids maassgebend; trotzdem beide Jodide dem rhombischen System angehören, sind sie krystallographisch ganz verschieden, sowohl in Hinsicht auf die Axenverhältnisse, als auf das optische Verhalten: Hr. Dr. Fock theilt darüber Folgendes mit:

β-Jodid.

Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0.6779 : 1 : 1.0392.$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\ \infty P$, $b = \{001\}\ \infty \breve{P} \infty$, $q = \{011\}\ \breve{P} \infty$ und $l = \{013\}\ \frac{1}{3} \breve{P} \infty$.

Die etwas stengeligen, im Uebrigen aber glänzenden Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und bis zu 8 mm lang und $1\frac{1}{2}$ mm dick. Von den Formen der Prismenzone herrscht zumeist m $\{110\}$, von den Endformen dagegen l $\{013\}$ vor. Irgend welche Merkmale für Hemimorphie bezw. Hemiëdrie konnten in der äusseren Form nicht aufgefunden werden; auch die Spiegelbilder gaben in dieser Hinsicht keinen bestimmten Anhalt (vgl. u.).

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	68° 16′	—
$b : q = (010) : (011) =$	43° 54′	—
$l : l = (013) : (0\bar{1}3) =$	38° 3′	38° 13′
$m : q = (110) : (011) =$	66° 6′	66° 9′
$l : m = (013) : (110) =$	79° 29′	79° 25′

Spaltbarkeit vollkommen nach b $\{010\}$.

Ebene der optischen Axen = c $\{001\}$.

Erste Mittellinie = Axe b.

Die Spaltungslamellen nach b $\{010\}$ zeigen im Polarisationsinstrument allgemein ein gestörtes Interferenzbild; scheinbar lagern sich verschiedene Axenpaare mit den Winkeln 2E von ca. 50° und 70° über einander. Die Substanz besitzt also hiernach ein inhomogenes Gefüge und der Axenaustritt ist an verschiedenen Stellen ein verschiedener. Mit dem Mikroskop konnten indessen bei starker Vergrösserung einzelne homogene Stellen aufgefunden werden, welche dann auch eine normale Interferenzfigur gaben. Möglicherweise — wenn nicht wahrscheinlich, liegen hiernach in den Krystallen aus-

[1]) Charakteristisch ist beim Schmelzen die Bildung zweier Schichten, einer oberen hellen und einer unteren dunklen.

nahmslos Durchwachsung-zwillinge zweier monokliner (hemimorpher?) Individuen nach der Spaltungsfläche b {010} vor, und die geringe regelmässige Störung in dem optischen Verhalten resultirt deshalb, weil die erste Mittellinie der monoklinen Individuen etwa 10° gegen die Normale zur Spaltungsfläche (die dann als Querfläche zu betrachten) geneigt ist. Die Dispersion der Axen ist zu gering, um in dieser Hinsicht einen sicheren Schluss zu gestatten, und das Gleiche gilt auch von der Abweichung der ersten Mittellinie von der Normalen in den mikroskopischen Interferenzbildern, zumal bei der Unsicherheit der Auflagerung. Immerhin ist hier ein Fall von lamellarer Zwillingsbildung und somit von Pseudoracemie stark zu vermuthen.

Das »β-Jodid« giebt mit Silberoxyd die freie asymmetrische Ammoniumbase, aus welcher mittels Salzsäure ein »β-Chlorid« erhalten werden kann; dieser giebt mit Platinchlorid ein charakteristisches Chloroplatinat. Leider sind, wie aus dem oben Dargelegten erhellt, die Ausbeuten so schlecht, dass die Derivate der β-Reihe nicht eingehend studirt werden konnten. Das β-Jodid ist specifisch schwerer, als das α-Jodid.

γ-Benzylallylmethylphenylammoniumjodid.

Ein Versuch, auf dem dritten möglichen Wege ein weiteres stereoisomeres (γ-) Jodid darzustellen, nämlich durch Addition von Benzyljodid an Allylmethylanilin, ergab die zweifellose Identität des gewonnenen Productes mit dem oben beschriebenen »α-Jodid« aus Benzylmethylanilin und Allyljodid. Die Isomerie tritt also nur in einem solchen Systeme auf, welches einem Austausch der Radicale in der gegebenen Reihenfolge ungünstig ist; das ist offenbar aber nur im »β-System« der Fall, wo die zwei Radicale, deren gegenseitiger Austausch zur Identität führen würde, durch ein drittes getrennt sind; im α- und γ-System sind hingegen die in Betracht kommenden Radicale benachbart.

Als Material zur Darstellung des γ-(α-)Jodids diente das

Allylmethylanilin, $C_{10}H_{13}N$,

welches durch vorsichtiges Zusammenbringen von 21.4 g Methylanilin und 24.2 g Allylbromid und darauf folgendes ½-stündiges Erwärmen auf 100° in Form seines Bromhydrates erhalten wurde. Nach dem Zerlegen mit Aetzkali und dem Trocknen des abgeschiedenen Oels geht die reine Base bei 213° (755 mm) über. Wasserklare Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, die sich bei längerem Stehen bräunt.

0.1408 g Sbst.: 0.4188 g CO_2, 0.1128 g H_2O.

0.1544 g Sbst.: 12.5 ccm N (766 mm, 16°).

$C_{10}H_{13}N$. Ber. C 81.63, H 8.84, N 9.72.
Gef. » 81.05, » 8.90, » 9.51.

Aequimolekulare Mengen Methylallylanilin und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zusammengebracht scheiden das Pikrat zunächst

als Oel ab, das, aus einer grösseren Menge Alkohol langsam krystallisirt, in prächtigen, schwefelgelben Prismen ausschiesst. Chloroplatinat und Chloroaurat sind in Wasser verhältnissmässig leicht löslich. Das Allylmethylanilin ist das niedere Homologe des von Schiff[1]) durch längere Einwirkung von Aethyljodid auf Allylanilin erhaltenen Aethylallylanilins.

Zur Darstellung des

γ-Jodids

werden äquimolekulare Mengen Allylmethylanilin und Benzyljodid circa 1 Tag sich selbst überlassen. Der gebildete krystallinische Krystallkuchen wird in der beim α-Jodid angegebenen Weise aufgearbeitet. Chemische und physikalische Eigenschaften sind diejenigen der α-Verbindung; der Schmelz- bezw. Dissociations-Punkt liegt zwischen 139—141°, die Dämpfe der heissen, wässrigen Lösung reizen heftig zu Thränen; aus 50-procentigem Alkohol erhält man trübe, farblose Spiesse.

0.203 g Sbst.: 5.5 ccm, $^1/_{10}$-Normal-$AgNO_3$.

$C_{17}H_{20}NJ$. Ber. J 34.8. Gef. J 34.4.

Die krystallographische Untersuchung des γ-Jodids hat auch in dieser Richtung die völlige Identität mit der α-Verbindung ergeben: Krystallsystem rhombisch, a : b : c = 0.8915 : 1 : 0.6637.

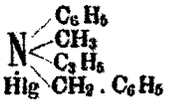
Da die weitere experimentelle Beschreibung von Stickstoffisomeren aus äusseren Gründen einer ausführlichen Mittheilung an anderem Orte vorbehalten ist, so sei hier nur eine kurze Uebersicht der Versuche gegeben, die Bedingungen des Auftretens der Stereoisomerie am fünfwerthigen Stickstoff aufzuklären.

Zunächst gelang es noch, ein zweites Paar isomerer Salze der oben beschriebenen Art zu fassen, nämlich die zugehörigen Bromide, das α(γ)-Bromid durch Addition von Allylbromid an Benzylmethylanilin bezw. von Benzylbromid an Allylmethylanilin, und das β-Bromid durch Addition von Methylbromid an Benzylallylanilin. Das α(γ)-Bromid krystallisirt in Prismen des rhombischen Systems, während das β-Bromid in Tafeln des monoklinen Systems erhalten wurde, die wahrscheinlich hemiëdrisch ausgebildet sind. Das α-Jodid ist völlig isomorph mit dem α-Bromid, während β-Jodid und Bromid keine Isomorphie[2]) zeigen. Charakteristische Unterschiede im Schmelzpunkt und im spec. Gewicht liegen in der Bromidreihe ebenfalls vor.

[1]) Ann. d. Chem. Suppl. 3, 365.

[2]) Bezüglich der wahrscheinlichen Gründe des Ausbleibens der Isomorphie muss auf die spätere ausführliche Mittheilung verwiesen werden.

Um zu erfahren, um wie viel in dem System

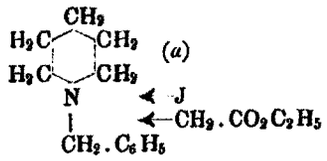


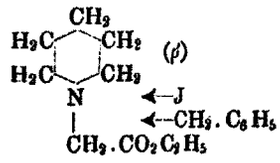
das grösste Radical verringert werden muss, um die Isomerie entweder durch directe Permutation oder durch indirecte, d. h. durch Umlagerung, zum Verschwinden zu bringen, wurde das Radical $CH_2 . C_6H_5$ durch $CH_2 . CH_3$ ersetzt. Das Ergebniss war, dass in dem System

eine direct krystallisirte Combination: Methyläthylanilin + Allyljodid die räumlich begünstigte ist; in diese gehen die beiden anderen (öligen) Combinationen durch geringe mechanische Einflüsse über.

Die Krystalle des Methyläthylallylphenylammoniumjodids gehören dem rhombischen System an und weisen Anzeichen von sphenoïdischer Hemiëdrie auf; ob unter gewissen Cautelen die »β-Combination« in einer besonderen, krystallisirten Form gewonnen werden kann, liess sich bisher nicht mit Sicherheit entscheiden. Die zugehörigen Chloride liefern schön krystallisirende Chloroplatinate.

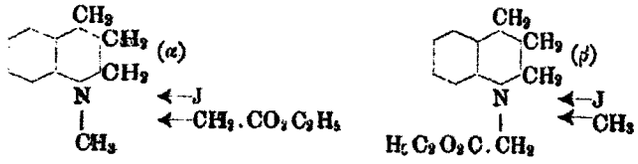
Nach diesen Ergebnissen lag es nahe, die Isomeriefrage auf die ringförmigen Verbindungen zu übertragen, und zwar zunächst auf Piperidiniumsalze, da in dieser Richtung bereits Versuche vorliegen. Es war denkbar, dass das Methylpropylpiperidiniumjodid, $C_5H_{10}N<\begin{smallmatrix}C_2H_5\\C_3H_7\end{smallmatrix}$, $\dot{J}$ de Brereton Evans' (s. o.) noch zu kleine, der Permutation fähige Radicale besitzt, welche etwa auftretende Isomerie beim Umkrystallisiren wieder zum Verschwinden bringen. Es wurden daher möglichst grosse, der Art nach ganz verschiedene Radicale in wechselnder Reihenfolge eingeführt und zwar auf Grund der in der vorigen Mittheilung beschriebenen Methode: durch Addition von Halogenessigestern an *N*-Alkylpiperidine. Das Additionsproduct von Jodessigsäureäthylester an Benzylpiperidin wurde mit α, dasjenige von Benzyljodid an Piperidoessigester mit β berechnet:





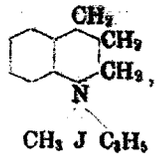
Der Vergleich der beiden Combinationen ergab, dass, trotzdem alle Operationen in der Kälte und unter Ausschluss von hydroxylhaltigen Lösungsmitteln vorgenommen wurden, der Schmelzpunkt derselbe ist. Der äussere Habitus erscheint zwar auf den ersten Anblick verschieden, da einerseits Tafeln, andererseits Prismen beobachtet werden können. Die krystallographische Untersuchung Dr. Fock's ergab aber, dass in beiden Fällen identische Krystalle des monoklinen Systems vorliegen. Aehnlich verhielten sich die Bromide, die Methylester und die Isopropylderivate.

Man wird nicht fehl gehen, wenn man den Grund des Ausbleibens der Stereoisomerie in der symmetrischen Constitution des Piperidinringes sucht; letzterer wurde daher durch den unsymmetrischen, aber sonst analogen Tetrahydrochinolinring ersetzt. Da aber das *N*-Benzyltetrahydrochinolin eine bedeutend geringere Additionsfähigkeit besitzt, als das entsprechende Piperidinderivat, musste ich mich vorläufig mit den Methylabkömmlingen begnügen: es wurde combinirt einerseits *N*-Methyltetrahydrochinolin mit Jodessigsäureäthylester (α), andererseits Tetrahydrochinolino-*N*-essigsäureäthylester mit Methyljodid (β):



Vergleichende Beobachtungen ergaben, dass die nunmehr wiederhergestellte Asymmetrie des Moleküls auch die erwartete Stereoisomerie wieder hervorruft: die Schmelzpunkte der Isomeren differiren um mehr als 40°, das α-Tetrahydrochinolinium-*N*-methylessigsäureesterjodid krystallisirt im monoklinen System ($\beta = 75^0 24'$), das isomere Jodid gehört zwar demselben Krystallsystem an, hat aber $\beta = 85^0 32'$, ersteres bildet Krystalle von rhomboëdrischem, letzteres solche von rhombischem Habitus.

Die Isomeren unterscheiden sich von den oben beschriebenen durch die grosse Labilität der α-Verbindung, welche häufig beim Umkrystallisiren — mitunter schon theilweise während der Darstellung — sich in die stabile β-Modification umlagert. Die genauen Bedingungen, eine Umwandlung des α-Jodids zu verhüten, müssen noch ermittelt werden. Frühere Versuche haben nämlich gezeigt, dass hydroxylhaltige Lösungsmittel, namentlich Wasser, beim Umkrystallisiren derartig labiler Combinationen vermieden werden müssen: als z. B. das Methylallyltetrahydrochinoliniumjodid,



einerseits durch Addition von Methyljodid an Allyltetrahydrochinolin, andererseits durch Addition von Allyljodid an Methyltetrahydrochinolin dargestellt wurde, erhielt ich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser identische Krystalle vom Schmp. 143°, welche dem monoklinen System ($\beta = 70^0\ 28^1/_2'$) angehören und sich nur durch den Habitus — einerseits Prismen, andererseits Tafeln — von einander unterscheiden. Würde es noch gelingen, in dem zuerst beschriebenen Tetrahydrochinolinsalz Methyl durch ein grösseres Radical zu ersetzen, so wäre eine dem entsprechend grössere Stabilität des α-Typus vorauszusagen.

Schliesslich sei erwähnt, dass auch tertiäre Benzylaminbasen in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden, da sie einerseits eine grössere Additionsfähigkeit als die bisher beschriebenen Basen besitzen, andrerseits eine grössere Variation in der Einführung von Radicalen erlauben, z. B.:

$$C_6H_5 . CH_2 . N\begin{smallmatrix} x \\ y \\ + z \end{smallmatrix} . Hlg \qquad C_6H_5 . CH_2 . N\begin{smallmatrix} x \\ z \\ + y \end{smallmatrix} . Hlg$$

$$C_6H_5 . CH_2 . N\begin{smallmatrix} y \\ z \\ + x \end{smallmatrix} . Hlg \qquad N\begin{smallmatrix} x \\ y \\ - z \end{smallmatrix} + Hlg . CH_2 . C_6H_5 .$$

Es können aber unter besonders günstigen Bedingungen 3, vielleicht sogar 4 Stereoisomere erwartet werden. Auch hier wurde das Radical — COOR mit Vortheil zur Verwendung gebracht. Durch Einwirkung von Chloressigester auf Isobutylbenzylamin wurde z. B. der Isobutylbenzylaminoessigsäuremethylester $(C_6H_5 . CH_2)(C_4H_9)N . CH_2 . CO_2 . CH_3$ als wasserklares Oel vom Sdp. 150—160° bei 62 mm Druck erhalten; dieser tertiäre Aminester addirt Allylbromid unter Bildung eines krystallinischen, asymmetrischen Bromids.

Es erübrigt noch, der Frage näher zu treten, ob auch doppelt gebundener Stickstoff, der nicht an einem Ringsystem Theil nimmt, die Fähigkeit besitzt, Stereoisomerie hervorzurufen, entsprechend dem Schema:

$$Ph . CH : \overset{Y}{\underset{Hlg}{N}} . X \qquad\qquad Ph . CH : \overset{X}{\underset{Hlg}{N}} . Y .$$

Die genauere Beschreibung der im zweiten Theil dieser Mittheilung erwähnten Isomeren, sowie die theoretische Verwerthung der gemachten Beobachtungen, namentlich die Aufstellung eines Modells des fünfwerthigen Stickstoffs, behalte ich mir für eine besondere Veröffentlichung vor.

---

68. Edv. Hjelt: Ueber Isobutylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 27. Februar.)

In einem vor Kurzem erschienenen Hefte der Annalen der Chemie hat Fittig gemeinschaftlich mit Burwell und Thron[1]) die Isobutylbernsteinsäure beschrieben. Da ich schon vor einiger Zeit die Säure synthetisch dargestellt und untersucht habe, benutze ich die Gelegenheit, einige ergänzende Notizen über dieselbe mitzutheilen.

Die Darstellung geschah aus Isobutyläthantricarbonsäure, welche aus Aethantricarbonsäureester und Isobutylbromid und Verseifen des Esters erhalten wurde. Die aus Benzol umkrystallisirte Isobutylbernsteinsäure schmolz bei 105°, während aus Wasser Krystalle erhalten wurden, die sich erst bei 107° verflüssigten. Die Analysen bestätigten die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_4$. Das Baryumsalz der Säure, $C_8H_{12}O_4Ba$, ist leicht, das Calciumsalz, $C_8H_{12}O_4Ca$, schwer löslich. Das Anhydrid ist flüssig. Wird es in Benzollösung mit *p*-Toluidin versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit die *p*-Tolilsäure, $C_6H_{12}(CO_2H).CO.NH.C_7H_7$, aus.

$C_{15}H_{21}O_3N$. Ber. N 5.38. Gef. N 5.68.

Die Tolilsäure löst sich leicht in Alkohol und Chloroform; sie ist unlöslich in Benzol und Ligroin. Mit warmem Benzol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie kleine blättrige Krystalle, die bei 135—136° schmelzen. Mit Acetylchlorid erwärmt, geht sie in das *p*-Tolil, $C_6H_{12}(CO)_2N.C_7H_7$, über.

$C_{15}H_{19}O_2N$. Ber. N 5.71. Gef. N 5.95.

Diese in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in Ligroïn schwer lösliche Verbindung krystallisirt aus heissem Ligroïn in kleinen Blättern, die sich unscharf zwischen 104 und 108° verflüssigen.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

[1]) Ann. d. Chem. 304, 271 und 285.

69. C. Paal und Herm. Stern: Ueber zwei isomere Chlordiphenacyle.

[Mittheilung aus dem pharmaceut.-chem. Institut der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 20. Febr.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor einiger Zeit berichtete der Eine von uns in Gemeinschaft mit C. Demeler[1]) »über zwei isomere Bromdiphenacyle«, welche als Nebenproducte bei der Einwirkung von Bromacetophenon (Phenacylbromid) auf Natracetessigester beobachtet worden waren, die sich aber bequemer und in reichlicherer Ausbeute auf dem von V. Fritz[2]) eingeschlagenen Wege der Behandlung von Bromacetophenon mit Natriumalkoholat oder alkoholischer Kali- und Natron-Lauge gewinnen lassen. Dabei fanden wir, dass, im Gegensatz zu den Angaben von Fritz, beim Arbeiten in der Kälte nur das niedriger schmelzende Isomere, in der Wärme dagegen ein Gemisch der beiden Bromdiphenacyle gebildet wird. Es lag nahe, diese Versuche auch auf das α-Chloracetophenon zu übertragen, um so zu den analogen Chlordiphenacylen zu gelangen.

Mit diesen Versuchen beschäftigt, fanden wir, dass in Beilstein's Handbuch d. org. Chemie[3]) zwei Verbindungen von der empirischen Formel des Chlordiphenacyls $C_{16}H_{13}ClO_2$ angeführt sind. Diese Substanzen waren vor mehr als 20 Jahren von W. Staedel und L. Rügheimer[4]) als Nebenproducte bei der Einwirkung von Ammoniak auf »Chloracetylbenzol« (Phenacylchlorid) gewonnen worden. Die beiden Forscher stellten für die zwei Isomeren die Formeln: $C_6H_5.CO.CHCl.CH_2.CO.C_6H_5$ oder $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CO.CH_2Cl$ auf, hielten jedoch die letztere deshalb für wahrscheinlicher, »weil sich so die Bildung zweier Isomeren leichter verstehen lässt«. Wir stellten die beiden Verbindungen sowohl nach den Angaben Staedel's und Rügheimer's durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf das in Aether gelöste Chloracetophenon, als auch durch Behandlung einer absolut alkoholischen Lösung des letzteren mit Natriumalkoholat dar. Diese Methode lieferte, wie vorauszusehen, bessere Ausbeuten, stets aber entstanden beide Isomere neben einander und wurden nach dem Verfahren Staedel's und Rügheimer's getrennt.

Bei der völligen Gleichheit, welche zwischen der Bildungsweise der beiden Bromdiphenacyle (l. c.) und der zwei isomeren Chlorverbindungen besteht, war die Auffassung letzterer als Chlordiphenacyle gerechtfertigt und fand ihre Bestätigung in dem Verhalten dieser Körper bei der Reduction, wodurch beide in das bei 145°

---

[1]) Diese Berichte 29, 2092. [2]) Diese Berichte 28, 3028, 1750.
[3]) Bd. III, pag. 120 (III. Auflage).
[4]) Diese Berichte 9, 1758; 13, 836.

schmelzende Diphenacyl $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . C_6H_5$ übergeführt wurden.

Ob die Verschiedenheit der beiden Chlordiphenacyle auf Desmotropie, oder auf räumliche Isomerie im Sinne der für die beiden Bromdiphenacyle aufgestellten möglichen Formeln (l. c.) zurückzuführen ist, lässt sich vorläufig nicht entscheiden.

Chlordiphenacyl vom Schmelzpunkt 117°

wurde sowohl nach dem Verfahren von Staedel und Rügheimer (Einleiten von Ammoniak in die ätherische Chloracetophenonlösung), als auch durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf in Alkohol gelöstes Chloracetophenon dargestellt. Das hierbei nach beiden Methoden entstehende Gemisch der zwei Isomeren wurde durch Behandlung mit kaltem Benzol getrennt, in welchem sich, wie ebenfalls schon von Staedel und Rügheimer angegeben ist, die niedriger schmelzende Verbindung erheblich leichter löst, als die Substanz vom Schmp. 154°. Durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol wird das Chlordiphenacyl in Form weisser, bei 117° schmelzender Nadeln erhalten.

0.1386 g Sbst.: 0.3571 g CO_2, 0.0625 g H_2O.

$C_{16}H_{13}ClO_2$. Ber. C 70.46, H 4.77.
Gef. » 70.27, » 5.01.

Chlordiphenacyl vom Schmelzpunkt 154—155°.

Das durch Umkrystallisiren gereinigte Präparat zeigte die von Staedel und Rügheimer angegebenen Eigenschaften.

0.197 g Sbst.: 0.507 g CO_2 und 0.0864 g H_2O.

$C_{16}H_{13}ClO_2$. Ber. C 70.46, H 4.77.
Gef. » 70.19, » 4.87.

Reduction der beiden Chlordiphenacyle.

Die beiden Isomeren lieferten durch Kochen ihrer alkoholischen Lösungen mit Zinkstaub glatt das bei 145—146° schmelzende Diphenacyl.

0.1355 g Sbst.: 0.402 g CO_2 und 0.0795 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.67, H 5.88.
Gef. » 80.91, » 6.32.

Neben dem Diketon entstanden bei der Reduction auch ölige Nebenproducte, die der Hauptsache nach aus Acetophenon bestanden, das durch Geruch und Flüchtigkeit als solches erkannt wurde.

Die Chlordiphenacyle verhalten sich demnach bei der Reduction genau wie die beiden Bromdiphenacyle.

70. C. Paal und Herm. Stern: Ueber Joddiphenacyl.

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

(Eingegangen am 20. Febr.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im Anschlusse an die vorhergehende Mittheilung berichten wir über Versuche, aus dem Phenacyljodid zu den zwei isomeren Joddiphenacylen zu gelangen:

$$2\,C_6H_5 . CO . CH_2J + NaHO = C_6H_5 . CO . CHJ . CH_2 . CO . C_6H_5 + NaJ + H_2O.$$

Phenacyljodid, das unseres Wissens nach noch nicht beschrieben wurde, bildet sich leicht und glatt durch Einwirkung von überschüssigem Jodkalium auf ω-Chlor- oder Brom-Acetophenon:

$$C_6H_5 . CO . CH_2\,Br + KJ = KBr + C_6H_5 . CO . CH_2J.$$

Die Einwirkung von Natriumalkoholat oder alkoholischer Kali- und Natron-Lauge auf das Jodacetophenon nimmt dagegen keinen glatten Verlauf. Neben viel amorphen Producten konnte eine hochschmelzende, krystallisirte Substanz erhalten werden, die auf Grund der Bildungsweise und Zusammensetzung als Joddiphenacyl aufzufassen ist. Ein Isomeres desselben zu isoliren, gelang nicht, wenigstens konnte aus den amorphen Reactionsproducten nichts Krystallisirbares abgeschieden werden.

Phenacyljodid (ω-Jodacetophenon), $C_6H_5 . CO . CH_2J$.

Zu seiner Darstellung wurde ω-Chlor- oder Brom-Acetophenon (1 Mol.-Gew.) in der 3—4-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst, eine möglichst concentrirte, wässrige Jodkaliumlösung (2 Mol.-Gew.) hinzugegeben und die Mischung 1—2 Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die Umsetzung ist eine vollständige. Nach beendigter Einwirkung wurde mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene, schwere, dunkle Oel in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit wässrigem, unterschwefligsaurem Natrium entfärbt, dann mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und im evacuirten Exsiccator, vor Licht geschützt, verdunstet. Wir erhielten so das Phenacyljodid als schwach gelbliches, schweres Oel, das bei Winterkälte zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, die schon bei Zimmertemperatur wieder schmilzt. Bemerkenswerth ist die enorme Löslichkeit der Substanz in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Selbst mit niedrig siedendem Petroleumäther ist sie in jedem Verhältniss mischbar, die Krystalle zerfliessen schon in petrolätherhaltiger Luft infolge Absorption der Petroleumätherdämpfe.

Die Jodverbindung durch Umkrystallisiren vollständig zu reinigen, war nicht möglich, da sie auch bei niedriger Temperatur erst nach

vollständiger Entfernung des Lösungsmittels in den krystallinischen Zustand — derbe, weisse Nadeln oder Spiesse — übergeht.

Die Verbindung ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und besitzt denselben stechenden Geruch, wie die analoge Chlor- und Brom-Verbindung.

Phenacyljodid zersetzt sich am Lichte langsam unter Freiwerden von Jod. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe.

0.252 g Sbst.: 0.240 g AgJ.

C_8H_7OJ. Ber. J 51.62, Gef. 51.49.

Joddiphenacyl, $C_{16}H_{13}JO_2$.

Wird das vorstehend beschriebene Phenacyljodid mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat in ganz geringem Ueberschuss versetzt, so beginnt sogleich die Einwirkung unter Ausscheidung eines Gemenges von Jodnatrium und Joddiphenacyl. Die Ausscheidung wurde nach längerem Stehen von der Lösung abfiltrirt, durch Waschen mit Wasser das Jodnatrium entfernt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die neue Verbindung krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in feinen, verfilzten, lichtbeständigen Nadeln vom Schmp. 215°, die sich nur schwer in Alkohol, leichter in Essigester lösen. Die Substanz ist durchaus einheitlicher Natur. Da die Ausbeute sehr zu wünschen übrig liess, so wurde auch die Einwirkung von verdünnter alkoholischer Kali- und Natron-Lauge auf das Phenacyljodid versucht und zwar sowohl in der Kälte als auch bei längerer Erwärmung. Aber es gelang so, weder die Ausbeute zu verbessern, noch das gesuchte Isomere aufzufinden.

0.1316 g Sbst.: 0.254 g CO_2, 0.0433 g H_2O.

0.1455 g Sbst.: 0.093 g AgJ.

$C_{16}H_{13}JO_2$. Ber. C 52.75, H 3.57, J 34.88.

Gef. » 52.71, » 3.65, » 34.54.

Da das isomere Joddiphenacyl leichter löslich und somit in den alkoholischen Mutterlaugen vorhanden sein konnte, so wurden auch diese, welche mit Rücksicht auf die geringe Ausbeute an schwerlöslichem Joddiphenacyl das Hauptproduct der Reaction enthalten mussten, mit Wasser gefällt. Es resultirte eine amorphe, gelbliche Masse, welche von den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel aufgenommen wurde, aus der aber kein krystallisirender Körper gewonnen werden konnte.

71. A. Bistrzycki und H. Simonis: Synthese von Pyridazonderivaten.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Während die aromatischen *o*-Aldehydsäuren schon zu zahlreichen Ringbildungen zwischen ihren Seitenketten gedient haben, sind die ganz ähnlich gebauten aliphatischen 1,4-Aldehydsäuren auf ihre Fähigkeit, Derivate mit geschlossener Atomkette zu liefern, bisher fast gar nicht geprüft worden. Wir haben begonnen, die leichtest zugängliche 1,4-Aldehydsäure, die Mucobromsäure, $\begin{matrix}\ddot{C}Br.COOH\\ \ddot{C}Br.CHO\end{matrix}$, in dieser Richtung zu studiren. Trotzdem unsere Untersuchungen noch bei weitem nicht abgeschlossen sind, sehen wir uns doch schon jetzt zur Mittheilung einiger Resultate veranlasst durch die in der Sitzung vom 13. Februar 1899 vorgetragene Arbeit der HHrn. S. Gabriel und J. Colman über »eine Darstellung des Pyridazins und seiner Derivate«.

Erhitzt man eine concentrirte alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Mucobromsäure und Phenylhydrazin eben bis zum Sieden und lässt dann erkalten, so scheidet sich aus dem dunkelgelben Reactionsgemisch auf Zusatz von etwas Wasser ein gelber Niederschlag ab. Er erweist sich unter dem Mikroskop als ein Gemisch von zwei Körpern, nämlich von tief gelben, relativ grossen Prismen und von kleinen, fast farblosen Nadeln. Erstere sind in verdünnter Sodalösung löslich, letztere nicht. Es lag daher von vornherein nahe[1]), jene Prismen als die

Mucobromphenylhydrazonsäure, $\begin{matrix}\ddot{C}Br.COOH\\ \ddot{C}Br.CH=N.NHC_6H_5\end{matrix}$,

und die Nadeln als inneres Anhydrid dieser Säure zu betrachten.

Die vermuthliche Hydrazonsäure liess sich leider in analysenreinem Zustande bisher nicht isoliren. Aus ihrer Lösung in wässriger Soda fällt sie auf Zusatz von Säuren nicht unverändert aus. Einige Krystalle, die aus dem Gemisch mechanisch herausgelesen worden waren, schmolzen zwischen 105 und 110°.

Dagegen gelang es leicht, das Hydrazonsäureanhydrid oder

Phenyldibrompyridazon, $\begin{matrix}BrC.CO.N.C_6H_5\\ BrC.CH:N\end{matrix}$

rein darzustellen. Entweder krystallisirt man einfach den in Sodalösung unlöslichen Antheil des Rohproductes wiederholt aus Alkohol um, oder besser, man kocht zunächst das ganze trockne Rohproduct

[1]) Vergl. z. B. Liebermann, diese Berichte 19, 764.

2 bis 3 Minuten mit Essigsäureanhydrid, um die beigemischte Säure in ihr inneres Anhydrid zu verwandeln. Zersetzt man dann das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Stehenlassen mit kaltem Wasser, so scheidet sich ein nunmehr einheitlicher Körper aus, der, aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt, glänzende, farblose, abgestumpfte, flache Prismen vom Schmp. 145° bildet. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig und Toluol. Verdünnte Mineralsäuren wie auch verdünnte Kalilauge lösen die Substanz nicht.

0.2068 g Sbst.: 0.2746 g CO_2, 0.0385 g H_2O.
0.2290 g Sbst.: 0.2509 g AgBr.
0.2640 g Sbst.: 20.8 ccm N (19°, 711 mm).

$C_{10}H_6Br_2N_2O$. Ber. C 36.36, H 1.82, Br 48.48, N 8.48.
Gef. » 36.22, » 2.07, » 48.69, » 8.49.

Die Analyse des Körpers, seine Entstehungsweise und sein Verhalten begründen die oben angenommene Constitutionsformel.

Dibrompyridazon.

Wenn man eine concentrirte, heisse, wässrige Lösung von 2.6 g Mucobromsäure mit einer Lösung von 1.3 g Hydrazinsulfat und 2.7 g krystallisirtem Natriumacetat versetzt, so geräth die Mischung freiwillig ins Sieden, und sofort scheidet sich ein Niederschlag (2.5 g) ab, der, wie im vorigen Falle, nicht ganz einheitlich ist. Es gelingt aber hier schon durch etwa dreimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, ein völlig reines Product in Form farbloser Nädelchen zu erhalten, die bei 224° schmelzen.

Sie sind unlöslich in Wasser und in Aether, wie auch in verdünnter Salzsäure, lösen sich aber in verdünnter Sodalösung besonders leicht beim gelinden Erwärmen.

0.2578 g Sbst.: 0.1758 g CO_2, 0.0234 g H_2O.
0.2297 g Sbst.: 0.3400 g AgBr.
0.2264 g Sbst.: 22.5 ccm N (15°, 713 mm).

$C_4H_2Br_2N_2O$. Ber. C 18.89, H 0.79, Br 63.00, N 11.03.
Gef. » 18.61, » 1.01, » 63.00, » 10.96.

Die Verbindung ist, wie die vorhin beschriebene, ein Hydrazonsäureanhydrid, $\begin{matrix} BrC.CO.NH \\ BrC.CH:N \end{matrix}$, das wohl besser als Dibrompyridazon bezeichnet wird. Im Sinne dieser Anschauung ist sie ein Analogon des Phtalazons[1]), dem sie allerdings im Verhalten gegen Salzsäure und Sodalösung nicht gleicht.

Pyridazone oder Ketodihydropyridazine sind zuerst[2]) durch (indirecte) Oxydation von Pyridazinonen oder Ketotetrahydropyridazinen dargestellt worden. Letztere sind aus γ-Ketonsäureestern und

[1]) Liebermann und Bistrzycki, diese Berichte 26, 535. Gabriel und Neumann, diese Berichte 26, 522.
[2]) Ach, Ann. d. Chem. 253, 46.

Hydrazinen schon mehrfach[1]) erhalten worden. Wir werden uns natürlich bemühen, die oben angenommene Constitution des Dibrompyridazons sicher zu stellen und es in andere einfache Derivate des Pyridazins[2]), womöglich in dieses selbst, überzuführen.

Baryumsalz, $\begin{matrix} BrC.COOba \\ BrC.CH:N.NH_2 \end{matrix} + {}^1/_2 H_2O$ (I)

oder $\begin{matrix} BrC.CO.Nba \\ BrC.CH:N \end{matrix} + 1^1/_2 H_2O$ (II). [ba = $^1/_2$ Ba].

Das Dibrompyridazon bildet mit heissem Barytwasser ein Baryumsalz, das in schönen, weissen, wasserhaltigen Nadeln ausfällt. Bei 110° getrocknet, färbt sich das Salz intensiv gelb und verliert (auf das halbirte Molekül berechnet) $1^1/_2$ Moleküle Wasser.

0.2270 g Sbst.: 0.0171 g H_2O, 0.0774 g $BaSO_4$.

$C_4HBr_2N_2Oba + 1^1/_2 H_2O$. Ber. H_2O 7.94, Ba 20.15.
Gef. » 7.72, » 20.05.

Es bleibe vorläufig dahingestellt, ob dieses Salz unter Aufspaltung des Pyridazonringes zu Stande gekommen ist: Formel I, oder ob es der Formel II entspricht[3]). Im ersteren Falle könnte beim Erhitzen des Salzes auf 110° eine Rückbildung des Ringes (unter Wasserabspaltung) angenommen werden.

Mucobromoximsäureanhydrid, $\begin{matrix} BrC.CO.O \\ BrC.CH:N \end{matrix}$.

Wir haben auch die Einwirkung von Hydroxylamin — aus dem Chlorhydrat durch die äquivalente Menge Soda freigemacht — auf eine kalte wässrige Lösung von Mucobromsäure eingehend untersucht (1897). — Beim Niederschreiben dieser Zeilen bemerken wir indessen, dass diese Reaction bereits 1894 von Hill und Cornelison[4]) studirt worden ist. Die schöne Arbeit der genannten Herren war uns entgangen, da sie in dem (früheren) Referatentheil dieser Berichte, den wir für vollständig gehalten hatten, fehlt.

Wir beschränken uns nun darauf, zu bemerken, dass sich unsere Beobachtungen mit denen von Hill und Cornelison decken. Den Schmelzpunkt des Oximsäureanhydrids (von uns aus Benzol-Ligroïn krystallisirt) fanden wir bei 125°, während Hill und Cornelison 117—118° angeben, wobei sie allerdings bemerken, dass er sich je nach den Bedingungen des Erhitzens als variabel erwies.

Freiburg, Schweiz, I. Chem. Laboratorium der Universität.

[1]) Z. B. von E. Fischer, Ann. d. Chem. 236, 147 und Curtius, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 50, 524.

[2]) E. Täuber, diese Berichte 28, 454.

[3]) Vergl. Liebermann und Bistrzycki, diese Berichte 26, 583.

[4]) American Chem. Journ. 16, 277.

72. H. W. Bakhuis-Roozeboom: Löslichkeit und Schmelzpunkt als Kriteria für racemische Verbindungen, pseudoracemische Mischkrystalle und inactive Conglomerate.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Unter den Kriterien für racemische Verbindungen ist bereits mehrmals die Aufmerksamkeit gerichtet worden auf die Löslichkeits- und auf die Schmelzungs-Erscheinungen, jedoch nicht in dem Maasse, dass die Sache principiell erledigt ist, zumal weil die dritte Kategorie, die pseudoracemischen Mischkrystalle, welche von den HHrn. Kipping und Pope[1]) entdeckt wurden, dabei nicht in Betracht gezogen sind.

Ich möchte deshalb die Aufmerksamkeit der Herren, welche in diesem Gebiete arbeiten, auf folgende Betrachtungen lenken, die ich in Kurzem in ausgedehnterer Weise in der Zeitschrift für physikalische Chemie darlegen will.

I. Löslichkeit.

Mit den Gesetzen der Löslichkeitsbeeinflussung ist meistens nichts anzufangen, eben weil diese nur für verdünnte Lösungen gültig sind. Bessere Auskunft giebt die Bestimmung der Anzahl der Lösungscurven bei bestimmter Temperatur.

Die erste Untersuchung, welche hierauf hinweist, ist diejenige von Kenrick[2]) über das Ammoniumbimalat, jedoch sind dabei noch nicht die Lösungscurven bei constanter Temperatur bestimmt, welche geeignet sind, die Unterschiede am schärfsten zum Ausdruck zu bringen.

Aus der Phasenregel lässt sich Folgendes ableiten: Es sei *Oa* der Gehalt der Lösung gesättigt mit *D*-Körper, *Ob* der gleich grosse Gehalt der Lösung, gesättigt mit *L*-Körper bei der nämlichen Temperatur.

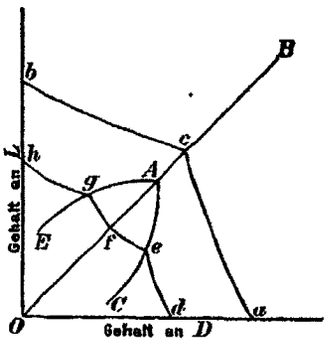


Fig. 1.

Durch Hinzufügung der Antipode zu der Lösung wird jede Löslichkeit geändert; man bekommt die beiden Curven *ac* und *bc*, wenn bei der betrachteten Temperatur keine racemische Verbindung sich ausscheiden kann. Die Richtung beider Curven wird bestimmt durch alle die Erscheinungen, welche in der Lösung stattfinden können, und ist daher nur insofern bestimmt, als wegen der vollkommenen Gleichwerthigkeit der beiden Antipoden die ganze Figur symmetrisch ist, sodass die Lösung *c*, welche sowohl

[1]) Journ. Chem. Soc. 71, 99. [2]) Diese Berichte 30, 1749.

mit *D*-Körper wie mit *L*-Körper gesättigt ist, gleich viel von beiden enthält, also auf der Linie *OB* liegt, die den Axenwinkel halbirt. Diese Lösung ist deshalb inactiv[1]), auch wenn der *D*-Körper und der *L*-Körper in ungleicher Menge am Boden liegen.

Ist bei einer anderen (in der Figur niedrigeren) Temperatur wohl eine racemische Verbindung möglich, so bekommen wir drei Löslichkeitscurven: *de*, *efg* und *gh*, von welchen die mittlere für die Verbindung gilt. Dabei stellt *f* die reine Löslichkeit der Verbindung dar, *e* und *g* diejenigen der Conglomerate von *R* + *D* oder *R* + *L*.

Ich wähle diesen Namen Conglomerat für alle Gemische zweier fester Körper, in denen sie getrennt nebeneinander bestehen, um Verwechselung mit Mischkrystallen vorzubeugen.

Bei der Umwandlungstemperatur verschwindet die mittlere Curve — Punkt *A*. Die Lösung ist hier also auch stets inactiv.

Liegt also ein inactives Conglomerat von *D* + *L* vor, so wird man nur eine Lösung, wie *c*, bekommen, auch bei Ueberschuss von *D* oder *L*. Liegt eine racemische Verbindung vor, so bekommt man drei Lösungen, *f*, *e* oder *g*, je nachdem man von der reinen Verbindung ausgeht oder Ueberschuss an *D* oder *L* zufügt.

Erscheinungen bei der Verdampfung.

Versuche hierüber wurden vor Kurzem durch Kipping und Pope ausgeführt[2]). Sie hätten zu dem Ergebniss führen müssen, dass wenn keine racemische Verbindung existirt, die Verdampfung einer Lösung, die einen Ueberschuss an *D* oder *L* enthält, stets zum Punkte *c* führt. Abgesehen von einzelnen kleinen Abweichungen war dies auch der Fall bei den Natriumammoniumtartraten.

Dagegen hätten sie beim Kaliumnatriumtartrat, das bei 15° racemische Verbindung liefert, bei Ueberschuss von *D*-Salz die Lösung zum Punkte *e*, bei Ueberschuss von *L*-Salz zum Punkte *g* fortschreiten sehen müssen. Dass dies nicht der Fall war, muss nothwendig erklärt werden durch Ausbleiben des Racemats.

Die sich zuerst ausscheidenden Krystalle können je nach der Grösse des Ueberschusses an *D*- oder *L*-Körper, entweder dieser oder das Racemat sein, weshalb die für diesen Unterschied von den genannten Autoren gegebene Erklärung nicht gültig ist.

Partiell-racemische Verbindungen.

Ladenburg hat zuerst eine derartige Verbindung aufgefunden und damit Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt[3]).

D- und *L*-weinsaures Strychnin sind nun nicht mehr in Bezug auf die Löslichkeit gleichwerthig. Deshalb ist die Symmetrie der Fig. 1 aufgehoben und der Punkt *A* liegt im Allgemeinen nicht mehr auf

---

[1]) Siehe auch van t'Hoff, diese Berichte 31, 533.

[2]) Journ. Chem. Soc. Januar 1899, 36. [3]) Diese Berichte 32, 50.

der Linie *OB*, die den Axenwinkel halbirt; es besteht daher ein Umwandlungsintervall noch unterhalb der Temperatur, bei welcher sich die partiell-racemische Verbindung in ihre Componenten zerlegt.

Es ist also ganz irrig, wenn der Autor meint, dass bei der Umwandlungstemperatur die gesättigte Lösung wieder gleichviel *L*- wie *D*-Tartrat enthalten müsste. Auch hier würde genaue Untersuchung der Lösungscurven völlige Einsicht geben.

Bei einer Temperatur, bei welcher keine Verbindung besteht, muss man nur eine Lösung erhalten bei Ueberschuss an *D*- und *L*-Salz; bei einer Temperatur, wobei das Racemat sich im Umwandlungsintervall befindet, würde man deren zwei bekommen; ausserhalb dieses drei.

Pseudoracemische Mischkrystalle.

Mischkrystalle müssen, wie ich früher gezeigt habe, nur als eine feste Phase aufgefasst werden[1]).

Mischkrystalle aus optischen Antipoden sind, wenn sie existiren, wohl meist in allen Verhältnissen möglich. In solchem Falle würde man nur eine Lösungskurve bekommen, in Fig. 1 die Punkte *a* und *b* oder *d* und *h* verbindend und vollkommen symmetrisch.

Besteht bei niedrigeren Temperaturen eine racemische Verbindung, dann wird dadurch die continuirliche Curve stets nur theilweise unterbrochen. Das Schema der Lösungscurven von Fig. 1 ändert sich u. A. derart, dass *EA* und *AC* in eine continuirliche Curve übergehen. Auf diesen Punkt und auf die Erscheinungen bei der Verdampfung der Lösungen kann ich hier aber nicht näher eingehen, wiewohl die Sache Interesse bietet für das Ammoniumbimalat, wobei dergleiche Mischkrystalle[2]) von van 't Hoff beobachtet sind.

11. Schmelzpunkte.

Bis jetzt besteht die Meinung, dass, wenn ein inactiver Körper höheren Schmelzpunkt aufweist, als der *D*- und *L*-Körper, dies ein Beweis ist für die racemische Natur. Dagegen besteht Unsicherheit, wenn sein Schmelzpunkt gleich hoch oder niedriger gelegen ist.

Die vollständige Bestimmung der Schmelzcurven kann wieder vollkommene Sicherheit geben.

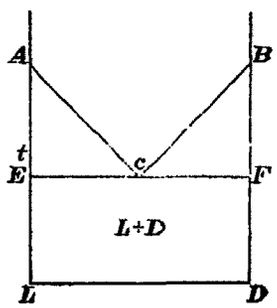


Fig. 2.

Besteht weder eine Verbindung noch Mischkrystalle, so muss nach den Ergebnissen, welche aus der Phasenregel abgeleitet sind, folgender Schmelztypus auftreten, siehe Fig. 2.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 504. [2]) Diese Berichte 31, 529.

Auf der horizontalen Axe sind die Mischungsverhältnisse von *L* und *D* aufgetragen, auf der verticalen die Temperatur.

A und *B* sind dann die gleich hoch liegenden Schmelzpunkte von *L* und *D*. *AC* ist die Erstarrungscurve von flüssigen Mischungen, welche *L* absetzen; *BC* diejenige für Mischungen, welche *D* absetzen. Jede Mischung erstarrt zuletzt in *C* zu einem inactiven Conglomerat von *L* und *D*, weil die Figur symmetrisch ist.

Giebt es dagegen eine racemische Verbindung, so sind die zwei Typen Figur 3 und 4 möglich.

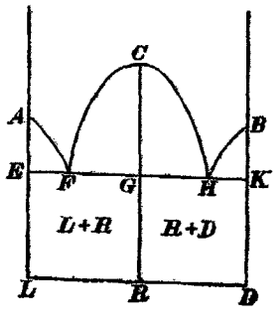


Fig. 3.

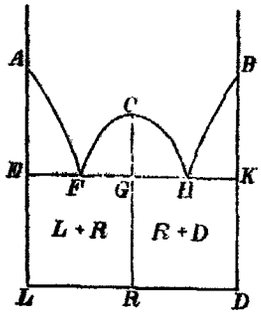


Fig. 4.

Hierin ist *C* der Schmelzpunkt der racemischen Verbindung, welcher in Fig. 3 höher, in Fig. 4 niedriger gelegen ist als die Schmelzpunkte *A* und *B*.

Die Erstarrung führt aber jetzt, dessen ungeachtet, stets zu drei Curven, deren mittlere zwei Aeste aufweist. Dadurch wird die Existenz der racemischen Verbindung völlig sichergestellt.

Giebt es endlich eine continuirliche Reihe Mischkrystalle, so wird man nur eine Erstarrungscurve bekommen, welche nicht — wie Kipping und Pope meinen — in der hier gegebenen Darstellung eine horizontale Linie bildet zwischen *A* und *B*, aber sehr wohl ein Maximum oder Minimum aufweisen kann, welches dann wieder bei 50 pCt. liegt. Ich glaube sogar aus ihren schönen Untersuchungen schliessen zu können, dass dieser Fall beim Camphersulfonsäurechlorid vorliegt. Ebenso vielleicht beim Carvontribromid von Wallach.

Nach diesen Betrachtungen liefert entweder höherer oder niedriger Schmelzpunkt keine Entscheidung über die Natur eines inactiven Körpers, sondern nur das Studium der ganzen Erstarrungscurve.

Eine Curve gilt für Mischkrystalle, zwei für ein inactives Conglomerat, drei für racemische Verbindung.

Wie diese Erstarrungserscheinungen sich ändern, wenn racemische Verbindung, Conglomerat und Mischkrystalle sich in einander

umwandeln, hierfür muss ich auf die oben angedeutete ausführliche Abhandlung verweisen.

Ich beschäftige mich eben mit Versuchen, um diese Gesetze an geeigneten Beispielen zu verificiren, und möchte die Herren Collegen, die über geeignetes Versuchsmaterial verfügen, bitten, die angedeuteten Versuche anzustellen oder mir dazu das Material zu überlassen.

Amsterdam, 12. Februar.

---

73. O. Emmerling: Zur Kenntniss des Sorbosebacteriums.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 1. März.)

G. Bertrand[1]) hat die interessante Beobachtung gemacht, dass ein Spaltpilz den im Saft der Vogelbeere (Sorbus aucuparia) vorkommenden Sorbit zu Sorbose oxydirt. Derselbe Mikrobe, den er »Sorbosebacterium« genannt hat, verwandelt auch Glycerin in Dioxyaceton, worauf Bertrand eine praktische Darstellung des letzteren gegründet hat. Er sprach dabei die Vermuthung aus, dieser Pilz sei vielleicht identisch mit dem von Brown[2]) beschriebenen, in der Essigfabrication auftretenden Bacterium xylinum. Letzteres ist leicht zugänglich, und da Hr. Bertrand mir eine Cultur seiner Mikroben freundlichst überliess, konnte ich eine Vergleichung vornehmen und bin in der Lage, Bertrand's Vermuthung zu bestätigen. Morphologisch wie biologisch stimmen beide überein.

Bei dieser Gelegenheit habe ich die Pilze noch nach einer andern Richtung untersucht. Auf geeigneten Nährflüssigkeiten, z. B. Bier, wachsen sie sehr üppig und bedecken in Folge ihrer ganz ausgesprochenen Neigung, Zooglöen zu bilden, die Oberfläche mit einer zähen, lederartigen Haut, welche nicht selten mehrere Centimeter stark wird.

Brown hat nun s. Z. angegeben, diese Zooglöamasse bestehe aus einer celluloseartigen Substanz. Wenn man dieselbe gründlich mit Alkali, Säure, Alkohol und Aether reinigt, so schrumpft sie zu einer dünnen pergamentähnlichen Membran von bedeutender Festigkeit zusammen. Sie ist jedoch in Kupferoxydammoniak nur wenig löslich und enthält noch zwischen 2 und 3 pCt. Stickstoff. Es lag nahe, an die Winterstein'schen[3]) Beobachtungen zu denken, nach welchen die höheren Pilze ausser Cellulose eine chitinartige oder mit Chitin identische Substanz enthalten.

[1]) Compt. rend. 126, 842, 984. [2]) Chem. Soc. 20, I, 638.
[3]) Diese Berichte 27, 3113; 28, 167.

Concentrirte Salzsäure brachte beim Erhitzen auf dem Wasserbade in 2 Stunden den grössten Theil obiger Membran in Lösung. Die zum Syrup eingedampfte Masse wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, der geringe Rückstand in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und nach dem Eindampfen über Schwefelsäure gestellt. Es schieden sich Krystalle aus, welche salzsäurehaltig waren und die Formen des salzsauren Glucosamins zeigten. Fehling'sche Lösung wurde reducirt. Auf Thon abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, wogen sie 0.2 g. Die ursprüngliche Pilzhaut (in feuchtem, unreinem Zustande) betrug 110 g.

$C_6H_{13}NO_5 . HCl$. Ber. Cl 16.47. Gef. Cl 16.21.

Diese Bildung von Glucosamin beweist, dass die Zellmembran des Sorbosebacteriums resp. Bacterium xylinum nicht aus reiner Cellulose besteht, sondern auch einen chitinartigen Körper enthält, und dass diese Substanz nicht nur bei den höheren Pilzen, sondern auch bei den niedrigsten Vertretern der Pflanzenwelt vorkommt, was auch G. Ruppel[1]) bezüglich der Tuberkelbacillen wahrscheinlich gemacht hat.

74. O. Emmerling: Das Verhalten von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton gegen Hefe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 1. März.)

Der Erste, welcher aus Glycerin durch Oxydation mittels Salpetersäure oder auch durch Elektrolyse eine Substanz erhielt, welche alkalische Kupferlösung reducirt, war J. van Deen, wie E. Fischer[2]) nachgewiesen hat. Grimaux[3]) oxydirte Glycerin durch Platinschwarz, und gleichzeitig gewannen E. Fischer und Tafel[4]) zunächst durch Salpetersäure, später besser durch Brom daraus eine stark reducirende Flüssigkeit. Grimaux glaubte, durch sein Verfahren direct den Glycerinaldehyd gewonnen zu haben, während Fischer und Tafel nachwiesen, dass das Oxydationsproduct wesentlich Dioxyaceton enthielt neben nur wenig Glycerinaldehyd. Allen drei Autoren gemeinsam ist die Angabe, das directe Einwirkungsproduct ihrer Oxydationsmittel auf Glycerin sei durch Hefe vergährbar; Fischer und Tafel[5]) nahmen dies wenigstens bezüglich des Glycerinaldehyds an, während sie die Vergährbarkeit des Dioxy-

[1]) Z. phys. Ch. 26, 218. [2]) Fischer, diese Berichte 23, 2114.
[3]) Grimaux, Compt. rend. 104, 1276.
[4]) Diese Berichte 20, 3384; 21, 2634. [5]) Diese Berichte 22, 106a.

acetons durch Hefe als zweifelhaft ansahen; auch muss gleich hier bemerkt werden, dass diese Autoren in Fällen, in denen die glycerosehaltige Flüssigkeit längere Zeit gestanden hatte, keine Gährung mehr erzielen konnten.

Die wesentlichen Bestandtheile der Glycerose, Dioxyaceton und Glycerinaldehyd, sind erst später von O. Piloty[1]) und A. Wohl[2]) in reinem Zustande gewonnen worden, und es musste auffallen, dass diese sich der Vergährbarkeit unzugänglich erwiesen. Es konnte dies indessen an dem Hefematerial liegen. Ich habe daher im Einverständniss mit beiden Herren und durch Material von ihnen freundlichst unterstützt, diese Frage eingehender verfolgt, indem ich ausser gewöhnlicher Brauerei- und Brennerei-Hefe auch eine Reihe von Reinhefen, nämlich: Saccharomyces Pastorianus, S. ellipsoideus, Logoshefe und Schizosaccharomyces Pombe auf Lösungen reinen Glycerinaldehyds und Dioxyacetons einwirken liess.

Das Resultat war in allen Fällen ein negatives; auch Gemische beider Substanzen vergohren nicht.

Nun entschloss ich mich, die Grimaux'schen Versuche zu wiederholen.

Da das käufliche Platinschwarz sich als wenig wirksam erwies, stellte ich mir dasselbe nach der Methode von Löw[3]) dar und erhielt so ein ganz vorzügliches Material. Mit reinem Glycerin erhitzte es sich unter Feuererscheinung, mit verdünntem trat immer noch lebhafte Erwärmung ein. 5 g mit 15 ccm Wasser verdünntes Glycerin liess man langsam auf 30 g Platinschwarz tropfen, saugte nach dem Erkalten die Flüssigkeit möglichst ab und wiederholte dies einigemal; zuletzt blieb das Gemisch 12 Stunden stehen. Es wurde nun wieder abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Die Flüssigkeit reagirte sauer und reducirte Kupfer- und Silber-Lösungen stark. Die Menge der reducirenden Substanz, auf Glucose berechnet, betrug 22 pCt. vom angewandten Glycerin. Auf die von Grimaux angegebene Höhe von 30—35 pCt. habe ich es nicht bringen können, eine Erfahrung, welche die Herren Fischer und Tafel bei ihrer Oxydationsmethode mit Salpetersäure ebenfalls gemacht haben.

Durch Verdampfen im Vacuum bei 30° wurde die Flüssigkeit concentrirt und von dem grössten Theil der Säure befreit, darauf mit Wasser verdünnt, mit etwas Magnesia und Hefenasche versetzt und mit Hefe bei 25° gehalten. In keinem Falle habe ich eine Gährung beobachten können. Dass an diesem negativen Ergebniss nicht etwa der Ueberschuss von Glycerin die Schuld trug, ist dadurch bewiesen,

[1]) Diese Berichte 30, 3166. [2]) Diese Berichte 31, 1800.
[3]) Löw, diese Berichte 23, 289.

dass Glucose, in demselben Verhältniss mit Glycerin versetzt, mit derselben Hefe lebhaft vergohren wurde.

Diese Widersprüche mit den früheren Angaben sind nur so zu erklären, dass in allen Fällen, in denen Gährung beobachtet wurde, die ersten Oxydationsproducte des Glycerins durch Erwärmung bereits verändert waren; es ist ja bekannt, wie leicht Glycerose durch Alkali bereits in der Kälte in Acrose übergeht. In der That, wenn man die nach Grimaux erhaltene Flüssigkeit längere Zeit bei 60° hält, oder auch nur wiederholt zur Entfernung von Säure im Vacuum bei 40° concentrirt, wie es Grimaux gethan, so nimmt die Reductionsfähigkeit in der Kälte ab; versetzt man nun mit Hefe, so tritt eine allerdings recht schwache, aber deutliche, lang andauernde Kohlensäureentwickelung ein; ich konnte in einem Falle, in welchem 5 g Glycerin in 100 ccm Wasser verwendet waren, in 14 Tagen $5^1/_2$ ccm Gas erhalten. Freilich, Alkohol nachzuweisen, ist mir nicht gelungen. Bedenkt man, dass in der Flüssigkeitsmenge von 15 ccm noch vielleicht 10 ccm Gas gelöst waren, so erhöht sich das Volumen desselben auf ca. 15 ccm. Die Glycerose selbst erscheint demnach nicht gährungsfähig, erst nach ihrer Veränderung durch Erwärmen tritt Gährung ein; vielleicht entsteht ein Zucker mit 6 Kohlenstoffatomen; einen solchen direct nachzuweisen, ist jedoch bis jetzt nicht gelungen.

---

75. Robert Behrend: Ueber zwei Formen des β-Aminocrotonsäureesters.

(Eingegangen am 1. März.)

Der Schmelzpunkt des β-Aminocrotonsäureesters wird sehr verschieden angegeben.

Precht (diese Berichte 11, 1193) fand ihn meist unscharf bei 25—28°, einmal bei 37°.

Duisberg (Annalen der Chemie 213, 171) giebt 20–21°, und 19.5°, je nach Art der Darstellung an, Collie (Ann. d. Chem. 226, 301) 33—34°, Conrad und Eppstein (diese Berichte 20, 3055) 37°.

Sieht man von kleineren Differenzen zunächst ab, so stehen sich die Angaben Duisberg's, rund 20°, und die der übrigen Forscher, rund 35°, gegenüber. Thatsächlich sind beide Angaben richtig, der Ester krystallisirt in zwei verschiedenen bei 20° und bei 33° schmelzenden Formen.

Stellt man den Ester nach der Methode von Conrad und Eppstein durch Sättigen der ätherischen Lösung von Acetessigester mit Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumnitrat unter Kühlung dar, so

erhält man beim Verdunsten des Aethers sofort ein krystallinisches Product, das unscharf gegen 30° schmilzt.

Leitet man dagegen Ammoniakgas in unverdünnten Acetessigester und lässt die Temperatur auf 60° steigen, destillirt dann unter vermindertem Druck, so bleibt das Präparat bei Zimmertemperatur flüssig. Beim Abkühlen mit Eis krystallisirt der grösste Theil, die Krystalle schmelzen aber bei Zimmertemperatur. Impft man jetzt bei Zimmertemperatur mit den nach Conrad und Epstein erhaltenen Krystallen, so bilden sich grosse, prismatische Krystalle, welche nach Abgiessen der flüssig gebliebenen Antheile und mehrfachem Umschmelzen und Abpressen bei 33° schmelzen.

Die Krystalle, denen noch Spuren von Oel anhafteten, wurden im Reagirglas mit eingesenktem Thermometer und Rührer geschmolzen, in ein Bad von 17—18° gebracht und die Krystallisation durch Berühren des Bodens des Reagirglases mit Eis eingeleitet.

Die Temperatur stieg sofort auf 19.85°, um dann allmählich auf 19.80° zu sinken. Beim Einsetzen in Eiswasser erstarrte die ganze Masse sehr schnell, das Thermometer sank bis 19.2°.

Beim Schmelzen in einem Bade von 24° stieg die Temperatur, als die Masse rührbar wurde, auf 19.85° und ging dann langsam auf 20.15°, wo das letzte Eis verschwand.

Das Bad wurde jetzt auf 30—31° erwärmt und mit Krystallen vom Schmelzpunkt 33° geimpft. Die Temperatur stieg sofort auf 32.5° und ging während des Festwerdens langsam auf 32.4° zurück. Beim Schmelzen in einem Bade von 35—36° stieg das Thermometer langsam auf 32.6°, um dann rasch in die Höhe zu gehen.

Die Umwandlung der beiden Formen in einander lässt sich beliebig oft wiederholen, freiwillig krystallisirt beim Abkühlen unter 19° stets die niedrig schmelzende Form, beim Impfen mit der hochschmelzenden Form jedoch die letztere. Berührt man die wasserklaren, bei 20° schmelzenden Krystalle mit den hochschmelzenden, so gehen sie unter Trübung und beträchtlicher Erwärmung in die letzteren über. Diese stellen also den bei Zimmertemperatur stabileren Zustand dar.

Die gefundenen Schmelzpunkte machen auf grösste Genauigkeit keinen Anspruch, da der Ester, wie die Aenderung des Schmelzpunktes während des Erstarrens zeigt, noch nicht absolut rein war; doch dürfte die erforderliche Correctur nur einige Zehntel Grade nach oben betragen.

Welche Bewandtniss es mit dem von Conrad und Epstein sowie Precht gefundenen Schmelzpunkt von 37° hat, bedarf noch der Aufklärung. Ich habe selbst Präparate in Händen gehabt, die bei der üblichen Bestimmung im Capillarrohr sich bei 34—37° verflüssigten.

Der Frage, ob es sich hier lediglich um physikalische oder gleichzeitig um chemische Isomerie handelt, beabsichtige ich durch eine eingehendere Untersuchung näher zu treten.

Organisch-Chemisches Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule Hannover.

76. C. Liebermann und S. Schlossberg: Ueber Meldola und Hughes' Perinaphtochinon und Monobromindon.

(Eingegangen am 2. März.)

Vor einigen Jahren beschrieben Meldola und Hughes[1]) als »drittes Naphtochinon« eine Substanz, welche sie aus Dibromnaphtol beim Behandeln mit Salpetersäure als Nebenproduct in allerdings minimaler Ausbeute (0.5 pCt. vom Ausgangsmaterial) erhielten und die sie für Peri-(1.8)-naphtochinon ansahen. Bei der Wiederholung ihrer Versuche behufs Gewinnung ihres Chinons sowie des gleichzeitig entstehenden Monobromindons ist es uns zunächst gelungen, eine etwas bessere Ausbeute, ca. 4 pCt. vom Ausgangsmaterial, an diesem Chinon zu erhalten. Die nähere Untersuchung desselben hat uns nun belehrt, dass dieses Naphtochinon keineswegs das »dritte« (1.8-)Naphtochinon, sondern ein Binaphtochinon, $\frac{C_{10}H_5O_2}{C_{10}H_5O_2}$, und zwar dasjenige ist, welches vor Kurzem von Witt und Dedichen[2]) dargestellt worden ist.

Die etwas bessere Ausbeute an diesem Chinon erhielten wir ohne weitere Abänderung des Meldola-Hughes'schen Verfahrens, als dass wir etwas (um $^1/_7$) weniger Salpetersäure und diese abgeblasen und vom spec. Gewicht 1.48 anwendeten. Ueber die oben angegebene Höhe hinaus, vermochten indessen auch wir die Ausbeuten bisher nicht zu steigern.

Die Eigenschaften des von uns dargestellten Chinons stimmen durchweg mit den von Meldola und Hughes angegebenen überein, und genügen durchaus zur Identificirung dieser gut charakterisirten Substanz.

Schon der Schmelz- (besser Zersetzungs-)Punkt dieser Substanz, der um 255—260° liegt, erscheint für ein einfaches Naphtochinon recht auffällig. Noch mehr gilt dies von dem Schmelzpunkt der durch Reduction entstehenden Hydroverbindung und deren Acetylproduct, für welch' letzteres er gegen 240° (bei starker Schwärzung

[1]) Chem. Soc. Journ. N. S. Bd. 57, 393, 631 und 808.

[2]) Diese Berichte 30, 2663.

und Zersetzung) gefunden wurde, während die Schmelzpunkte aller übrigen Diacetyldioxynaphtaline um 70—90° tiefer liegen. Solche niedrigeren Schmelzpunkte zeigen nach Erdmann[1]) auch das 1.8-Dioxynaphtalin (137°) und dessen Diacetylproduct (145—147°), welches erstere doch das Product der Reduction eines 1.8-Naphtochinons sein sollte.

Meldola und Hughes waren letztere Angaben auch wohlbekannt, sie nehmen aber an, dass bei der Darstellung von Erdmann's 1.8-Dioxynaphtalin aus Naphtsulton in der Kalischmelze eine Umlagerung stattfände, und dass daher dem Erdmann'schen Dioxynaphtalin garnicht die Stellung 1.8 zukomme.

Ueber die Zusammensetzung des Meldola und Hughes'schen Chinons als eines Binaphtochinons lassen unsere Analysen keinen Zweifel übrig:

0.2020 g Sbst.: 0.5616 g CO_2, 0.0586 g H_2O.
0.1957 g Sbst.: 0.5436 g CO_2, 0.0595 g H_2O.
0.1990 g Sbst.: 0.5565 g CO_2, 0.0570 g H_2O.
0.1030 g Sbst.: 0.2883 g CO_2, 0.0350 g H_2O.
0.2110 g Sbst.: 0.5909 g CO_2, 0.0625 g H_2O.
$C_{20}H_{10}O_4$.
Ber. C 76.43, H 3.18.
Gef. » 75.79, 75.78, 76.28, 76.31, 76.35, » 3.21, 3.35, 3.21, 3.78, 3.27.

Die Formel des einfachen Naphtochinons, $C_{10}H_6O_2$, erfordert dagegen 75.95 pCt. Kohlenstoff und 3.79 pCt. Wasserstoff, also weniger Kohlenstoff und beträchtlich mehr Wasserstoff, als in unseren meisten Analysen gefunden worden ist.

Meldola und Hughes' Analysen des Chinons zeigen zwar den für ihre Formel ungefähr richtigen Wasserstoffgehalt, dagegen haben sie für das Hydrochinon und acetylirte Hydrochinon gleichfalls mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff gefunden, als ihre eigenen Formeln verlangen, während diese Analysen zu unseren neuen Formeln gut stimmen.

Zum weiteren Beweise, dass das Meldola und Hughes'sche Chinon sich vom Binaphtalin ableite, wurde dasselbe der Destillation über Zinkstaub unterworfen. Aus 0.5 g des Chinons wurden nicht weniger als 0.4 g eines schwer flüchtigen, beim Erkalten des Rohres krystallinisch erstarrenden, gelblichen Kohlenwasserstoffs erhalten. In Alkohol war derselbe schwer löslich; die Lösung fluorescirte bläulich. Der Hauptanschuss, fast die Gesammtmenge, schmolz bei 187—188°, dem Schmelzpunkt des Iso(β,β?)-dinaphtyls von Watson Smith[2]). Der Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung wurde bei 175—177° gefunden, während Ferko[3]) für die des Isodinaphtyls 184° angiebt. Die Ursache dieser kleinen Schmelzpunktsdifferenz

[1]) Ann. d. Chem. Bd. 247, 306. [2]) Diese Berichte 9, 467.
[3]) Diese Berichte 20, 662.

dürfte in der ziemlich grossen Dissociationstendenz dieser Pikrinsäureverbindung liegen.

Das Meldola und Hughes'sche Perinaphtochinon stimmt daher in Bezug auf die Kohlenwasserstoffgrundlage wie auch bezüglich der andern Eigenschaften soweit mit dem Binaphtochinon überein, welches Witt und Dedichen durch Oxydation des Bisamidonaphtols erhalten haben, dass ein Zweifel an der Identität beider kaum mehr möglich war.

Durch die Güte des Hrn. Geheimraths Witt, welcher uns ein schönes Präparat seines Bichinons zur Verfügung stellte, waren wir in der Lage, beide Verbindungen, sowie die zugehörigen Hydrochinone und acetylirten Hydrochinone eingehend direct mit einander zu vergleichen. Bemerkenswerthe Unterschiede wurden nicht beobachtet. Offenbar sind die HHrn. Witt und Dedichen nur in Folge der unrichtigen Formel, welche Meldola und Hughes ihrer Verbindung beigelegt haben, nicht auf diese Identität ihrer und der Meldola'schen Verbindung aufmerksam geworden.

Mit diesem Binaphtochinon ist übrigens höchst wahrscheinlich auch das Binaphtochinon identisch, welches Staub und Watson Smith[1]) durch Oxydation des Isodinaphtyls erhielten, obwohl diese Chemiker die Verbindung als ein amorphes, gelbes Pulver beschreiben, während die obigen Substanzen in hübschen, gelblichen Nadeln krystallisiren.

Das »Perinaphtochinon« ist daher vorläufig aus der Literatur zu streichen[2]).

Da auch die Schlussfolgerung Quincke's[3]), dass das von ihm bei der Behandlung von Acenaphten mit Salpetersäure erhaltene Nitronaphtochinon ein Derivat des Perinaphtochinons sei, nicht durchaus unangreifbar erscheint, so ist bisher ein Abkömmling des Perinaphtochinons mit voller Sicherheit überhaupt nicht bekannt.

Als Hauptproduct der Oxydation des Dibrom-α-naphtols mit Salpetersäure haben Meldola und Hughes in den oben citirten Arbeiten in guter Ausbeute eine Verbindung erhalten, welche nach ihnen Monobromindon, C_9H_5BrO, ist. Allerdings erklären sie in der 3. Abhandlung[4]), dass ihrem Bromindon eine andere Verbindung beigemischt sei, namentlich wenn man mit einer Salpetersäure von weniger als 1.5 spec. Gewicht arbeite. Diese Verbindung gelang es ihnen zwar nicht, für sich darzustellen, sie schlossen aber, dass sie Mono-

[1]) Chem. Soc. Journ., N. S., 47, 104.

[2]) Bekanntlich konnte das 1.8-Perinaphtochinon bisher aus dem 1.8-Dioxynaphtalin, der Empfindlichkeit dieser Verbindung wegen, nicht erhalten werden. Einige Versuche, dies Chinon darzustellen, habe ich eben in Arbeit, worüber ich bald berichten zu können hoffe. Liebermann.

[3]) Diese Berichte 21, 1454. [4]) Chem. Soc. Journ., N. S. 57, 808.

brom-α-naphtochinon sei, daraus, dass sie durch Bromirung ihrer Substanz das bekannte Dibrom-α-naphtochinon vom Schmp. 218° erhielten. Auf die Vermuthung, dass das in unseren Händen befindliche Monobromindon von Meldola und Hughes wohl nichts Anderes als Monobromnaphtochinon sein möchte, wurde der Eine von uns zunächst dadurch geführt, dass das Meldola'sche Product bei der Reaction gegen Natriummalonester und analoge Verbindungen[1]) keine rothen Farbreactionen wie die gechlorten und gebromten Indone, sondern schön blaue, wie die halogenirten α-Naphtochinone, gab.

Auch hier zeigten schon die von uns ausgeführten Analysen die Richtigkeit unserer Annahme:

0.2315 g Sbst.: 0.4300 g CO_2, 0.0497 g H_2O.
0.2049 g Sbst.: 0.3754 g CO_2, 0.0409 g H_2O.
0.2185 g Sbst.: 0.3935 g CO_2, 0.0418 g H_2O.
0.1505 g Sbst.: 0.1205 g AgBr.
0.1353 g Sbst.: 0.1058 g AgBr.

$C_{10}H_5BrO_2$. Ber. C 50.63, H 2.11, Br 33.75.
Gef. » 50.65, 49.95, 49.10, » 2.38, 2.19, 2.12, 34.06, 33.87,

während Monobromindon

C 51.67, H 2.39, Br 38.28,

also namentlich im Bromgehalt sehr wesentlich andere Zahlen, verlangt. Dagegen stimmen die Zahlen von Meldola und Hughes mit der von ihnen gewählten Formel überein.

Dass aber unser Product wesentlich aus Monobromnaphtochinon bestand, ging daraus hervor, dass die verschiedenen Anschüsse einer systematisch durchgeführten Krystallisation bei der weiteren Bromirung in Eisessig unter Jodzusatz stets, wenn auch nicht quantitative, so doch sehr beträchtliche Mengen von Dibrom-α-naphtochinon vom Schmp. 216—218° ergaben. Niemals gelang es uns dabei, das doch so gut charakterisirte Dibromindon zu erhalten, welches doch aus Bromindon wohl hätte entstehen sollen. Desgleichen zeigten alle Anschüsse die blauen Malonesterreactionen. Zweifellos ist also, dass wir Monobromnaphtochinon in Händen haben. Wir beabsichtigen indessen vorläufig keineswegs zu bestreiten, dass bei geeignet geleiteter Operation nicht vielleicht auch Bromindon entstehen könnte, bezw. von Meldola und Hughes erhalten worden sein kann; für sicher bewiesen halten wir es indessen nicht. Auch von den von Meldola und Hughes dargestellten Derivaten des Bromindons erinnern einzelne, wie das Bromindonanilid, gar zu sehr an die entsprechende Verbindung des Naphtochinons. Wir werden den Gegenstand noch weiter verfolgen.

[1]) s. Liebermann, diese Berichte 31, 2903 und 32, 260.

Interessant dürfte es sein, näheren Aufschluss darüber zu erlangen, wie in dem Processe von Meldola und Hughes das Binaphtochinon entsteht. Vielleicht hängt seine Bildung mit einem Additionsproduct von Brom an Naphtol zusammen, welches nach Meldola und Hughes bei ihrer Bromirungsart des *α*-Naphtols in erster Phase entstehen soll, das sie aber nicht isolirt, sondern gleich weiter auf ihr »Dibromindon« verarbeitet haben. Ein solches Product glauben wir in der Hand zu haben und behalten uns dessen nähere Charakterisirung vor.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

77. Otto Ruff: *d*- und *r*-Arabinose[1]).

[Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wie ich vor einiger Zeit in diesen »Berichten«[2]) mitgetheilt habe, liefert die Oxydation der *d*-Gluconsäure *d*-Arabinose. Ich habe dieselbe damals als Osazon und als Oxim abgeschieden. Inzwischen ist es mir gelungen, die *d*-Arabinose selbst direct zu isoliren.

Bei Verarbeitung grösserer Quantitäten *d*-gluconsauren Calciums erwies sich als einzig brauchbare Oxydationsmethode die schon früher[2]) beschriebene mit Wasserstoffsuperoxyd und basischem Ferriacetat; sie ergab bis zu 30 pCt. der Theorie rohe und 25 pCt. ganz reine *d*-Arabinose. Dieselbe dürfte damit leichter und billiger zugänglich geworden sein, als die *l*-Arabinose.

Abgesehen von den bereits[2]) genannten Oxydationsmitteln versuchte ich noch Kaliumpersulfat mit und ohne Zusatz von Eisensalz, ferner Bleisuperoxyd und Phosphorsäure, das Baeyer mit Erfolg zur Darstellung des Doppelaldehyds der Korksäure verwendet hatte[3]), und endlich Manganosulfat. Manganosalze hatte Bertrand[4]) als den wirksamen Bestandtheil der von ihm isolirten Oxydasen beobachtet und ihre Sauerstoff übertragende Wirkung am Hydrochinon, Pyrogallol und einigen anderen Verbindungen studirt. In dem vorliegenden Falle waren aber selbst nach 8-tägigem Durchleiten von Luft durch die mangansalzhaltige, auf 60° erwärmte Lösung nicht mehr, als Spuren eines Osazon bildenden Zuckers entstanden, während die an-

[1]) In der Anwendung der Zeichen *d*, *l*, *r* und *ld* folge ich Landolt: »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen«, S. 2.

[2]) Diese Berichte 31, 1573.

[3]) A. v. Baeyer, diese Berichte 30, 1962.

[4]) Bertrand, Compt. rend. 124, 1355.

dern Oxydationsmittel alle die *d*-Gluconsäure zu *d*-Arabinose oxydirten, die ich theils als solche, theils als Osazon abschied; aber weder die Ausbeute, noch die Bequemlichkeit der Handhabung dieser Methoden erreichte diejenige der obengenannten.

Die *d*-Arabinose hat Wohl[1]) bereits durch Abbau des Glucoseoxims gewonnen und mit *l*-Arabinose zu inactiver Arabinose vereint; aus Mangel an Material konnte er jedoch die Frage nicht entscheiden, ob seine inactive Verbindung wirklich die racemische Form oder lediglich ein inactives Gemenge darstelle. Ich untersuchte und verglich deshalb die drei Isomeren, sowie deren wichtigste Derivate, nämlich die Arabite, Arabonsäuren und Trioxyglutarsäuren.

Dabei stellte sich, wie zu erwarten war, völlig gleiche physikalische Beschaffenheit der *d*-Derivate mit den besonders von Scheibler[2]), Kiliani[3]) und E. Fischer[4]) eingehend untersuchten *l*-Derivaten heraus. Von den dargestellten *dl*-Verbindungen besitzen die *dl*-Arabinose, der *dl*-Arabit, das *dl*-Arabonsäurelacton und die *dl*-Trioxyglutarsäure höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit, als die entsprechenden activen Formen und sind daher als racemische Verbindungen zu betrachten[5]); dem *dl*-arabonsauren Calcium aber kommt eine beträchtlich grössere Löslichkeit zu, als jedem seiner activen Componenten allein, und es ist auf Grund einer vergleichenden Bestimmung des letzteren lediglich als inactives Gemenge aufzufassen. Dem entspricht auch die Thatsache, dass der Krystallwassergehalt des *d*-*l*-Salzes derselbe ist, wie derjenige der activen Isomeren[6]).

Molekulargewichtsbestimmungen, durch Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung an *r*-Arabinose, *r*-Arabit und *r*-Trioxyglutarsäure in wässriger Lösung ausgeführt, ergaben auf die einfachen Moleküle der activen Formen stimmende Zahlen, trotzdem die *r*-Arabinose schon bei 0° sich als solche aus ihrer Lösung ausscheidet und bei dieser Temperatur die ihr den activen Arabinosen gegenüber zukommende Löslichkeit besitzt. In Lösung scheinen also, auch bei Temperaturen, wo die besprochenen racemischen Verbindungen beständig sind, lediglich Gemenge der beiden activen Formen anzunehmen zu sein.

Zu demselben Schluss kam Raoult[7]) durch eine kryoskopische Untersuchung der *r*-Traubensäure, während Ostwald[8]) und

[1]) Wohl, diese Berichte 26, 740.
[2]) Scheibler, diese Berichte 6, 612. Z. 23, 288.
[3]) Kiliani, diese Berichte 19, 3029; 20, 282, 339, 1233; 21, 3006.
[4]) E. Fischer, diese Berichte 24, 538, 4216 u. 1842.
[5]) E. Fischer, diese Berichte 27, 3225.
[6]) E. Fischer, diese Berichte 27, 3225.
[7]) Raoult Journ. f. prakt. Chem. 1, 186.
[8]) W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 32, 340. Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 370.

P. Walden[1]) dies durch ihre Bestimmungen des elektrischen Leitvermögens an einer grösseren Anzahl inactiver Verbindungen bestätigt fanden. Die *r*-Trioxyglutarsäure scheint sich aber in letztgenannter Hinsicht anders zu verhalten, als jene Verbindungen, denn einer Bestimmung des elektrischen Leitvermögens zu Folge, die Herr Dr. W. Roth auszuführen die Liebenswürdigkeit hatte, weist diese eine nur halb so grosse Affinitätsconstante auf, wie die *l*-Trioxyglutarsäure, trotzdem eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung einen auf die einfache Formel hinweisenden Werth ergab.

Die Uebereinstimmung der Resultate dieser vergleichenden Untersuchung der Arabinosen und ihrer Derivate mit den von der Theorie vorhergesehenen ist ein neuer Beweis für die Richtigkeit der von E. Fischer[2]) entwickelten Anschauungen von der Configuration der einzelnen Zucker.

Verschiedene Forscher und insbesondere die HHrn. Cross, Bevan und Smith[3]) haben bei der Oxydation von Kohlenhydraten das Auftreten von Furfurol liefernden Substanzen beobachtet und der Gedanke lag nahe, dass diese von gebildeten Pentosen herrühren, und dass sich die Arabinose ebenso wie aus gluconsaurem Calcium auch direct aus Glucose gewinnen lassen müsste. Es gelang mir aber so wenig wie den genannten Forschern, unter den Oxydationsproducten der Glucose mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisen *d*-Arabinose in erheblicher Menge nachzuweisen. Die Oxydation scheint den grösseren Theil des Glucosemoleküls sofort zu zertrümmern, wenn sie dieses einmal ergriffen hat.

Mit der vorliegenden Arbeit ist nun zum ersten Mal der Nachweis erbracht, dass Hexosen durch schrittweise Oxydation recht leicht in Pentosen übergeführt werden, und es ist damit von den ersteren zu den letzteren ein Weg gewiesen, dem eine gewisse Analogie im Pflanzenreich nicht fehlt. Wie freilich die in der Natur weit verbreiteten *l*-Pentosane entstehen, bleibt nach wie vor Gegenstand der Hypothese, da der beschriebene Abbau von *d*-Hexosen nur zu den in der Natur niemals nachgewiesenen *d*-Pentosen führt.

Aehnliche Oxydationsversuche habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Ollendorff auf die Galactose und den Milchzucker resp. die Galactonsäure und Lactobionsäure ausgedehnt. Es gelang uns bei der ersteren festzustellen, dass sie bei der Oxydation *d*-Lyxose giebt, die letztere lieferte uns das Osazon eines Zuckers von 11 Kohlenstoffatomen. Wir werden über diese Versuche später ausführlich berichten.

[1]) P. Walden, diese Berichte 29, 1692.
[2]) E. Fischer, diese Berichte 24, 1836, 2683; 27, 382, 3208.
[3]) Proc. of the Chem. Soc. 94, 115.

d-Arabinose.

500 g gluconsaures Calcium werden in 1 1/2 L Wasser heiss gelöst, auf ca. 35° abgekühlt, mit der 1 1/2 Atom-Gew. activem Sauerstoff entsprechenden Menge Wasserstoffsuperoxydlösung und 100 ccm basischer Ferriacetatlösung versetzt und bei derselben Temperatur einige Stunden digerirt. Nach ca. 6 Stunden ist die durch reichliche Kohlensäureentwickelung sich kundgebende Reaction beendet und alles Wasserstoffsuperoxyd verbraucht. Von dem ausgeschiedenen Ferrihydroxyd und Calciumacetat filtrirt man ab und dampft die leicht gelb gefärbte Lösung im Vacuum zum dicken Syrup ein. Dieser wird mit ca. 2 L 95-procentigem Alkohol tüchtig ausgeknetet, bis der Rückstand bröcklig wird; den letzteren bringt man in eine etwa 2 L haltende Flasche und schüttelt ihn mit 1 kg Bleischrot und 1 L Alkohol von 90 pCt. ca. 12 Stunden. Die ungelöst bleibenden Calciumsalze werden dadurch auf's Feinste zerrieben und geben auch die letzten Reste Arabinose an den Alkohol ab. Diesen filtrirt man ab und vereinigt ihn mit den früheren Auszügen, die alle zusammen mit Thierkohle zum Sieden erhitzt, unter Umschütteln abgekühlt, dann filtrirt und auf etwa 1/4 L eingeengt werden. Diese Lösung liefert durch einige Krystalle *d*-Arabinose angeregt, sofort 75/85 g ziemlich reine *d*-Arabinose. Die von der Arabinoselösung getrennten Calciumsalze enthalten noch ziemlich viel unverändertes gluconsaures Calcium. Sie werden deshalb nochmals mit 1/4 der erst angewandten Menge Wasserstoffsuperoxydlösung und der entsprechenden Menge Eisensalz in der oben beschriebenen Weise auf *d*-Arabinose verarbeitet. Dabei erhält man weitere 20 g *d*-Arabinose. Es empfiehlt sich nicht, von Anfang an grössere Mengen Wasserstoffsuperoxydlösung zu verwenden, da zwar die scheinbare, durch das Reductionsvermögen angezeigte Ausbeute dadurch erhöht, die wirkliche Ausbeute an *d*-Arabinose aber ihrer Qualität und ihrer Quantität nach hinter der des beschriebenen Verfahrens zurückbleibt.

Aus den Mutterlaugen lassen sich durch Eindampfen derselben im Vacuum, Auslaugen des Rückstandes mit 95-procentigem Alkohol und Zusatz von 1/4 des Volums Aether zum alkoholischen Auszug neue Quantitäten *d*-Arabinose gewinnen (ca. 10 g). Nur hat man zu beachten, dass man nach Zusatz des Aethers die Lösung durch Schütteln mit Thierkohle sofort klärt, da andernfalls der Zucker durch die zuerst ausfallenden Calciumsalze stark verunreinigt wird. So erhält man im Ganzen ca. 110 g ziemlich reine *d*-Arabinose, die nur geringe Mengen aschehaltiger Substanz einschliesst. Um auch den Rest dieser letzteren zu entfernen, genügt einmaliges Umkrystallisiren aus 1/2 Theil Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle.

Die so gereinigte *d*-Arabinose, die schon von Wohl[1]) beschrieben wurde, schmilzt, auf's Sorfältigste im Exsiccator getrocknet, bei 152° (corr. 154°). Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vacuum bei ca. 70° oder Trocknen der einmal aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisirten Substanz bei 105° erhöht den Schmelzpunkt auf 156—157° (corr. 158.5—159.5°) und diesen Schmelzpunkt fand ich constant sowohl für die reine *d*-, als auch die reine *l*-Arabinose.

Ein noch aschehaltiges, aus Alkohol umkrystallisirtes Präparat zeigte den Schmp. 159—160° (corr. 161.5—162.5°). Scheibler[2]), Lippmann[3]) und Conrad und Guthzeit[4]) fanden den Schmelzpunkt der *l*-Arabinose uncorrigirt zu 160°, Ost[5]) zu 150° und Wohl[6]) den der *d*-Arabinose gleichfalls zu 160°.

0.3197 g Sbst.: 0.4674 g CO_2, 0.1927 g H_2O.

$C_5H_{10}O_5$. Ber. C 40.00, H 6.67.
Gef. » 39.86, » 6.70.

Zum weiteren Vergleich meines Präparates mit dem von Wohl beschriebenen bestimmte ich das Drehungsvermögen gegen polarisirtes Licht. Die *d*-Arabinose zeigt Multirotation, ihren Endwerth fand ich nach einer Stunde in ziemlicher Uebereinstimmung mit Wohl zu

$$[\alpha]_D^{20^0} = -105.1$$

$$(c = 9.4253, \quad d = 1.0376, \quad \alpha_D^{20^0} = -10.28^0).$$

Die *d*-Arabinose wird durch ammoniakalischen Bleiessig aus ihrer wässrigen Lösung gefällt; ich möchte bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass ich durch Zersetzen dieses Niederschlages mit Schwefelwasserstoff, nach Entfernung der Essigsäure durch Ausäthern und Eindampfen der Lösung im Vacuum die ersten Krystalle von *d*-Arabinose erhielt.

r-Arabinose.

Wie Wohl[6]) stellte ich sie her durch Lösen gleicher Mengen *d*- und *l*-Arabinose in heissem Alkohol und erhielt sie beim Abkühlen in farblosen, harten Prismen, die denen der activen Componenten recht ähnlich, ihrer geringeren Löslichkeit zu Folge aber meist in kleineren Formen erhalten werden. Ihren Schmelzpunkt bestimmte ich zugleich mit dem der activen Isomeren und fand für die frisch umkrystallisirte Substanz 156.5° (corr. 159°) und nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd 161—162° (corr. 163.5—164.5°). Er liegt also stets höher, als derjenige der unter den gleichen Bedingungen behandelten activen Formen. Dass aber hier unzweifelhaft

[1]) Diese Berichte 26, 720. [2]) Scheibler, diese Berichte 6, 612.
[3]) Lippmann, diese Berichte 17, 2248.
[4]) Conrad u. Guthzeit, diese Berichte 18, 2906.
[5]) Ost, Fresen., Z. f. analyt. Chem. 29, 654.
[6]) Diese Berichte 26, 720.

die racemische Form und kein inactives Gemisch vorliegt — eine Frage, die Wohl offen liess — geht aus meinen Bestimmungen der Löslichkeit der drei Isomeren in Wasser und Alkohol hervor, die ich bei allen drei stets neben einander in gleich grossen Gefässen bei derselben Temperatur und mit gleich viel Substanz ausführte.

Für Wasser:

Bei 0° löst sich 1 Theil *l*-Arabinose in 2.18 Theilen Wasser.
» » » » *d*- » 2.19 » »
» » » » » *r*- » » 7.37 » »

Also Löslichkeit von *d*:*r*-Arabinose bei 0° 1 : 3.37.

Bei 10° löst sich 1 Theil *l*-Arabinose in 1.685 Theilen Wasser.
» » » » » *d*- » » 1.696 » »
» » » » » *r*- » » 5.892 » »

Also Löslichkeit von *d*:*r*-Arabinose bei 10° 1 : 3.48.

Für Alkohol (90 pCt.):

Bei 9° löst sich 1 Theil *l*-Arabinose in 238.3 Theilen Alkohol.
» » » » » *d*- » » 219.1 » »
» » » » » *r*- » » 786 » »

Also Löslichkeit von *d*:*r*-Arabinose bei 9° 1 : 3.46.

Eine Molekulargewichtsbestimmung der *r*-Arabinose durch Gefrierpunktserniedrigung in wässriger Lösung nach Beckmann ($p = 2.958$) ergab 148 (Theorie 150), desgleichen eine durch Siedepunktserhöhung in wässriger Lösung nach Landsberger 153 ($p = 10.475$).

Um auch bei einer zwischenliegenden Temperatur das Molekulargewicht zu bestimmen, versuchte ich Phenol als Lösungsmittel. Zwei Bestimmungen ergaben als Molekulargewicht 93 resp. 95; doch war die Arabinose als solche aus den Lösungen nicht zurückzugewinnen und war also durch die hohe Temperatur, die zur Lösung nöthig war, verändert worden.

Der Geschmack der drei Arabinosen in Lösung ist gleich süss, derjenige der festen Substanzen der verschiedenen Löslichkeit entsprechend verschieden.

d-Arabit.

Durch Reduction der *d*-Arabinose mit Natriumamalgam nach Kiliani[1]) erhält man den *d*-Arabit in recht guter Ausbeute (80—85 pCt.) Freilich nimmt die Reduction auch, wenn die Lösung beständig geschüttelt und stets schwach alkalisch gehalten wird, mehrere Tage in Anspruch. Der *d*-Arabit krystallisirt leicht von selbst in grossen, süssen, farblosen, prismatischen Krystallen, die bei 102° (corr. 103°) schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in heissem Alkohol (s. u.), reducirt er Fehling'sche Lösung

[1]) Kiliani, diese Berichte 20, 1233.

nicht mehr und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes in gesättigter Boraxlösung nach rechts. Ich fand für c = 9.2597, d = 1.051, $\alpha^{20}_{D} = 0.75^{0}$, $[\alpha]^{20}_{D} = +7.7^{0}$.

0.2200 g Sbst.: 0.3164 g CO_2, 0.1555 g Hg.

$C_5H_{12}O_5$. Ber. C 39.47, H 7.89.
Gef. » 39.23, » 7.86.

r-Arabit

wurde durch Lösen gleicher Theile *d*- und *l*-Arabit in Wasser, Eindampfen der Lösung und Umkrystallisiren aus 90-procentigem Alkohol gewonnen. Er bildet schöne, prismatische Krystalle, die bei 104—105° (corr. 105—106°) schmelzen. Er ist auch in gesättigter Boraxlösung völlig inactiv. Seine Löslichkeit ist eine etwas geringere, als die der activen Formen.

Es lösen sich in 90-procentigem Alkohol (specif. Gew. 0.832) bei 12°:

1 Theil *d*-Arabit in 48 Theilen Alkohol.
1 » *l*-Arabit » 46 » »
1 » *i*-Arabit » 66 » »

Eine Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunktserniedrigung in wässriger Lösung ergab 149 (p = 2.9886).

d-Arabonsäure.

Durch Oxydation der *d*-Arabinose mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1.2 nach Kiliani[1]) erhält man leicht kleinere Quantitäten *d*-arabonsauren Calciums. Die Ausbeute bleibt aber ziemlich hinter derjenigen zurück, die man nach der gleichfalls von Kiliani gegebenen Vorschrift[2]) durch Oxydation der Arabinose mit Brom erhält, wobei das *d*-arabonsaure Calcium fast quantitativ gewonnen wird.

Das *d*-arabonsaure Calcium besitzt die Formel $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$ und gleicht in seinen Eigenschaften und in seinem Aussehen durchaus dem in derben, farblosen Nadeln krystallisirenden *l*-arabonsauren Calcium.

0.5961 g Sbst.: 0.1138 g H_2O, 0.0743 g Ca.

$(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$. Ber. H_2O 19.52, Ca 8.70.
Gef. » 19.08, » 8.90.

Durch Zersetzen des arabonsauren Calciums mit der berechneten Menge Oxalsäure und Eindampfen der erhaltenen Lösung im Vacuum erhielt ich die freie Säure als farblosen Syrup, der, einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, im Verlaufe eines Tages zu einem harten Krystallkuchen erstarrte. Dieser wurde mit trocknem Aceton gewaschen, aus Aceton umkrystallisirt und lie-

[1]) Kiliani, diese Berichte 21, 3006.
[2]) Kiliani, diese Berichte 19, 3029; 20, 339.

ferte dann harte, farblose, völlig lufthbeständige Nadeln des Lactons der *d*-Arabonsäure, die bei 94° sintern und bei 97—98° (98—99° corr.) schmelzen — in ziemlicher Uebereinstimmung mit dem von Fischer und Piloty[1]) bestimmten Schmelzpunkt des *l*-Arabonsäurelactons.

0.1919 g Sbst.: 0.0980 g H_2O, 0.2849 g CO_2.

$C_5H_8O_5$. Ber. C 40.54, H 5.41.
Gef. » 40.49, » 5.67.

Die wässrige Lösung zeigt starke Rechtsdrehung des polarisirten Lichtes und zwar ist für c = 10.0565, d = 1.0371, α_D^{20} = + 7.69°. Also:

$$[\alpha]_D^{20} = + 73.73.$$

Emil Fischer u. O. Piloty[2]) fanden für *l*-Arabonsäurelacton $[\alpha]_D^{20} = -73.9°$.

Mit Phenylhydrazin 1½ Stunden am Wasserbade erhitzt, liefert das Lacton das *d*-Arabonsäurephenylhydrazid, das, dem von E. Fischer[3]) aus *l*-Arabonsäure völlig gleichend, bei 214° unter Zersetzung schmilzt.

Das

dl-arabonsaure Calcium

stellte ich durch Vereinigung gleicher Mengen der beiden activen Calciumsalze in wässriger Lösung her. Binnen wenigen Stunden krystallisirt daraus das *dl*-arabonsaure Calcium in anscheinend den gleichen Formen wie die activen Isomeren. Es enthält, wie diese, 5 Mol. Krystallwasser.

1.065 g Sbst.: 0.2066 g H_2O.

$(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$. Ber. H_2O 19.52.
Gef. » 19.40.

Seine Löslichkeit in Wasser ist grösser, als diejenige seiner Componenten und diese wird durch die Gegenwart eines der activen Salze im Ueberschusse nicht beeinflusst[4]).

Bei	12°	löst	sich	1	Thl.	*d*-arabonsaures	Calcium	in	74.12	Thln.	Wasser.
»	12°	»	»	1	»	*dl*- »	»	»	34.09	»	
»	12°	»	»	1	»	*dl*-+*l*- »		»	34.05	»	»
»	40°	»	»	1	»	*d*-		»	22.2	»	
»	40°			1		*dl*-	»	»	10.1		

Hieraus folgt, dass das untersuchte Salz lediglich ein Gemenge von *d*- und *l*-arabonsaurem Calcium ist; denn läge hier wirkliche Racemie vor, so hätte die Löslichkeit der inactiven Verbindung

[1]) E. Fischer und O. Piloty, diese Berichte 24, 4216. [2]) ibidem.
[3]) E. Fischer, diese Berichte 23, 2627.
[4]) Das gelöste Salz wurde als Calciumoxyd bestimmt und auf die Formel $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$ berechnet.

durch die Gegenwart der *l*-Verbindung erhöht werden müssen, was nicht der Fall war.

Das Salz liefert mit Oxalsäure zerlegt die *dl*-Arabonsäure, deren Lösung, am Wasserbade eingedampft, das den activen Lactonen sehr ähnliche

r-Arabonsäurelacton

ergiebt. Dasselbe krystallisirt in grossen, prismatischen Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aceton und schmilzt, aus letzterem umkrystallisirt, bei 114—115° (115—116° corr.). Seine Löslichkeit in Aceton ist geringer, als diejenige der activen Isomeren.

d-Trioxyglutarsäure.

Durch Oxydation der *d*-Arabinose mit Salpetersäure nach der Vorschrift von Kiliani[1]) erhält man *d*-trioxyglutarsaures Calcium; freilich ist die Ausbeute ziemlich schlecht. Ich erhielt höchstens 30—35 pCt. des angewandten Gewichtes Arabinose an Calciumsalz. Dasselbe entspricht in seinen Eigenschaften durchaus dem von Kiliani beschriebenen *l*-trioxyglutarsauren Salz. Ziegelroth als Rohproduct, erweicht es beim Kochen mit Wasser, ohne sich merklich zu lösen.

Durch Zersetzen des Calciumsalzes mit einem ziemlichen Ueberschuss von Oxalsäure, Ausäthern der letzteren und Eindampfen der Lösung im Vacuum erhielt ich die freie Säure, die nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Derselbe wurde auf Thon gestrichen und aus reinem Aceton umkrystallisirt. Die freie Säure krystallisirt in anscheinend hexagonalen Formen, die bei 127.0° (corr. 128°) schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol und heissem Aceton lösen. Eine Bestimmung des Drehungsvermögens gegen polarisirtes Licht ergab:

$$[\alpha]_D^{7.0} = + 22.88^0$$

$$(c = 5.127, \quad d = 1.0234, \quad \alpha_D^{7.0} = + 1.20^0).$$

Kiliani fand für die *l*-Trioxyglutarsäure den Schmelzpunkt gleichfalls zu 127° und die Drehung zu $[\alpha]_D^{7.0} = -22.7^0$.

r-Trioxyglutarsäure

erhielt ich durch Vereinigung gleicher Gewichtstheile *d*- und *l*-Trioxyglutarsäure in Acetonlösung. Sie krystallisirt daraus in ziemlich denselben Formen, wie die activen Säuren, schmilzt bei 152° (corr. 154.5°) unter Zersetzung und ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich in Aceton. Ihr Calciumsalz erweicht beim Erhitzen,

[1]) Kiliani, diese Berichte 21, 3006.

ohne sich merklich zu lösen, und ihr Kaliumsalz krystallisirt schon beim Eindampfen der mit Kaliumhydroxyd neutralisirten Lösung in schönen, anscheinend monoklinen Prismen. Dieselben wurden bei 130° getrocknet, erwiesen sich aber frei von Krystallwasser.

0.1382 g Sbst.: 0.0934 K_2SO_4.

$K_2(C_5H_6O_7)_2$. Ber. K 30.47. Gef. K 30.30.

Die beschriebene racemische Säure zeigt mit der von E. Fischer[1]) beschriebenen *i*-Xylo-Trioxyglutarsäure eine auffallende Aehnlichkeit. Aussehen, Schmelzpunkt und Löslichkeit, desgleichen die Eigenschaften des Calcium- und Kalium-Salzes sind für letztere fast genau so angegeben, wie ich sie für die erstere gefunden habe. Zwar hat E. Fischer[1]) für das Kaliumsalz seiner Säure einen Krystallwassergehalt von 2 Mol. gefunden; werden aber die Salze beider Säuren in gleicher Weise so gewonnen, dass deren Lösung am Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft wird, so krystallisiren beide Salze wasserfrei. Dennoch war der Theorie zu Folge hier eine analoge Verschiedenheit zu erwarten, wie diejenige der Traubensäure und Mesoweinsäure, um so mehr, als der *r*-Arabit von dem *i*-Xylit gänzlich verschieden ist; denn während der erstere leicht und schön krystallisirt, ist der letztere nur in syrupförmigem Zustande bekannt, und es gelang mir in keiner Weise, eine Probe desselben durch Anregen mit *r*-Arabit zum Krystallisiren zu bringen.

Dass aber wirklich verschiedene Säuren vorliegen, ergiebt sich einerseits aus der Thatsache, dass ein Gemenge beider bei ca. 143° schmilzt, dass somit der Schmelzpunkt um ca. 9° gegenüber dem der einzelnen Säuren herabgedrückt wird, und andererseits aus einer vergleichenden Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der beiden Säuren. Dieselbe ergab eine deutliche, ausserhalb der Grenze der Versuchsfehler liegende Verschiedenheit der beiden Säuren. Die letztere Bestimmung verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Walter Roth, der diese beiden Säuren, ebenso wie die *l*-Trioxyglutarsäure auf ihre elektrische Leitfähigkeit hin untersuchte. Ich gebe im Folgenden eine Zusammenstellung der von ihm ermittelten Resultate:

(Siehe Zusammenstellung auf nächster Seite.)

Aus der nachstehenden Tabelle ergiebt sich nun die überraschende Thatsache, dass die Affinität der *l*-Säure fast doppelt so gross ist als diejenige der *r*-Säure. Während diejenige der letzteren zwischen Aepfel- und Wein-Säure liegt, steht diejenige der activen Säure zwischen der von Salicyl- und Malon-Säure.

[1]) E. Fischer, diese Berichte 24, 1842, 4214.

Molekulares Leitvermögen[1] $\left(\frac{\text{spec. Leitvermögen}}{\text{Normalität}}\right)$

bestimmt bei 25°.

	in $\frac{1}{52.53}$ normaler Lösung		in $\frac{1}{105.3}$ normaler Lösung		Affinitätsconstante
		Dissociationsgrad		Dissociationsgrad	
der *r*-Trioxyglutarsäure (Präparat Otto Ruff)	61.38	17.44 pCt.	82.92	23.56 pCt.	0.069
der *i*-Trioxyglutarsäure (Präp. Emil Fischer)	59.50	16.90 »	81.56	23.17 »	0.066
der *l*-Trioxyglutarsäure 2 Lösungen	82.05	23.31 »	107.5	29.54 »	0.132
	82.35	23.40 »	107.9	30.65 »	
Mittel	82.21	23.36 pCt.	107.7	30.60 pCt.	

In der Hoffnung, für dieses eigenthümliche Verhalten der Säure eine Erklärung in der Molekulargrösse zu finden, bestimmte ich letztere durch Gefrierpunktserniedrigung in wässriger Lösung. Sie ergab den Werth 161, während der Formel $C_3H_7O_7$ 180 entspricht ($p = 1.0177$ $t = 0.180°$); hiernach ist also die Säure in Lösung in ihre optischen Antipoden gespalten, während ihre Affinitätsconstante nach den Untersuchungen von Ostwald[2]) u. A. auf das Gegentheil schliessen liesse.

---

78. W. Marckwald und Alb. Fhr. v. Droste-Huelshoff: Ueber die Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumbase.

[Aus dem II. chem. Univers.-Labor. zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das Chlorid der in der Ueberschrift genannten Base beansprucht deswegen ein hervorragendes theoretisches Interesse, weil es nach einer vor acht Jahren erschienenen Mittheilung Le Bel's[3]) gelungen zu sein schien, dieses Salz aus der synthetisch erhaltenen Verbindung durch Pilzvegetation in optisch-activer Form zu erhalten. Es war dies der erste und noch jetzt einzige Fall einer optisch-activen Ver-

---

[1]) Das Molekulargewicht der Racemverbindung wurde gleich dem der *i*- und *l*-Säure gesetzt. Als molekulares Leitvermögen bei unendlich grosser Verdünnung wurde 352 angenommen, wie Ostwald bei anderen, aus 20 Atomen bestehenden Säuren gefunden hat.

[2]) Ostwald, Journ. für prakt. Chem. 32, 340.

[3]) Compt. rend. 112, 724.

bindung, welche an Stelle des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, mit welchem sonst optische Activität verknüpft zu sein pflegt, ein »asymmetrisches« Stickstoffatom enthielt. Dass die räumliche Lagerung der Atome im Molekül einer Verbindung, welche an einem Stickstoffatom fünf verschiedene Gruppen enthält, unabhängig von jeder weitergehenden Hypothese über die Art dieser Lagerung Asymmetrie bedingt, und dass demgemäss eine solche Verbindung in zwei enantiomorphen und optisch-activen Formen auftreten könnte, erscheint so plausibel, dass mit der Beobachtung Le Bel's seither als mit einer feststehenden Thatsache gerechnet worden ist, obwohl die kurze Mittheilung dieses Forschers über seine Entdeckung in anderer Hinsicht zu Bedenken Anlass giebt.

Die oben citirte Abhandlung Le Bel's lässt zunächst jede nähere Angabe über den Weg, auf welchem er zu seinen Salzen gelangt ist, vermissen. Es wird nur mitgetheilt, dass die Radicale in das Ammoniakmolekül in der Reihenfolge: Isobutyl, Propyl, Aethyl, Methyl eingeführt worden sind. Dagegen werden die noch unbekannten Zwischenproducte: Isobutylpropylamin und Isobutylpropyläthylamin ebenso wenig wie die endlich erhaltene Ammoniumverbindung beschrieben. Es fehlt jeder analytische Beleg dafür, dass der Autor das Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumchlorid überhaupt in Händen hatte. Es werden zwar Chloroplatinat, Chloroaurat, Acetat u. s. w. der Base erwähnt, aber weder in Bezug auf Schmelzpunkt noch Löslichkeit beschrieben.

Liessen uns schon diese Ungenauigkeiten eine Wiederholung der Le Bel'schen Versuche erwünscht erscheinen, so noch mehr die eigenthümlichen Beobachtungen, die der Autor an dem von ihm erhaltenen, optisch-activen Salze selbst gemacht hat. Die beobachtete Drehung betrug nur —25′ und —30′, das berechnete Drehungsvermögen allerdings —7° bis —8°. Durch die Ueberführung des activen Chlorids in das Platinsalz und Regeneration des Chlorids aus letzterem Salze durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff hatte das Chlorid seine Activität eingebüsst. Andere Versuche zur Reindarstellung eines activen Salzes scheinen ein ähnliches Ergebniss gehabt zu haben.

Unsere Versuche, über die im Folgenden kurz[1]) berichtet werden soll, haben die Le Bel'schen Beobachtungen nicht bestätigt. Soweit ein negatives Ergebniss überhaupt auf beweisende Kraft Anspruch erheben darf, halten wir uns für berechtigt, die Zuverlässigkeit jener Beobachtungen anzuzweifeln, so lange dieselben nicht durch überzeugendere Mittheilungen ergänzt werden, als sie bisher vorliegen.

Wir gingen vom käuflichen Aethylamin aus, welches wir mit *p*-Toluolsulfochlorid und Natronlauge in das *p*-Toluolsulfäthyl-

[1]) Eine ausführliche Darstellung derselben wird demnächst der Eine von uns in seiner Inauguraldissertation geben.

amid überführten. Diese Verbindung schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 63—64° [1]). Aus ihr wurde nach dem Hinsberg'schen Verfahren durch Erhitzen mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis und Isobutylbromid in verschlossenen Flaschen auf 100° bis zur neutralen Reaction das *p*-Toluolsulfäthylisobutylamid dargestellt, ein Oel, welches nach dem Durchschütteln mit Alkali zur Entfernung von etwa anhaftendem *p*-Toluolsulf-äthyl-amid völlig rein ist.

Aus dem *p*-Toluolsulf-äthyl-isobutylamid wurde durch Spaltung mit Schwefelsäurechlorhydrin nach dem kürzlich[2]) von uns beschriebenen Verfahren das

Aethyl-isobutyl-amin

gewonnen. Diese Base siedet nach dem Entwässern erst über Stangenkali, dann über Baryumoxyd, constant bei 98°. Ein Theil wurde in die Nitrosoverbindung verwandelt, welche bei 193° siedet. Eine Stickstoffbestimmung dieser Verbindung ergab:

$C_6H_{14}N_2O$. Ber. N 21.54. Gef. N 21.76.

Die aus der Nitrosoverbindung durch Spaltung mit Salzsäure regenerirte Base zeigte die Eigenschaften des Ausgangsmaterials.

Das Chlorid des Aethyl-isobutylamins bildet weisse, luftbeständige Krystalle, sehr löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, nicht in Aether. Schmp. 209° unter geringer Zersetzung. Das Platindoppelsalz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und schmilzt bei 201° unter Zersetzung.

$(C_6H_{15}N)_2 . H_2PtCl_6$. Ber. Pt 31.78. Gef. 31.78.

Aus der vorbeschriebenen Base wurde das

Methyl-äthyl-isobutylamin

nach der Ladenburg'schen Methode[3]) durch Kochen mit methylschwefelsaurem Natrium in wässriger Lösung dargestellt. Die Lösung wird erst nach mehrtägigem Kochen neutral. Sie wird dann zur Zerstörung der Methylschwefelsäure mit Salzsäure abgedampft, und auf Zusatz von Alkali die flüchtigen Basen abdestillirt. Im wässrigen Destillat befindet sich ein Gemenge von Aethyl-isobutyl-amin mit der tertiären Base. Zur Isolirung der letzteren wird die Lösung mit Alkali und Benzolsulfochlorid behandelt, wodurch nur die secundäre Base in das Benzolsulfamid verwandelt wird. Die von Neuem abgetriebene Base wird durch Kali aus der Lösung abgeschieden und ist nach dem Trocknen über festem Kali und Destillation über Baryumoxyd völlig rein. Sie siedet constant bei 105°.

[1]) Remsen u. Palmer, Amer. chem. Journ. 8, 241, geben Schmp. 58° an.
[2]) Diese Berichte 31, 3261.
[3]) Diese Berichte 24, 1622.

Das Chlorid ist zerfliesslich. Das Platindoppelsalz ist in Wasser ziemlich, in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 197° unter Zersetzung

$(C_7H_{17}N)_2 . H_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.46. Gef. Pt 30.43.

Das Golddoppelsalz ist schwer löslich in Wasser und schmilzt bei 99°

$C_7H_{17}N . HAuCl_4$. Ber. Au 43.26. Gef. Au 43.29.

Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumjodid.

Dieses Salz entsteht nahezu quantitativ, wenn die vorbeschriebene Base mit der berechneten Menge Propyljodid im geschlossenen Rohr etwa 20 Stunden auf 100° erhitzt wird. Die Masse ist dann nach dem Erkalten fast vollständig in weissen Krystallen erstarrt. Noch anhaftende, flüchtige Base und Propyljodid werden durch Erhitzen der Krystalle auf dem Wasserbade entfernt. Alsdann ist das Ammoniumjodid ohne Weiteres völlig rein. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, nicht in Aether. Es schmilzt bei 196.5°. Der Schmelzpunkt bleibt nach dem Umkrystallisiren constant.

$C_{10}H_{24}NJ$. Ber. C 42.2, H 8.4, N 4.9, J 44.5.
Gef. » 42.4, » 8.6, » 5.2, » 44.5.

Die aus dem Jodid mit Silberoxyd abgeschiede Base krystallisirt nicht, das Chlorid ist zerfliesslich, das Platindoppelsalz ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Es schmilzt bei 236° unter Zersetzung

$(C_{10}H_{24}N)_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.9. Gef. Pt 26.9.

Das Golddoppelsalz ist anscheinend quantitativ unlöslich in Wasser, dagegen in Alkohol, besonders in der Hitze, löslich. Es schmilzt bei 103°

$C_{10}H_{24}N . AuCl_4$. Ber. Au 39.63. Gef. Au 39.65.

Zu den Spaltungsversuchen mit Pilzen wurde das Chlorid in 5-procentiger Lösung verwandt, weil sich aus der Angabe Le Bel's, dass die Lösung seines Chlorides — 25 bis — 30° Drehung zeigte, während er die spec. Drehung zu — 7 bis — 8° schätzte, entnehmen liess, dass diese Lösung annähernd 6-procentig gewesen war. Rohe Schimmelpilze, welche wir in Form theils von Sporen, theils von Mycel in diese Lösung mit oder ohne Zusatz von Nährsalz, mit oder ohne Sterilisiren einführten, wollten anfänglich nicht gedeihen. Schliesslich aber zeigte sich in einer weder mit Nährsalz versetzten noch sterilen Lösung spontan, wahrscheinlich in Folge einer Infection bei früheren Versuchen, eine Pilzbildung. Nach lebhafter Entwickelung des Pilzes wurde derselbe in Reinculturen

gezüchtet und die Reincultur[1]), sowohl in sterile wie in nicht sterilisirte Chloridlösung eingeimpft. In beiden entwickelte der Pilz sich schnell. Von diesen Lösungen wurden nun nach drei, fünf, acht, zehn Wochen Proben genommen und in einem Polarisationsapparat, der sichere Ablesung von Minuten gestattet, im 20-cm-Rohr geprüft und durchweg völlig inactiv befunden.

Wenn wir es nun auch nach diesen Ergebnissen bezweifeln müssen, dass das Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumchlorid durch Pilze unter Erhaltung des einen, activen Bestandtheiles zerlegt werden kann, so liegt es uns gleichwohl fern, die »Asymmetrie« dieser Verbindung zu bestreiten. Im Gegentheil halten wir es für höchst wahrscheinlich, dass diese Ammoniumbase und ihre Salze in optisch-active Formen zerlegbar sind. Wir haben daher eine Spaltung durch Ueberführung der Base in Salze mit optisch-activen Säuren zu erreichen gesucht. Diese Versuche scheiterten indessen daran, dass es uns bisher nicht gelang, ein solches Salz zur Krystallisation zu bringen. Geprüft wurden neutrales und saures Tartrat, neutrales und saures Camphorat, endlich das mandelsaure Salz.

Wir beabsichtigen, die Frage des »asymmetrischen« Stickstoffatomes[2]) nunmehr auf einem anderen Wege zu prüfen. Wenn man in einem Atomcomplex, welcher ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, gleichgültig ob activ oder racemisch, ein »asymmetrisches« Stickstoffatom entstehen lässt, so ist die Entstehung zweier stereoisomerer Verbindungen zu erwarten. Versuche in dieser Richtung sind bereits in Angriff genommen und bitten wir die verehrten Fachgenossen, uns die ungestörte Fortführung derselben zu überlassen.

[1]) Wir sind bei diesen Versuchen durch die Herren Prof. Dr. Lindner und Dr. Henneberg vom hiesigen Institut für Gährungsgewerbe durch Rath und That in der ausgiebigsten Weise unterstützt worden, wofür wir nicht verfehlen wollen, auch an dieser Stelle unsern ergebensten Dank auszusprechen. Herr Dr. Henneberg ist mit der Identificirung des Pilzes noch beschäftigt, hält denselben aber mit grosser Wahrscheinlichkeit für Penicillium glaucum.

[2]) Wir verstehen hier, wie im Vorausgehenden, unter »asymmetrischem« Stickstoff nur solchen, der mit fünf verschiedenen Radicalen verbunden ist.

79. Albert Hesse und Friedrich Müller: Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. I.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Die meisten ätherischen Oele werden bekanntlich durch Destillation von Blüthen und Samen mit Wasserdämpfen gewonnen. Einige stark riechende Blüthen geben indessen bei Anwendung dieser Methode keine oder nur geringe Mengen eines ätherischen Oeles. Die in diesen Blüthen enthaltenen Riechstoffe müssen durch andere Verfahren (Maceration oder Enfleurage mit festen oder flüssigen Fetten, Vaselinöl oder durch Extraction der Blüthen mit Petroläther etc.) gewonnen werden und gelangen in Form parfümirter Fette (Pomaden) in den Handel. Durch Extraction mit Weinsprit werden aus diesen Pomaden die zur Bereitung von Taschentuchparfüms benutzten Extraits bereitet. Zu diesen Blüthen gehört auch die Jasminblüthe. Passy hat vor einiger Zeit[1]) die Vermuthung ausgesprochen, dass die Jasminblüthen deshalb bei der Destillation nur geringe Mengen Oel liefern, weil sie nur wenig fertig gebildete Riechstoffe enthalten, dagegen fortwährend das Parfum, so lange die Blüthe nicht verwelkt ist, entwickeln. Ob diese sehr plausible Hypothese der Wahrheit entspricht, muss durch exacte Versuche bewiesen werden.

Ein ätherisches Jasminblüthenöl war demnach bisher nicht bekannt. Vor Kurzem hat Albert Verley[2]) durch Schütteln von Jasminpomade, welche durch Enfleurage à froid gewonnen war, zunächst mit Vaselinöl, dann mit Aceton und durch Abdestillation des Acetons im Vacuum 40 g eines röthlichen Oeles erhalten, von welchem 35 g bei der Destillation im Vacuum 19 g flüchtiges Oel und 14 g harzigen Rückstand ergaben. Eine Angabe über die Eigenschaften des durch Destillation gewonnenen Gesammtproductes macht Verley nicht. Durch fractionirte Destillation im Vacuum gewann Verley aus dem rohen Oel eine Fraction, welche bei 12 mm Druck den Sdp. 100—101° zeigte. Aus der Analyse, deren Resultate nicht angegeben sind, folgerte Verley, dass diese Fraction aus einem Gemenge von 90 pCt. eines Körpers von der Formel $C_9H_{10}O_2$ und 10 pCt. Linalool besteht.

Diese Fraction addirte etwa $^1/_{20}$ Mol. Brom; die Oxydation mit Chromsäure ergab Formaldehyd und Benzaldehyd und mit $KMnO_4$ Benzoësäure. Beim Erhitzen von 2 g der Fraction mit 100 g Wasser und 1 g Oxalsäure ging das Oel in Lösung und aus dem Ver-

[1]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences 124, 783; vergl. Chem. Centralblatt 97, 1, 1028.

[2]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences 128, 314, vom 30. Januar 1899, Belgisches Patent No. 137879.

dampfungsrückstand liessen sich Krystallblättchen vom Schmp. 63° isoliren, deren Menge zur Analyse nicht ausreichte, welche Verley aber als Phenylglykol, $C_6H_5 . CH(OH) . CH_2 . OH$, betrachtet. Aus diesen Versuchen schloss Verley, dass das riechende Princip der Jasminblüthe das Phenylglykolmethylenacetal

$$C_6H_5 . \overset{\cdot}{CH} \quad \overset{\cdot}{CH_2}$$
$$\overset{\cdot}{O} . CH_2 . \overset{\cdot}{O}$$

ist.

Seine analytischen Versuche bestätigte Verley durch die Synthese dieses Körpers durch Condensation von Formaldehyd mit Phenylglykol bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, wobei das Phenylglykolmethylenacetal »mit allen Eigenschaften des natürlichen Jasmals«, wie Verley das riechende Princip der Jasminblüthe nennt, erhalten wurde.

Seit dem Sommer 1896 hat der Eine von uns im Laboratorium der Firma Heine & Co. ein der Verley'schen Methode analoges Extractionsverfahren angewandt, um aus Jasminpomade die Gesammtheit der riechenden Principien der Jasminblüthe zwecks wissenschaftlicher Erforschung derselben zu gewinnen. Nur wurde an Stelle der Reinigung des Rohproductes durch Destillation im Vacuum, wie Verley sie vornimmt, die aus mehreren Gründen vorzuziehende Methode der Rectification mit Wasserdampf benutzt, nachdem man die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass hierbei keine erheblichere Zersetzung der Riechstoffe stattfand, als bei der Vacuumdestillation, und dass die Wasserdampfdestillation eine quantitativere Trennung des Harzes vom flüchtigen Oel ermöglichte. Auf Grund dieser Methode wurde unter Anwendung genügend grosser Mengen Pomade (jede Bestimmung erfordert 5—10 kg)

ein Verfahren zur Bestimmung des Werthes und der etwaigen Verfälschungen einer Jasminpomade

ausgearbeitet und bei der Untersuchung vielfach verwendet: Durch das oben angegebene Verfahren wird die Gesammtheit der riechenden, flüchtigen Principien der Pomade quantitativ bestimmt; die Prüfung des gewonnenen ätherischen Jasminblüthenöles auf seine physikalischen Eigenschaften und, nachdem man die riechenden Principien desselben kennen gelernt hatte, die quantitative Bestimmung dieser Bestandtheile durch geeignete Methoden, gestatten die etwaigen Verfälschungen oder Zusätze der Pomade genau festzustellen.

In der folgenden Tabelle sind einige Daten über den Gehalt der Jasminpomaden der Ernten 1896 und 1897 an ätherischem Oele zusammengestellt, sowie die Eigenschaften des aus Jasminpomaden verschiedener Lieferanten Frankreichs gewonnenen ätherischen Jasminblüthenöles angegeben:

Datum der Destillation	Lieferant:	1 Kilo Jasmin-Pomade enthielt Jasminblüthenöl:	Eigenschaften des ätherischen Jasminblüthenöles: Spec. Gew. 15°	Optische Drehung	Estergehalt berechnet auf: Linalylacetat (Mol.-Gew. 196)	Benzylacetat (Mol.-Gew. 150)
			Jasminernte 1896:			
23. 10. 96.	A.	4.27 g	1.015	+ 2° 30′	95.4 pCt.	73.0 pCt.
14. 2. 97.	A.	4.57 »	1.018	+ 2° 30′	91.5 »	70.0 »
3. 3. 97.	A.	4.29 »	1.011	+ 2° 30′	95.0 »	72.9
20. 5. 97.	B.	4.73 »	1.009	+ 3° 30′	92.0 »	70.4 »
12. 7. 97.	C.	4.09 »	1.006	+ 3° 15′	90.3 »	69.1 »
28. 8. 97.	B.	3.95 »	1.007	+ 3° 10′	90.9 »	70.7 »
			Jasminernte 1897:			
5. 12. 97.	B.	5.95 g	1.014	+ 3° 20′	92.8 pCt.	71.0 pCt.
15. 12. 97.	B.	4.90 »	1.012	+ 3° 10′	94.1 »	72.0 »
1. 5. 98.	A.	5.26 »	1.009	+ 3° 30′	95.4 »	73.0 »
4. 7. 98.	B.	4.80 »	1.015	+ 3° 20′	93.3 »	71.4 »

Wie aus diesen Zahlen, welche willkürlich aus der grossen Anzahl von analogen Bestimmungen herausgenommen sind, hervorgeht, hat das in der angegebenen Weise aus Jasminpomade gewonnene, ätherische Jasminblüthenöl eine sehr constante Zusammensetzung. Man kann also die obigen Werthe als die wesentlichen physikalischen Eigenschaften des ätherischen Jasminblüthenöles bezeichnen.

Dass Verley (l. c.) mit einem Rohöl von gleicher Beschaffenheit gearbeitet haben muss, ergiebt sich aus folgenden Eigenschaften, welche ein nach Erscheinen der Verley'schen Arbeit nach dessen Angaben durch Destillation im Vacuum (bei 3—4 mm Druck) gewonnenes Oel hatte: Spec. Gew. 1.0118 bei 15°, optische Drehung (100 mm Rohr) + 4° 50′, Verseifungszahl 262.08 = 70.12 pCt. Benzylacetat.

Die Arbeit von Verley erregte unser höchstes Erstaunen. Bei der eingehenden wissenschaftlichen Untersuchung war von dem Einen von uns vor einigen Jahren gefunden worden, dass der hohe Estergehalt des ätherischen Jasminblüthenöles der Gegenwart grosser Mengen von Benzylacetat, $CH_3COO . C_7H_7$, zuzuschreiben ist, eines Körpers, über dessen Vorkommen in ätherischen Oelen unseres Wissens bis jetzt nichts bekannt geworden ist[1]). Die Veröffentlichung dieses Ergebnisses musste damals aus verschiedenen Gründen unterbleiben. Bei der grossen Menge von ätherischem Jasminblüthenöl, (ca. 1500 g = 300 bis 400 kg Jasminpomade), welche eingehend

[1]) Die Verwendung desselben zur Darstellung eines künstlichen Jasminblüthenöls wurde von der Firma Heine & Co. zur Patentirung angemeldet.

untersucht worden ist, war es wohl von vornherein undenkbar, dass ein Körper von den charakteristischen Eigenschaften des Phenylglykolmethylenacetals der Untersuchung entgangen sein sollte. Wir sahen uns durch die Verley'sche Arbeit aber veranlasst, diesen Theil der damaligen Untersuchung unter Berücksichtigung der Angaben von Verley wieder aufzunehmen. Zu diesem Zwecke wurde, wie oben angegeben, zur Rectification des rohen Jasminblüthenöles die Vacuumdestillation angewandt, weil Verley angegeben hatte, dass das Methylenacetal des Phenylglykols durch verdünnte, organische Säuren, welche natürlich bei der Wasserdampf-Destillation eines so esterreichen Oeles entstehen können, leicht zersetzt wird.

Absichtlich beschreiben wir in Folgendem nicht die frühere eingehende Untersuchung der grossen Menge des ätherischen Jasminblüthenöles, sondern im Wesentlichen die mit weit geringeren Mengen nach Erscheinen der Verley'schen Arbeit zur Controlle derselben unternommenen Versuche, um die Nachprüfung unserer Untersuchung auch mit geringeren Mengen dieses kostbaren Materials zu ermöglichen.

Nachdem wir den Verley'schen Arbeiten entsprechend das Phenylglykolmethylenacetal durch Condensation von Phenylglykol mit Formaldehyd dargestellt hatten, wobei wir die Angaben Verley's völlig bestätigen konnten, machten wir folgende Versuche mit diesem Acetal. Zunächst stellten wir fest, dass das Acetal mit Wasserdämpfen sehr leicht unzersetzt zu destilliren ist. 10 g Phenylglykolmethylenacetal brauchten zur Destillation 210 g Wasser, 9 g Oel liessen sich vom Destillationswasser abheben, 1 g war in demselben gelöst und liess sich durch Chlornatrium aussalzen. Das Verhalten des Acetals gegen saure und alkalische, verseifende Agentien ergiebt sich aus folgenden Versuchen:

a) Verhalten des Acetals gegen Alkali.

Versuch 1. 2,0 g Phenylglykolmethylenacetal wurden mit 10.15 ccm alkoholischer, normaler Kalilauge ½ Stunde gekocht und mit normaler Schwefelsäure zurücktitrirt. Alkali war nicht verbraucht und das Acetal konnte unverändert wiedergewonnen werden.

Versuch 2. Es wurde ein Gemenge von 95 pCt. Benzylacetat und 5 pCt. Phenylglykolmethylenacetal hergestellt und von diesem Gemenge wurden 2,0 g mit alkoholischer Normal-Kalilauge verseift. Durch Zurücktitriren mit Normal-Schwefelsäure konnte ein Gehalt von 94.8 pCt. Ester (berechnet auf Benzylacetat) constatirt werden. Das Acetal war nicht durch das Alkali verändert. Es konnte in der Verseifungslauge durch den Geruch deutlich wahrgenommen werden.

b) Verhalten des Acetals gegen Oxalsäure.

Versuch 3. 2 g Phenylglykolmethylenacetal wurden mit 100 g Wasser und 1 g Oxalsäure 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach einigen Stunden war eine fast klare Lösung entstanden. Dieselbe wurde mit Alkali neutralisirt, zur Trockne gedampft und der Verdampfungsrückstand mit warmem Aether ausgezogen. Auf diese Weise konnte ca. 1 g Phenylglykol, das nach dem Reinigen durch Lösen in Aether und Fällen mit Petroläther den richtigen Schmelzpunkt 67—68° zeigte, gewonnen werden. Bei einem Parallelversuch mit der gleichen Menge Phenylglykol wurde heiss mit Calciumcarbonat neutralisirt, filtrirt, zur Trockne gedampft und mit heissem Benzol extrahirt. Bei diesem Versuche konnten leicht 0.9 g reines Phenylglykol gewonnen werden.

Versuch 4. Von einem 85.7 pCt. Benzylacetat, 9.5 pCt. Phenylglykolmethylenacetal und 4.8 pCt. Linalool enthaltenden Gemenge wurden 5 g mit 100 g Wasser und 1 g Oxalsäure 6 Stunden gekocht, heiss mit Calciumcarbonat neutralisirt, filtrirt, zur Trockne gebracht, und der Rückstand mit heissem Benzol extrahirt. Auch bei diesem Versuche entstand in Folge der Verseifung des Benzylacetats und Bildung des in Wasser leicht löslichen Benzylalkohols eine fast klare Lösung, und wurde durch entsprechende Behandlung wie in dem Versuche 3 leicht 0.1 g reines Phenylglykol erhalten, während das zur Reaction angewandte Gemenge fast 0.5 g Phenylglykolmethylenacetal enthielt. Also auch bei einer so geringen Menge Acetal glückte der Nachweis desselben durch das Phenylglykol vollkommen. Das dabei entstehende Phenylglykol ist durch seine charakteristische, strahlige Krystallform unverkennbar und durch Bildung des charakteristisch riechenden Phenylacetaldehyds beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure leicht nachweisbar.

Diese Versuche ergeben sehr klar, dass das Phenylglykolmethylenacetal, wenn es auch nur in geringen Mengen im ätherischen Jasminblüthenöle vorkommen sollte, bei der Untersuchung hätte nicht entgehen können, da es beim Verseifen mit alkoholischen Alkalien beständig bleibt, während das im Jasminblüthenöl in so reichlichen Mengen vorkommende Benzylacetat, welches dieselbe Bruttoformel $C_9H_{10}O_2$ und ungefähr denselben Siedepunkt[1]) wie das Phenylglykolmethylenacetal (Sdp. 218°) hat, durch kurzes Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerlegt wird. Andererseits lässt sich das Phenylglykolmethylenacetal auch in geringen Mengen sehr leicht durch seine Zerlegung in Phenylglykol beim Kochen mit Oxalsäure nachweisen.

[1]) Benzylacetat siedet nicht bei 206° (vgl. Beilstein, 3. Aufl., Band 2, Seite 1051), sondern bei 216°.

Wir schritten daher zur Untersuchung des Jasminblüthenöls auf Gegenwart von Phenylglykolmethylenacetal in folgender Weise:

60 g des durch Destillation im Vacuum mit seinen oben angegebenen Eigenschaften gewonnenen ätherischen Jasminblüthenöles wurden durch einmalige Fractionirung im Vacuum in folgende Fractionen zerlegt:

No.	Gewicht g	Siedepunkt bei 12-13 mm Druck	Spec. Gewicht bei 15°	Opt. Dreh. im 100 mm Rohr	Verseifungszahl	Estergehalt berechnet auf Linalylacetat (Mol.-Gew. 196)	Estergehalt berechnet auf Benzylacetat (Mol.-Gew. 150)
1	11.1	bis 96°	0.971	+7°30′	207.2	72.5 pCt.	55.5 pCt.
2	23.7	96—99.5°	1.0005	+4°10′	257.6	88.7 »	69.4 »
3	16.5	99.5-101°	1.0414	+2°	330.4	115.4 »	88.3 »
4	3.5	101—112°	1.0530	±0°	324.6	113.6 »	87.0 »
5	2.7	112—160°	1.0502	—	263.2	91.2 »	69.8 »
Rest	3.0	—	—	—	44.8	15.0 »	11.5 »

Die beiden Fractionen 2 und 3 entsprechen zusammen wohl im Wesentlichen der von Verley (vergl. l. c.) untersuchten Hauptfraction vom Sdp. 100—101° bei 12 mm. Die Differenzen in den Siedepunkten rühren wohl davon her, dass Verley nur 19 g, also ca. $^1/_3$ unseres Materials destillirte, wobei natürlich leicht eine Ueberhitzung der Dämpfe stattfindet. Bei einigen Versuchen wurden diese beiden Fractionen gemeinsam, bei anderen getrennt verarbeitet.

Wie wir oben erwähnt haben, riecht man schon, wenn Gemische von Benzylacetat mit 5—10 pCt. Phenylglykolmethylenacetal verseift werden, bei den neutralen Verseifungsproducten das Methylenacetal heraus.

Mit obigen Fractionen 2 und 3 wurden daher folgende Spaltungsversuche unternommen.

1. Einwirkung von alkoholischem Kali.

Versuch a. Als 12 g der Fraction 2 mit 80 ccm normalalkoholischer Kalilauge gekocht und die Verseifungsproducte in alkalischer Lösung mit Wasserdampf destillirt wurden, gewannnen wir ca. 4 g eines öligen, nach Linalool, aber durchaus nicht nach Phenylglykolmethylenacetal riechenden Destillates. Der Rest des neutralen Verseifungsproductes ist wegen der grossen Löslichkeit des bei der Verseifung entstandenen Benzylalkohols in dem Destillationswasser enthalten.

Versuch b. In ganz analoger Weise wurden 8.2 g der Fraction 3 verseift und mit Wasserdampf destillirt. Das trübe Destillationswasser scheidet beim Stehen kein Oel ab und riecht auch durchaus nicht nach Phenylglykolmethylenacetal. Es wurde zusammen mit dem Destillationswasser der

Fraction 2 sechsmal mit Aether extrahirt. Man gewinnt hierdurch, da der Benzylalkohol wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser schwer zu extrahiren ist, noch nicht das gesammte, neutrale Verseifungsproduct. (vgl. Versuche unten).

2. Spaltung mit verdünnter Oxalsäure.

Versuch c. 10 g der Fraction 2 wurden mit 500 g Wasser und 5 g Oxalsäure 6 Stunden lang gekocht, die heisse Lösung mit $CaCO_3$ neutralisirt und das Filtrat eingedampft. Es wurden circa 2 g eines hygroskopischen Rückstandes erhalten, welcher im Wesentlichen aus kohlensaurem, wenig oxalsaurem und viel essigsaurem Kalk bestand. Durch zweimalige Extraction des Rückstandes mit Aether und Benzol wurden unwägbare Spuren eines braunen, harzigen Productes erhalten, dessen Schmelzpunkt wegen der geringen Menge nicht bestimmt werden konnte.

Versuch d. 4 g der Fraction 3 wurden mit 200 g Wasser und 2 g Oxalsäure 6 Stunden gekocht und in der gleichen Weise, wie bei Versuch c beschrieben, auf etwa vorhandenes Phenyglykol verarbeitet. Nach dem Verdampfen des Aethers und Benzols wurden kaum sichtbare Spuren eines bräunlichen Harzes gewonnen. Der Schmelzpunkt war hier natürlich noch weniger bestimmbar, als bei Versuch c.

Versuch e. Die bei Versuch a und b durch Extraction der Wasserdampfdestillate und des alkalischen Destillationsrückstandes gewonnenen neutralen Verseifungsproducte wurden vereinigt und zusammen unter gewöhnlichem Druck destillirt. Da das Phenyglykolmethylenacetal gegen Alkali beständig ist (vgl. oben Versuch 1) und bei 218° siedet, so mussten bei der fractionirten Destillation dieser Verseifungsproducte, welche im Wesentlichen aus wenig Linalool (Sdp. 198°), sehr viel Benzylalkohol (Sdp. 205—206°) und geringen Mengen anderer Producte bestehen, etwa vorhandenes Phenylglykolmethylenacetal sich in den letzten Fractionen ansammeln. Bei der Destillation von 14 g der neutralen Verseifungsproducte wurden folgende Fractionen aufgefangen:

1.	— 202°	1.8 g	
2.	202 — 205°	8.9 »	spec. Gewicht. 0.994 bei 15°
3.	über 205°	3.3 »	
		14.0 g	

Die Fraction 3 wurde mit 170 g Wasser und 1.7 g Oxalsäure 6 Stunden gekocht und das nach dem Neutralisiren etc. gewonnene Filtrat auf Phenylglykol verarbeitet. Es wurden wieder kaum sichtbare Spuren eines braunen Harzes, aber keine Spur Phenylglykol gewonnen.

Versuch f. Um unsere Untersuchung des ätherischen Jasminblüthenöles auf die Gegenwart des Phenylglykolmethylenacetals noch genauer zu gestalten, wurde folgender Versuch angestellt: Von der vor Jahren unternommenen, eingehenden Untersuchung des Jasminblüthenöles stand noch eine Fraction von ca. 100 g zu unserer Verfügung, welche durch viermalige, fractionirte Destillation von ca. 800 g nicht verseiften Oeles bei 3—4 mm Druck und dann durch fractionirte Destillation der Vacuumfractionen bei gewöhnlichem Druck unter Anwendung eines Dephlegmators gewonnen worden war. Diese Fraction hatte folgende Eigenschaften.

Siedepunkt: 216—219°. Spec. Gewicht 1.051 bei 15°.
Optische Drehung (100-mm-Rohr) ± 0°.
Verseifungszahl: 352.8 = 94.13 pCt. Benzylacetat.

0.1642 g Sbst. gaben 0.4391 g CO_2, 0.1182 g H_2O.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 72.00, H 6.66.
Gef. » 72.93, » 7.66.

Wenn im Jasminblüthenöl nur Spuren des Phenylglykolmethylenacetals, Sdp. 218°, vorhanden sind, so müsste es in dieser Fraction vom Sdp. 216—219° bedeutend angereichert sein.

20 g dieser Fraction wurden mit 1 Kilo Wasser und 10 g Oxalsäure 7—8 Stunden gekocht. Das erst schwer lösliche Oel wurde nach und nach verseift und proportional der Bildung von freiem, im Wasser leicht löslichen Benzylalkohol allmählich bis auf einen kleinen Rest aufgelöst. Die mit $CaCO_3$ neutralisirte, vom Calciumoxalat abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, nachdem zwei Drittel des Wassers verdampft waren, vom wieder ausgeschiedenen Calcium-Acetat und -Oxalat abfiltrirt und dann die klare Lösung zur Trockne verdampft. Hierdurch wurden 6.7 g eines vollkommen trocknen, reichliche Mengen Calciumacetat enthaltenden, sehr hygroskopischen Salzes erhalten, welches zweimal mit warmem Aether und noch zweimal mit siedendem Benzol extrahirt wurde. Durch Aether wurden Spuren eines weissen Körpers ausgezogen, dessen Menge zur Schmelzpunktbestimmung nicht ausreichte. Durch siedendes Benzol wurden noch weiter Spuren eines gelblichen, undeutlich krystallinischen Körpers gewonnen. Wägbar waren die erhaltenen Mengen nicht, sie bildeten zusammen genommen einen dünnen Anflug auf einem Uhrglase. Dass in diesen geringen Mengen kein Phenylglykol vorliegt, erhellt, abgesehen von den äusseren Eigenschaften des Productes daraus, dass es in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt werden kann, während Phenylglykol in Alkohol und in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist.

Bei diesem letzten Versuch haben wir also bei Anwendung von mehr als 40-mal so viel Material, als Verley anwandte, auch nicht die geringsten Spuren Phenyglykol erhalten können. In Anbetracht des leichten Nachweises von Phenylglykol auch bei Anwendung von geringen Mengen Phenylglykolmethylenacetal ergiebt sich also aus vorstehenden Versuchen die Schlussfolgerung:

> Das ätherische Jasminblüthenöl enthält keine nachweisbaren Mengen Phenyglykolmethylenacetal, welches von Verley als das riechende Princip des Jasmins bezeichnet wird.

Es bleibt nun noch übrig, die vor Jahren bereits bewiesene Thatsache, dass der Estergehalt des Jasminblüthenöles zum wesentlichen Theile der Gegenwart von Benzylacetat zuzuschreiben ist, nochmals, soweit es bei Anwendung geringer Mengen Jasminblüthenöles möglich ist, darzulegen.

Die beim Versuche e) erhaltene Fraction 2 vom Sdp. 202—205° gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1418 g Sbst.: 0.4034 g CO_2, 0.1162 g H_2O.

C_7H_8O. Ber. C 77.77, H 7.40.

Gef. » 77.59, » 9.10.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass bei der Verseifung der Fractionen 2 und 3 nicht ein reiner Benzylalkohol entstanden ist, was in Anbetracht des unscharfen Siedepunktes der verseiften und unverseiften Fractionen von vornherein nicht zu erwarten war. Es sind im Jasminblüthenöl auch, worauf schon Verley hinweist, nennenswerthe Mengen Linalool, bezw. dessen Ester enthalten.

Eine genaue Trennung des Benzylacetates von den übrigen Bestandtheilen des Jasminblüthenöls ist mit obigen Mengen nicht ausführbar. Wir werden demnächst auf unsere diesbezüglichen Versuche mit grösseren Mengen noch zurückkommen. Dass aber in der Fraction vom Sdp. 202—205° zum grössten Theil Benzylalkohol vorliegt, welcher in reinem Zustande bei 205—206° siedet, ergiebt sich aus folgenden Versuchen:

1. Ein Gramm der Fraction wurde mit 4-procentiger Permanganatlösung in der Kälte so lange geschüttelt, als noch Permanganat verbraucht wurde, das Filtrat eingedampft und die concentrirte Lösung mit HCl versetzt. Hierbei wurden 0.6 g Benzoësäure vom Schmp. 121.5° erhalten.

2. Die Oxydation der Fraction mit Chromsäure ergab reichlich Benzaldehyd.

3. Beim Erhitzen von 3 g der Fraction mit 3 g Eisessig und 0.6 g H_2SO_4 auf dem Wasserbad entstand, neben Zersetzungsproducten des Linalools, reichlich Benzylacetat, welches an seinem charakteristischen Fruchtgeruch erkannt wurde.

Dass andererseits beim Verseifen der Fractionen 2 und 3 (Versuche a und b) dem Gehalt der Fractionen an Estern entsprechende Mengen Essigsäure entstehen, ergiebt sich aus folgendem Versuche:

Die beim Verseifen der Fractionen 2 und 3 gewonnenen alkalischen Laugen wurden unter Einleiten von Kohlensäure zur Trockne verdampft und die Salze mit überschüssiger Phosphorsäure im Dampfstrom solange destillirt, als das Destillat noch sauer reagirte. (Hierbei trat ein kleiner Verlust ein.) Das Destillat wurde auf 1000 ccm aufgefüllt.

100 ccm des Destillates verbrauchten zur Neutralisation 8.9 ccm normalalkoholischer Kalilauge. Eine Controllbestimmung ergab das gleiche Resultat. Hieraus folgt, dass das Destillat 5.34 g freie Säure, berechnet auf Essigsäure, enthält.

250 ccm des Destillates wurden bis fast zur Neutralität mit normaler Kalilauge versetzt, eingedampft und die concentrirte Lösung in Wasser mit Silbernitrat gefällt. Das in Nadeln krystallisirende Silbersalz ergab bei der Silberbestimmung folgende Zahlen:

0.2962 g Sbst.: 0.1900 g Ag.

$C_2H_3O_2$ Ag. Ber. Ag. 64.67. Gef. Ag. 64.15.

Beim Verseifen der Fractionen 2 und 3 enstehen also als Hauptproducte: Benzylalkohol [daneben wenig Linalool] und Essigsäure. Es folgt daraus, dass diese Fractionen in der Hauptsache (vgl. den Estergehalt derselben in obiger Tabelle) aus Benzylacetat und wenig Linalylacetat bestehen. Bei seinen Oxydationen musste Verley die von ihm beschriebenen Resultate (Bildung von Benzaldehyd, Formaldehyd und Benzoësäure) erhalten, einerlei ob Benzylacetat oder Phenylglykolmethylenacetal seinen Versuchen zu Grunde lag. Anders verhält es sich aber mit seinen Spaltungsversuchen mit Oxalsäure. Wir haben, wie oben beschrieben, bei Anwendung der 40-fachen Menge Material auch nicht die geringsten Spuren Phenylglykol nachweisen können, obwohl dessen Nachweis so ausserordentlich leicht ist. Welcher Natur das von Verley gewonnene Spaltungsproduct vom Schmp. 63° ist, können wir nicht errathen, da wir auch nicht so viel davon erhielten, um einen Schmelzpunkt zu nehmen. Die Beweisführung Verley's über die Gegenwart des Phenylglykolmethylenacetals im Jasminblüthenöl ist uns daher unverständlich. Unsere Absicht aber, die Unrichtigkeit der Verley'schen Behauptung nachzuweisen und den Uebergang derselben in die Literatur zu verhindern, ist hiermit erfüllt.

Was nun aber die Frage nach den riechenden Principien des ätherischen Jasminblüthenöles anbetrifft, so ist zwar die Gegenwart so grosser Mengen von Benzylacetat und Terpenalkoholester für die Geruchswirkung des Jasminblüthenöles von grösster Wichtigkeit, aber diejenigen Principien, welche den Werth und die eigentlich spec. Wirkung des Jasminblüthenöles hervorrufen, sind zwei Körper, welche zusammen ca. 5 g des Gesammtöles ausmachen und deren Constitution weder zu dem Methylenacetal des Phenylglykols noch zu dem Benzylacetat in Beziehung steht.

In Anbetracht des geringen Gehalts der Jasminblüthen an diesen beiden Körpern — 1000 kg Jasminblüthen enthalten nach unserer Ermittelung ca. 25 g eines jeden derselben — und in Anbetracht des durchdringenden Geruchs einer einzelnen Jasminblüthe ergiebt es sich schon, mit welchem ausserordentlich intensiven Geruch diese beiden Körper, über welche bei späterer Gelegenheit Mittheilung gemacht werden soll, ausgestattet sind.

Leipzig, den 15. Februar 1899. Chemisches Laboratorium der Firma Heine & Co.

80. A. Hantzsch: Zur Constitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die Constitution sogenannter tautomerer Verbindungen kann bekanntlich direct nur dann sicher bestimmt werden, wenn die den verschiedenen möglichen Atomgruppirungen entsprechenden Formen auch wirklich isolirbar und vergleichbar sind. Dieser directe Isomeriebeweis ist aber bisher nur in den wenigen Ausnahmefällen anwendbar, in denen die Tautomerie zur »Desmotropie«, oder zur wirklichen Isomerie wird, wie z. B. bei einigen Körpern von der Form $CH_2.CO$ (Enolen und Ketonen) und von der Form $CH_2.NO_2$ (Nitro- und Isonitrokörpern). Durch eine Combination verschiedener Methoden, die sich grossentheils auf bekannte und anerkannte Principien stützen, ist es aber möglich, wie ich im Folgenden entwickeln werde, die Constitution vieler tautomerer Verbindungen (gerade auch bei fehlender Isomerie) eindeutig zu bestimmen; nämlich dann, wenn von den beiden möglichen Formen die eine ein Elektrolyt (Säure oder Base), die andere ein Nichtelektrolyt sein müsste. Durch diese letzterwähnte Bedingung wird zwar die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methoden beschränkt; allein dafür gehören, wie sich ergeben wird, vielleicht mit Ausnahme einiger Fälle innerhalb der Enol- und Keton-Tautomerie, beinahe alle wichtigeren Tautomerien in diese Kategorie.

Als Ausgangspunkt dieser Entwickelungen eignen sich besonders die von mir und O. W. Schultze [1]) ermittelten Beziehungen zwischen Nitro- und Isonitro-Körpern, und zwar speciell beim Phenylnitromethan. Hier hat man bekanntlich

1. Echtes Phenylnitromethan, $C_6H_5.CH_2.NO_2$, im freien Zustande stabil, neutral und nichtleitend, also nicht direct salzbildend, wohl aber durch Alkalien übergehend in

2. Iso-Phenylnitromethan, $C_6H_5.CH:NO.OH$, im freien Zustande labil, aber den Salzen $C_6H_5.CH:NO.OMe$ ausschliesslich zu Grunde liegend; sauer und leitend, direct salzbildend. Verwandelt sich in fester Form langsam in echtes Phenylnitromethan.

Die glatte Isomerisation des Isonitrokörpers zum echten Nitrokörper lässt sich nun (nach den Versuchen Davidson's am *p*-Bromphenyl-Isonitromethan) auch in Lösung dadurch erkennen und gewissermaassen Schritt für Schritt verfolgen, dass die anfangs nicht unerhebliche Leitfähigkeit des Isonitrokörpers abnimmt und schliesslich, bei vollendeter Isomerisation, auf Null sinkt.

Die soeben erwähnte Methode lässt sich somit auch zum indirecten Nachweis der Existenz solcher Isonitrokörper verwerthen, die

[1]) Diese Berichte 29, 699 und 2251.

sich deshalb nicht im freien Zustande isoliren lassen, weil sie sich zu rasch zu den echten Nitrokörpern zurückisomerisiren. Dies gilt namentlich für die Isonitroparaffine. Nitromethan- und Nitroäthan-Natrium sind sowohl wegen ihrer Analogien mit Phenylnitromethannatrium als auch, wie am Verhalten des Nitroäthans gegen Alkalien sogleich gezeigt werden wird, thatsächlich Salze des Isonitromethans und Isonitroäthans. So muss auch primär freies Isonitromethan und Isonitroäthan entstehen, wenn man die wässrigen Lösungen dieser Salze mit der molekularen Menge Salzsäure versetzt; z. B.

$$CH_3 . CH : NO . ONa + HCl = NaCl + CH_3 . CH : NO . OH.$$

Freies Isonitroäthan lässt sich nun freilich trotz allen Bemühens nicht isoliren; allein in wässriger Lösung lässt es sich mit aller Schärfe nachweisen, und zwar nicht nur qualitativ durch saure Reactionen gegen Indicatoren. Vorhandensein der für die Iso-Mononitrokörper sehr charakteristischen Eisenchloridfärbung u. a. m., sondern auch annähernd quantitativ durch Leitfähigkeitsbestimmungen. Denn diese Lösung ($NaCl + CH_3 . CH : NO . OH$) leitet anfangs ganz erheblich besser als Chlornatrium, da sie eben noch das saure Isonitroäthan enthält. Bei 0° und erheblicher Verdünnung wird dieser Anfangswerth sogar nur sehr langsam geringer, sinkt aber doch nach mehreren Stunden bis auf den des Kochsalzes, während gleichzeitig die saure Reaction und die Eisenchloridfärbung ebenfalls schwächer werden und endlich verschwinden. Alsdann ist die Isomerisation vom Isonitroäthan zum echten Nitroäthan vollendet:

$$CH_3 . CH : NO . OH \rightarrow CH_3 . CH_2 . NO_2.$$

Die Geschwindigkeit dieses Vorganges lässt sich durch Messung des zeitlichen Dissociationsrückganges bestimmen oder wenigstens schätzen; so ergiebt sich z. B., dass bei 25° die Isomerisationsgeschwindigkeit so gewachsen ist, dass die bei 0° mehrere Tage in Anspruch nehmende Umwandlung in wenigen Minuten vollendet ist.

Auch der umgekehrte Vorgang lässt sich auf ähnliche Weise beobachten, d. i. die Isomerisation des echten Nitroparaffins zum Salze des Isonitroparaffins durch Basen. Gleichmolekulare wässrige Lösungen von echtem Nitroäthan und Natron ergeben also nicht sofort, sondern erst nach messbarer Zeit den constanten Endwerth der Leitfähigkeit des Isonitroäthannatriums: die Salzbildung kann hier nur unter gleichzeitiger (oder vorheriger) Atomumlagerung von Nitro in Isonitro erfolgen:

$$CH_3 . CH_2 . NO_2 + NaOH \rightarrow CH_3 . CH : NO . ONa + H_2O$$

und diese Umlagerung erfordert also, im Gegensatz zu der eigentlichen Salzbildung, eine bestimmte, messbare Zeit. Auch dieser Vorgang, d. i. das allmähliche Verschwinden des freien Natrons unter Salzbildung, giebt

sich, wie im obigen umgekehrten Falle, durch ein allmähliches Sinken der Anfangs-Leitfähigkeit zu erkennen, da die Leitfähigkeit des Natrons bekanntlich stets erheblich grösser ist, als die eines beliebigen Natriumsalzes. Wie man sieht, ist diese langsame Salzbildung, d. i. das langsame Verschwinden von Hydroxylionen für echte Nitrokörper, oder allgemeiner, für solche Stoffe charakteristisch, welche an sich keine Säuren sind, sich aber in Säuren umwandeln können; diese langsame Salzbildung steht also im Gegensatze zu den mit unmessbar grosser Geschwindigkeit verlaufenden Neutralisationsphänomenen des Natrons mit allen echten, und, wohlvermerkt, auch den äusserst schwachen Säuren, da echte Säuren in Lösungen, auch wenn sie nur spurenweise dissociirt sind, doch erfahrungsgemäss durch Alkalien anscheinend momentan ionisirt werden. Man kann also sagen: Wenn sich eine undissociirte Säure als solche, ohne constitutive Veränderung, unter Salzbildung ionisirt, so ist dieser Vorgang (innerhalb unserer gegenwärtigen Messmethoden) keine Function der Zeit. Lässt sich ein Einfluss der Zeit bei der Salzbildung constatiren, so ist dies ein Beweis dafür, dass sich das betr. Molekül bei (oder vor) der Salzbildung intramolekular verändert; es ist dies also auch ein Beweis dafür, dass die undissociirte Substanz und deren Ionen constitutiv verschieden sind. Dasselbe gilt natürlich auch für den umgekehrten Vorgang, für die Zersetzung derartiger Salze durch Säuren; das oben nachgewiesene (bald raschere, bald langsamere) Verschwinden von H-Ionen unter allmählicher Rückbildung der ursprünglichen Substanz bedeutet, dass der Wasserstoff in dem stabilen undissociirten Molekül nicht an dieselbe Stelle tritt, an welchem sich das Metall im dissociirten Zustande des Moleküls befand; auch ein derartiger Process kennzeichnet mit Sicherheit eine intramolekulare Umlagerung, oder, mit anderen Worten, selbst bei fehlender Isomerie die Thatsache, dass die freie Wasserstoffverbindung und die von ihr scheinbar ableitbaren Salze verschiedene Constitution besitzen.

Ich möchte vor Allem mit Bezug auf später folgende Beispiele vorschlagen, derartige Verbindungen (wie die echten Nitrokörper), welche nur unter Aenderung ihrer Constitution Salze bilden, als Pseudosäuren zu bezeichnen, welcher Ausdruck sich, wie unten gezeigt werden wird, auch deshalb empfiehlt, weil in diese Kategorie nicht nur indifferente, sondern auch schwach saure Stoffe (z. B. gewisse Oxime) gehören, die an sich auch Salze von demselben Typus bilden könnten, die aber thatsächlich dennoch nur constitutiv verschiedene Salze mit stärker negativen Ionen erzeugen.

Ferner möchte ich das soeben charakterisirte Verhalten dieser Stoffe gegen Alkalien, sowie umgekehrt das ihrer Salze gegen Säuren,

als »langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene« bezeichnen. Danach kann man folgenden Satz aussprechen:

1. Wenn bei einer Wasserstoffverbindung langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene beobachtet werden, so ist dieselbe eine Pseudosäure. Diese Erscheinungen beweisen also das Auftreten intramolekularer Atomverschiebungen bei der Salzbildung sowie im umgekehrten Sinne, bei der Rückverwandlung der Salze in die ursprüngliche Substanz.

Die Umkehrung dieses Salzes ist jedoch nicht, oder wenigstens nicht unbedingt, zulässig: nicht bei allen Pseudosäuren (und in der That nicht einmal bei allen echten, indifferenten Nitrokörpern) müssen langsame Neutralisationsphänomene beobachtet werden. Der Grund hierfür ist leicht ersichtlich. So ist z. B. das Dinitroäthan, von welchem ebenso wenig wie von allen anderen Nitroparaffinen die beiden Isomeren isolirt werden konnten, unzweifelhaft ein echter Nitrokörper $CH_3 . CH<^{NO_2}_{NO_2}$, weil es ein Nicht-Elektrolyt ist. Ebenso sicher sind seine neutral reagirenden Salze Isonitroäthansalze, $CH_3.C<^{NO_2}_{NO.OH}$, was auch durch den unten folgenden Vergleich mit dem Dinitromethan bewiesen werden wird, welches in wässriger Lösung auch im freien Zustand ein Isonitrokörper ist. Allein das System $\left(CH_3.C<^{NO_2}_{NO.ONa} + HCl\right)$, welches sich also bei der momentanen Reaction zwischen Ionen sofort umstellt in $\left(CH_3.C<^{NO_2}_{NO.OH} + NaCl\right)$, verwandelt sich selbst bei 0° so rasch in den stationären Zustand $\left(CH_3 . CH<^{NO_2}_{NO_2} + NaCl\right)$, dass sich gerade nur noch Spuren einer »langsamen Neutralisation« elektrisch nachweisen lassen. Das heisst natürlich nur: die Isomerisation von Isodinitroäthan zu echtem Dinitroäthan vollzieht sich so rasch, dass sie selbst durch die so feine elektrische Methode kaum noch nachweisbar ist. So lassen sich natürlich sogar Fälle von so schnell verlaufender Atomverschiebung denken (wie sie in der That auch unten besprochen werden), dass sie sich, obgleich wohl nur in Folge der Unvollkommenheit der Messungsmethoden, selbst einem indirecten Nachweise völlig entziehen. Allein alsdann kann, wie sogleich gerade auch am Dinitroäthan gezeigt werden wird, eine zweite Bestimmungsmethode zur Charakteristik von Pseudosäuren vielfach mit Erfolg herausgezogen werden — eine Methode, die zugleich die Einwände eines allerdings wohl grösstentheils überwundenen Standpunktes beseitigt. Man könnte nämlich in Anbetracht des Fehlens jeder Isomerie beim Dinitroäthan und bei seinen Salzen, sowie in Anbetracht seiner kaum nachweisbaren langsamen Neutralisationsphänomene behaupten, dass das freie Dinitro-

äthan und die Salze des Dinitroäthans analog constituirt seien, dass also z. B. die letzteren im Sinne der alten Auffassung echte Nitrokörper seien: $CH_3 . CK(NO_2)_2$.

Allein diese Annahme ist direct zu widerlegen: Dinitroäthankalium reagirt völlig neutral und ist ebenso wenig als z. B. Chlorkalium hydrolytisch gespalten. Derartige Salze leiten sich aber, wie durch zahlreiche Beispiele von mir erwiesen werden wird, von starken bis mindestens mässig starken Säuren (etwa der Essigsäuregruppe) von deutlich ausgesprochener Acidität ab; denn sehr schwache Säuren erzeugen stets hydrolytisch gespaltene Salze von alkalischer Reaction. Nun besitzt aber freies Dinitroäthan nicht nur keine mittlere, ja nicht einmal eine sehr geringe, sondern überhaupt gar keine bestimmbare Affinitätsconstante; es ist also nicht nur eine viel schwächere Säure als die sehr schwachen Säuren wie Blausäure oder Phenol, sondern es ist überhaupt gar keine Säure [1]). Wenn es trotzdem als solches ein Salz $CH_3 . CK(NO_2)_2$ bilden könnte, so müsste dasselbe jedenfalls noch viel weitgehender hydrolysirt sein, als z. B. Kaliumcyanid und Natriumphenolat. Da aber die wirklichen sogen. Dinitroäthansalze gar keine Hydrolyse zeigen, so können sie sich nicht vom unveränderten Dinitroäthan, sondern nur von einer isomeren sauren Form, d. i. dem Isodinitroäthan, ableiten.

Derartige, hier nur für die Nitroreihe entwickelte Beobachtungen zeigen sich auch in vielen anderen Fällen. Man kann also, gewissermaassen als Ersatz für den bisweilen nicht direct nachweisbaren ersten Satz, den folgenden zweiten, allgemein gültigen Satz aussprechen und zum Nachweis von Pseudosäuren bezw. von intramolekularen Umlagerungen anwenden:

2. Wenn eine nicht oder kaum leitende Wasserstoffverbindung ein nicht oder kaum hydrolysirtes neutrales Alkalisalz erzeugt, so hat dieses Salz eine andere Constitution als die ursprüngliche Wasserstoffverbindung, d. i. letztere ist eine »Pseudosäure« — selbst wenn die dem Salze entsprechende, isomere, echte Säure weder isolirbar noch auch vorübergehend indirect nachweisbar ist.

Zur weiteren Bekräftigung dieses Satzes kann auch — um vorläufig stets innerhalb der Nitroreihe zu bleiben — die ohnedem ganz unverständliche, auffallende Verschiedenheit zwischen Dinitromethan und Dinitroäthan dienen. Während letzteres sich als eine Pseudo-

[1]) Bei dieser Gelegenheit seien die Anhänger der alten Anschauung von der direct acidificirenden Wirkung negativer Radicale in einem an sich nicht sauren Complex auf die hiermit bewiesene Thatsache aufmerksam gemacht, dass nicht einmal die zweimalige Einführung der stärkst negativen Nitrogruppe aus dem indifferenten Aethan eine Säure erzeugt: Dinitroäthan besitzt eine nicht bestimmbare Affinitätsconstante.

säure auch in wässriger Lösung verhält, erweist sich ersteres als eine echte, sehr ausgesprochene Säure [1]). Es ist nun undenkbar, dass das nächste Homologe einer recht starken Säure durch den blossen Eintritt von Methyl ohne jede weitere constitutive Aenderung zu einer indifferenten Substanz wird. Dieser ausserordentliche Unterschied ist nur insofern indirect auf das eingetretene Methyl zurückzuführen, als das Alkoholradical — gleichgültig aus welchen Gründen — der Existenz der sauren Isonitrogruppe ungünstig ist und sie sehr rasch in die echte Nitrogruppe verwandelt [2]).

Satz 2 lässt sich natürlich auch umgekehrt so aussprechen: wenn aus einem nicht hydrolysirten Alkalisalz durch Salzsäure eine neutrale Wasserstoffverbindung in Freiheit gesetzt wird, so ist letztere eine durch Umlagerung entstandene Pseudosäure.

Der experimentelle Nachweis hierfür ist natürlich auch hier am schärfsten durch Leitfähigkeitsmessungen zu führen; so ergiebt z. B. das System (Isodinitroäthannatrium + Salzsäure) sehr rasch das System (echtes Dinitroäthan + Chlornatrium), also ein System von der Leitfähigkeit des Kochsalzes; allein häufig kann die intramolekulare Umlagerung auch weit einfacher durch blosse Titration mittels eines Indicators nachgewiesen werden. So reagirt Isodinitroäthanatrium neutral; freies, echtes Dinitroäthan ebenfalls [3]). Also ergiebt die neutrale Lösung des Isonitrosalzes mit 1 Mol. Salzsäure wieder eine neutrale Lösung; die Salzsäure wird also nicht durch eine Base, sondern, wenigstens scheinbar, durch ein Neutralsalz neutralisirt. Oder umgekehrt: Freies Natron lässt sich mit einer neutralen wässrigen Lösung von Dinitroäthan wie durch eine Säure neutralisiren. Diese Ausführungen rechtfertigen es, derartige Vorgänge als abnorme Neutralisationsphänomene zu bezeichnen und damit den obigen zweiten Satz auch so auszusprechen:

Abnorme Neutralisationsphänomene sind das Kennzeichen intramolekularer Atomverschiebungen; sie finden nur statt zwischen Pseudosäuren und den Salzen der ihnen isomeren, echten Säuren.

[1]) S. die Abhandlung von Hantzsch und A. Veit auf S. 607 dieses Heftes.

[2]) Für diese Wirkung des Methyls kann freilich zur Zeit noch keine Erklärung gegeben werden; allein sie äussert sich auch sonst bisweilen ähnlich, d. i. der Existenz einer Hydroxylform ungünstig. Ich verweise z. B. auf den von Miolati und mir festgestellten grossen Unterschied in der Stärke zwischen Glyoxylsäure und Brenztraubensäure, wonach sich erstere als Hydrat, $CH(OH)_2.COOH$, letztere als Ketonsäure, $CH_3.CO.COOH$, ionisirt.

[3]) Allerdings nicht gegen alle Indicatoren; doch ist dies hier nächstliegende, weil der Nitroreihe entnommene Beispiel für die Beweisführung deshalb zulässig, weil später auch andere, ganz exacte Fälle angeführt werden können.

Hierbei möge nur noch darauf hingewiesen werden, dass sich abnorme Neutralisationsphänomene durch Titration zwar einfacher als durch Leitfähigkeit nachweisen lassen, dass dieser erstere Nachweis aber doch an Schärfe hinter dem letzteren zurücksteht. Wenigstens sind durch die quantitativen Messungen der Leitfähigkeit Irrthümer ausgeschlossen, die bei der qualitativen Indicatorenreaction störend auftreten können: so reagirt z. B. die äusserst schwache Aethylnitrolsäure, $CH_3 . C(NO_2) : N . OH$, so entschieden auf Lakmus, dass sie zumal mit Rücksicht auf ihre minimale Affinitätsconstante ($k = 0.0000014$) geradezu durch den Farbstoff selbst in die stärker saure Form umgestellt zu werden scheint, welche in ihren Salzen mit Sicherheit nachgewiesen worden ist[1]. Auch lassen sich andererseits manche Alkalisalze (z. B. von Diazotaten) so schwer völlig frei von Alkalicarbonat erhalten, dass sie bisweilen auf Lakmus deutlich alkalisch reagiren, während durch Leitfähigkeit erkannt wird, dass nur eine minimale Verunreinigung vorliegt, und dass die Antidiazotate dennoch das Verhalten von kaum hydrolysirten Neutralsalzen aufweisen. In zweifelhaften Fällen soll man sich also stets durch Leitfähigkeitsbestimmungen vom Vorhandensein abnormer Neutralisationsphänomene überzeugen.

Die bisher angegebenen zwei Methoden zur Constitutionsbestimmung labiler Atomgruppen basiren auf der Anwendung wässriger Lösungen und gelten deshalb streng genommen nur für diesen Zustand. Sie beweisen also beispielsweise für Dinitromethan und Dinitroäthan vorläufig nur, dass sich ersteres sehr leicht in die Ionen des Isodinitromethans umwandelt, während letzteres sich durch Wasser nicht (sondern erst durch Alkalien) zu ionisiren vermag.

Ob die Constitutionsverschiedenheit der beiden Nitrokörper im freien Zustande bestehen bleibt, ob also das Dinitromethan auch unter diesen Bedingungen den Isonitrotypus conservirt (wie es beim Phenylisonitromethan wirklich der Fall ist) bleibt also danach noch unentschieden. Es weisen sogar verschiedene Umstände darauf hin, dass Dinitromethan an sich gleich dem Dinitroäthan ein echter Nitrokörper ist. Wie eine Entscheidung dieser Frage möglich ist, lässt sich besser am Trinitromethan gleichzeitig mit der Möglichkeit entwickeln, derartige Atomverschiebungen nach einer dritten Methode colorimetrisch zu verfolgen.

Nach den Untersuchungen von mir und A. Rinckenberger[2]) ist das mit Wasser mischbare Nitroform eine der stärksten Säuren, also in wässriger Lösung fast vollständig dissociirt; es bildet auch neutrale, gut krystallisirende Salze. In diesem Zustande ist es sicher nicht echtes Nitroform $CH(NO_2)_3$, sondern Isonitroform $(NO_2)_2C:NO.OH$.

[1]) Graul und Hantzsch, diese Berichte 31, 2854.
[2]) Vgl. S. 628 dieses Heftes.

Diese Lösungen des freien Isonitrokörpers und seiner Salze, aber auch die festen, wasserfreien Salze, sind gleichartig von intensiver gelber Farbe; dagegen ist freies Nitroform und seine Lösung in wasserfreien Lösungsmitteln farblos. Sicher sind also die Ionen des Isonitroforms farbig; aber, wie in Ergänzung der grundlegenden Arbeit Ostwald's über die Farbe der Ionen betont werden muss, gleich farbig ist auch das undissociirte Anion in den festen, wasserfreien Isonitroformsalzen. Mit der Constitution bleibt also die Farbe erhalten, trotzdem die Salze aus dem dissociirten in den nicht dissociirten Zustand übergehen. Die Farblosigkeit des wasserfreien Nitroforms kann danach sehr wohl durch die Annahme erklärt werden, dass dasselbe eine andere Constitution, d. i. die des echten Nitroforms, besitzt, wodurch es zugleich dem Chloroform analog geworden ist. Hierfür sprechen, wie später gezeigt werden wird, auch noch andere Beobachtungen. Der leicht verschiebbare Wasserstoff wird also in dem sehr sauerstoffreichen Molekül im dissociirten und im undissociirten Zustande seine Stelle wechseln, und sich im ersteren am Kohlenstoff, im letzteren in der Wirkungssphäre des Sauerstoffs befinden, welche Verhältnisse sich folgendermaassen darstellen lassen.

Nitroform	Isonitroform-Lösungen	Isonitroformsalze
$H.C(NO_2)_3$	$C\begin{smallmatrix}(NO_2)_2\\NOO.H(Me)\end{smallmatrix}$	$C\begin{smallmatrix}(NO_2)_2\\NOOMe\end{smallmatrix}$
undissociirt	dissociirt	undissociirt

Die bei vielen Nitrokörpern nachgewiesene, deutlich gesonderte Structurisomerie fehlt also hier, sie sinkt gemäss den durch die Doppelpfeile angedeuteten Beziehungen zwischen undissociirtem Nitroform und dissociirtem Nitroform zu einem Zustande herab, den man als »Ionisationsisomerie« bezeichnen könnte: die Wasserstoffverbindung ist im undissociirten Zustande eine Pseudosäure; sie bildet direct Ionen der structurisomeren wahren Säure, deren Typus sich im festen Zustande nur in den Salzen fixirt. Dass diese Verhältnisse beim Nitroform wirklich so liegen, ist allerdings nicht stricte zu beweisen; sie sind nur deshalb zuerst angeführt worden, weil bei diesen Entwickelungen überhaupt zunächst von den Nitrokörpern ausgegangen werden musste. Bewiesen sind aber derartige, ganz analoge Atomverschiebungen bereits in der kürzlich erschienenen Publication von O. Graul und mir bei den Nitrolsäuren[1]): die farblose und farblos in

[1]) Diese Berichte 31, 2854. Diese Verhältnisse bei der Aethylnitrolsäure rechtfertigen ganz besonders meinen Vorschlag, indirect salzbildende Substanzen Pseudosäuren zu nennen. Denn die Verbindung $CH_3.C:N(OH).NO_2$ trägt den Namen Nitrolsäure insofern mit einem gewissen Recht, als sie sauer reagirt und auch minimal dissociirt ist, weil sie also auch Salze $CH_3.C:N(OMe).NO_2$ bilden könnte. Trotzdem ist sie eine Pseudosäure, da die von ihr abzuleitenden wirklichen Salze doch andere Constitution besitzen. Dasselbe gilt von der Violursäure, die ebenfalls eine Pseudosäure ist.

Wasser lösliche Aethylnitrolsäure mit einer äusserst kleinen Affinitätsconstante liefert farbige (rothe) Neutralsalze; dieselben müssen schon wegen ihrer Neutralität von einer viel stärkeren, aber im freien Zustand nicht isolirbaren Säure deriviren, als es das ursprüngliche »Nitroacetaldoxim« ist. Die farblose Aethylnitrolsäure documentirt also die nur durch Atomverschiebung mögliche Bildung stark negativer Ionen und neutraler Salze durch einen intensiven Farbenumschlag in Roth, genau wie dies beim Nitroform durch Farbenumschlag in Gelb zu erkennen ist. Diese für Aethylnitrolsäure bewiesenen Umlagerungen sind also von denen des Nitroforms nur untergeordnet dadurch verschieden, dass sich von den beiden Pseudosäuren, Nitroform und Aethylnitrolsäure, letztere nicht wie erstere schon durch Wasser, sondern erst durch Alkalien ionisirt und isomerisirt. Auch für recht zahlreiche andere Körperklassen, namentlich für die farblosen Oximidoketone mit der ursprünglichen Gruppirung CO.C:N.OH, wird später unzweifelhaft gezeigt werden, dass sie sich bei der Ionen- und Salz-Bildung zu den farbigen Complexen $\begin{matrix} & O-N \\ Me.O.C & -C \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} Me.O & NO \\ C=C \end{matrix}$ isomerisiren, und dass diese Atomverschiebung sogar colorimetrisch verfolgt werden kann. Für gewisse Farbstoffe und Indicatoren, z. B. das Phenolphtaleïn, wird Aehnliches bekanntlich bereits aus rein chemischen Gründen angenommen.

3. Wenn also eine farblose, namentlich auch farblos in Wasser lösliche, Wasserstoffverbindung farbige Ionen und farbige feste Alkali-Salze erzeugt, so wird dieselbe eine Pseudosäure sein, die bei der Salzbildung und Ionisation in die echte Säure übergeht. Diese Auffassung wird natürlich auch auf die meisten Indicatoren zu übertragen sein, wozu an dieser Stelle als einziges Beispiel das Paranitrophenol angeführt sei, dessen farbige Salze und Ionen auch zufolge anderer Beobachtungen höchst wahrscheinlich andere Constitution besitzen, als die farblose Muttersubstanz.

4. Einige rein physikalisch-chemische Erscheinungen, die von mir bei tautomeren Stoffen beobachtet worden sind, sind unzweifelhaft auf chemische Veränderungen zurückzuführen und können somit zum Nachweis intramolekularer Atomverschiebungen dienen: es sind dies die abnorm starke Veränderlichkeit der Leitfähigkeit und, hieraus ableitbar, des Dissociationsgrades und der Affinitätsconstante tautomerer Stoffe mit der Temperatur. Echte, constitutiv unveränderliche Säuren zeigen bekanntlich nach Arrhenius[1]), Jahn[2]), Euler[3]) und Schaller[4]) u. a. bei mittleren Temperaturen zwar eine

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 4, 96. [2]) Zeitschr. phys. Chem. 16, 72.
[3]) Zeitschr. phys. Chem. 21, 257. [4]) Zeitschr. phys. Chem. 25, 496.

Zunahme der molekularen Leitfähigkeit; diese Zunahme bei wachsender Temperatur ist jedoch gering und im Wesentlichen nicht durch Zunahme des Dissociationsgrades, sondern durch Zunahme der Ionenbeweglichkeit veranlasst; denn der Dissociationsgrad nimmt sogar fast stets mit steigender Temperatur ab[1]).

Ferner nehmen bei allen bisher untersuchten echten Säuren die Temperaturcoëfficienten der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ab, und werden sogar nach Arrhenius bisweilen negativ. Endlich ist die Dissociationsconstante dieser constitutiv unveränderlichen Säuren wenig von der Temperatur abhängig; sie ist bei mittleren Temperaturen bei den Fettsäuren sehr wenig, und bei den aromatischen Säuren zwischen 0°—25° nur rund um 10 pCt., und zwar nicht nur in positivem, sondern bisweilen auch in negativem Sinne, variabel.

Ein ganz anderes, also abnormes Verhalten hat nun bei verschiedenen solchen Stoffen nachgewiesen werden können, deren constitutive Veränderung bei der Ionisation und Salzbildung sich bereits durch die vorherigen Methoden anzeigt: nämlich zuerst bei der Violursäure und anderen ringförmigen Oximidoketonen durch Hrn. A. Guinchard, dann aber auch beim Dinitromethan und sogar beim Paranitrophenol. Bei allen diesen Stoffen nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ausserordentlich stark zu, die Temperaturcoëfficienten der Leitfähigkeit und die Dissociationsgrade wachsen ebenfalls stark mit der Temperatur, und damit wächst natürlich auch die Dissociationsconstante sehr stark. Die später folgenden, ziffermässigen Nachweise zeigen z. B. bei fast allen diesen Stoffen zwischen 0—25° eine Zunahme der Constanten um rund 100 pCt., bisweilen um noch mehr. Alle diese Stoffe haben entweder sicher (wie Violursäure, Oximidoketone und Dinitromethan) oder doch höchst wahrscheinlich (wie *p*-Nitrophenol) im undissociirten farblosen Zustande eine andere Constitution, als in Form ihrer farbigen Ionen und Salze. Man kann also sagen:

Abnorm grosse und mit wachsender Temperatur wachsende Temperaturcoëfficienten der Leitfähigkeit, sowie abnorm stark mit der Temperatur veränderliche Disso-

[1]) Die Abnahme der elektrolytischen Dissociation in wässriger Lösung mit steigender Temperatur, die der Zunahme der Dissociation im Gaszustande zu widersprechen scheint, lässt sich sehr gut durch die von mir wiederholt befürwortete Annahme einer activen Betheiligung des Wassers an der Ionisation erklären, wonach die Hydratisirung als die Vorstufe der Ionisirung erscheint und die Ionen Hydrate (nach unbestimmten Verhältnissen?) darstellen. Wie die Hydratbildung mit steigender Temperatur im Allgemeinen zurückgeht, so wird sie dies auch hier thun und damit eine Abnahme des Dissociationsgrades bewirken.

ciationsgrade und Dissociationsconstanten bei tautomeren Stoffen weisen auf das Vorhandensein von Ionisationsisomerie hin[1]).

Diese Abnormitäten, die also auf eine mit steigender Temperatur stark steigende Zunahme von Ionen zurückzuführen sind, lassen sich in verschiedenen Fällen sogar direct sichtbar machen, nämlich dann, wenn die undissociirten Verbindungen farblos, ihre constitutiv verschiedenen Ionen dagegen farbig sind. So werden die wässrigen, schwach violetten Lösungen von Violursäure und die gelblichen Lösungen von Dinitromethan, ja sogar, was bisher noch nicht beobachtet zu sein scheint, auch die von Paranitrophenol beim Erwärmen deutlich intensiver, beim Abkühlen wieder schwächer farbig — was sich beliebig oft wiederholen lässt und nach colorimetrischen Bestimmungen annähernd der oben entwickelten, abnormen elektrischen Veränderlichkeit entspricht.

5. Rein chemische Reactionen besitzen zwar gemäss meiner an den Diazokörpern bestätigten Ansicht gegenüber den physico-chemischen Beweisen für die Constitutionsbestimmung tautomerer Körper meist nur eine secundäre Bedeutung, da hierbei nicht das Molekül an sich, sondern nur in Beziehung zu anderen Molekülen untersucht wird und da leicht bewegliche Atomgruppen sich durch die Wirkung des hinzugebrachten Stoffes umlagern können. Allein dennoch hat in verschiedenen Fällen nachgewiesen werden können, dass nicht nur die in zwei Isomeren isolirbaren Tautomeren, sondern auch die nur in einer Form bekannten, wirklichen Tautomeren sich chemisch in vieler Hinsicht genau so erhalten, wie es ihrer physicochemisch nachgewiesenen Atomgruppirung entspricht, dass sie sich also unter gewissen Bedingungen, namentlich bei niederer Temperatur in Berührung mit einem zweiten Stoff nicht umlagern, sondern entweder gar nicht, oder als solche reagiren. Unter diesen Umständen gewinnt namentlich das von H. Goldschmidt[2]) schon vor Jahren eingeführte Princip

---

[1]) Wenn daher ähnliche Erscheinungen auch bei manchen sogenannten primären Nitraminen $R.N_2O_2H$ zuerst von Baur (Zeitschr. phys. Chem. 23, 409) beobachtet und von mir z. B. auch für Methylnitramin bestätigt worden sind, so ist nach Obigem diese Abnormität nicht, wie Baur (l. c. S. 414) meint, eine specielle Eigenthümlichkeit von Stickstoffsäuren gegenüber Sauerstoffsäuren, womit man entscheiden könne, »ob ein Säurewasserstoffatom an Stickstoff oder an Sauerstoff gebunden ist«; denn bei den meisten obigen Stoffen kann gar kein an Stickstoff gebundenes Säurewasserstoffatom vorhanden sein. — Dass trotzdem echte Stickstoffsäuren sich auch in gewisser Hinsicht abnorm, d. i. anders wie Sauerstoffsäuren, verhalten können, soll damit um so weniger geleugnet werden, als ich dies sogar selbst bei der Stickstoffwasserstoffsäure gefunden habe.

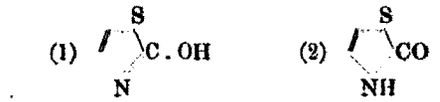
[2]) Diese Berichte 23, 253.

der »Reaction von Tautomeren mit nicht ionisirten Stoffen« und in nicht ionisirend wirkenden Lösungsmitteln erheblich an Bedeutung und an Sicherheit, wenngleich gerade die damals gewählten Bedingungen (Beförderung der Reaction durch Erhitzen auf höhere Temperaturen) wohl vom Autor selbst jetzt nicht mehr als zulässig erachtet werden dürften, und damit die daraus gezogenen speciellen Schlüsse wenigstens theilweise zu modificiren sind. Das von H. Goldschmidt als Reagens auf Hydroxylgruppen vorwiegend verwandte Phenylisocyanat verhält sich genau so, wie dies W. Wislicenus zuerst an den isomeren Phenylformylessigestern feststellte, auch gegenüber den isomeren Nitrokörpern: es reagirt schon bei tiefer Temperatur lebhaft mit Phenylisonitromethan, nicht mit echtem Phenylnitromethan. Allein weit bequemer und wenigstens in bestimmten Fällen, wo das Phenylisocyanat versagt, erfolgreicher ist die »a) Säurechloridreaction«. Namentlich Phosphorchloride, aber auch Acetylchlorid, zeigen gegenüber gewissen tautomeren Gruppen ein charakteristisches und eindeutiges Verhalten. Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid reagiren nicht mit allen unzweifelhaften echten Nitrokörpern, wohl aber mit Isonitrokörpern. Und obwohl die primär gebildeten Isonitrochloride nicht isolirbar sind, so ist doch die »Hydroxylreaction« ($R.OH + PCl_5 = R.Cl + HCl = POCl_3$) durch Erwärmung und Auftreten von Salzsäure selbst in ziemlich verdünnter Benzollösung sehr deutlich zu bemerken.

Dies giebt einen Fingerzeig für die Constitution der nur in einer Form existirenden Nitrokörper. Nicht nur Dinitroäthan, das als Nichtelektrolyt unbedingt ein echter Nitrokörper ist, sondern auch die in wässriger Lösung als Isonitrokörper dissociirten Körper: Dinitromethan, *a*-Nitroketone und Nitroform, reagiren an sich und in wasserfreien Lösungsmitteln nicht mit Phosphorpentachlorid. Der besonders für Nitroform zulässige Einwurf, dass diese Körper als zu starke Säuren indifferent bleiben, wird dadurch widerlegt, dass gleich starke, echte Hydroxyl-Säuren, z. B. Trichloressigsäure, unter gleichen Bedingungen lebhaft reagiren. Man kommt also chemisch zu demselben Resultate, wie colorimetrisch: dass bei den genannten Nitrokörpern »Ionisationsisomerie« herrscht; dass also freies Dinitromethan und Trinitromethan (gleich dem Dinitroäthan) echte Nitrokörper sind, und dass sie nur in wässriger Lösung als Isonitrokörper bezw. deren Ionen existiren.

Unsicherer wird die genannte Reaction natürlich bei den tautomeren Gruppirungen $CO.NH$ und $C(OH):N$, bezw. $CO.CH_2$ und $C(OH):CH$, weil hier auch die Carbonylgruppe angreifbar ist. Indess tritt doch deren Reactionsfähigkeit hinter die der Hydroxylgruppe meist so erheblich zurück, dass sie wenigstens bei verwandten Körpern und unter Berücksichtigung anderer Momente die Atom-

lagerung anzugeben vermag. So sind beispielsweise die sogenannten Oxythiazole gegen Phosphor- und Acetyl-Chlorid, (wie auch gegen Ammoniak, s. unten) so indifferent, namentlich im Vergleich mit unzweifelhaft phenolartigen Körpern, dass sie in freiem Zustand so gut wie sicher nicht den Phenolen als echte Oxythiazole (1), sondern den Ketonen als Ketothiazoline (2) zuzuzählen sind.



5b. Bemerkenswerth ist, dass neben der »Säurechloridreaction« noch eine zweite Reaction zur Diagnose labiler Atomgruppirungen dienen kann, die zu ganz denselben Resultaten führt; ich bezeichne sie als die »Ammoniakreaction«.

Wie später gezeigt werden wird, erzeugen alle, und zwar auch äusserst schwache Säuren mit einer kaum mehr bestimmbaren Affinitätsconstante durch trocknes Ammoniak direct oder in wasserfreien, nicht ionisirend wirkenden Lösungsmitteln Ammoniumsalze; also nicht nur Blausäure, Methylnitramin u. s. w., sondern auch Phenole, und sogar manche Oxime. Ebenso verhalten sich natürlich die viel stärker sauren Isonitrokörper, z. B. Phenylisonitromethan. Die Salzbildung erfolgt natürlich bei allen echten, ohne Umlagerung salzbildenden Säuren direct als Addition, z. B.:

$$R . NOOH \text{ (Isonitrokörper)} + H_3N = R . NOONH_4.$$

Wenn nun umgekehrt echte Nitrokörper, wie Phenylnitromethan, hierbei intact bleiben, so liegt dies nicht an der Unbeständigkeit des Ammoniumsalzes, da dieses indirect sehr wohl zu erhalten ist, sondern daran, dass unter obigen Bedingungen die Hydroxylionen fehlen, welche die »Pseudosäure« in das Ammoniumsalz der echten Säure umwandeln. Man kann also allgemein schliessen:

Wenn eine Wasserstoffverbindung mit Ammoniak nicht direct additiv ein Salz bildet, wohl aber indirect, d. i. unter Mitwirkung von Wasser, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure.

Charakteristische Belege hierfür lassen sich nicht nur aus der Nitro- und Isonitro-Reihe, sondern auch aus anderen tautomeren Körperklassen anführen, und zwar gerade aus denselben, bei denen sich die »Säurechloridreaction« bewährt hat. So charakterisiren sich die freien sogenannten Oxythiazole wegen ihrer Indifferenz auch gegenüber trocknem Ammoniak als Ketothiazoline, während natürlich ihre Salze nach wie vor Oxythiazolsalze bleiben.

Ganz besonders haben sich sowohl Säurechloridreaction als auch Ammoniakreaction erprobt bei den vielbesprochenen »tautomeren« Verbindungen von der Formel RN_2OH, mit den beiden möglichen

Atomgruppirungen R.N:N.OH und R.NH.NO. Wie in einer demnächst zu publicirenden Abhandlung gezeigt werden wird, bleiben die Salze dieser Reihe nach wie vor im Sinne meiner ursprünglichen Auffassung Antidiazotate, R.N:N.OMe; dagegen zeigen die freien Wasserstoffverbindungen je nach der Natur der Gruppe R ein principiell so verschiedenes Verhalten, dass dieselben je nach der Constitution der »tautomeren« Gruppe NNOH in zwei verschiedene Reihen gegliedert werden müssen:

1. Echte Antidiazohydrate: $\begin{matrix} R_1.N \\ \vdots \\ N.OH \end{matrix}$; Elektrolyte; also echte Säuren; reactionsfähig gegen Phosphorchloride und Acetylchlorid, sowie gegen Ammoniak.

2. Echte primäre Nitrosamine: $\begin{matrix} R_2.NH \\ \vdots \\ NO \end{matrix}$; nicht Elektrolyte, also Pseudosäuren, reactionslos gegen Phosphorchloride und Acetylchlorid, sowie gegen Ammoniak (Pseudodiazohydrate).

Wie man sieht, stimmen die chemischen Reactionen dieser Körper mit nichtionisirten Stoffen genau mit derjenigen Constitutionsformel überein, die sich aus dem physicochemischen Verhalten ergiebt. Insbesondere bilden also die gegen Säurechloride reactionsfähigen echten Antidiazohydrate auch direct Ammoniumsalze unter solchen Bedingungen, unter denen die tautomeren primären Nitrosamine mit Ammoniak nicht reagiren; letztere vermögen aber mehr oder minder leicht indirect in Ammoniumsalze überzugehen, die natürlich dem durch Umlagerung der Nitrosaminogruppe erzeugten Antidiazotypus zugehören.

Die Umkehrung des soeben entwickelten Satzes ist jedoch nicht zulässig: dass direct additive Bildung von Ammoniumsalzen bei Wasserausschluss ein ausschliessliches Kennzeichen echter Säuren sei. Denn da bekanntlich auch Ammoniak gleich dem Wasser ionisirend wirken kann (wie die Leitfähigkeit von Salzen in flüssigem Ammoniak beweist)[1], so ist es danach begreiflich, dass es auch auf gewisse »Pseudosäuren« ionisirend bezw. umlagernd wirkt, und zwar gerade auf solche mit grosser Tendenz zur Ionisation und damit zur Isomerisation, aus denen also sehr leicht starke, echte Säuren gebildet werden. Dies gilt z. B. für Nitroform, das auch durch trocknes Ammoniak als Isonitroformammonium aus wasserfreien Lösungen gefällt wird. Aber selbst in derartigen Fällen deuten bisweilen manche Anzeichen darauf hin, dass auch hier die Salze doch indirect, vielleicht unter vorheriger Addition von Ammoniak an einer anderen Stelle des Moleküls, gebildet werden. Ferner ist nachweislich schon die Natur des Lösungsmittels von Einfluss. So bildet z. B. die den »Pseudodiazohydraten« sicher zugehörige Verbindung $NO_2.C_6H_4.N_2OH$, welche also thatsächlich

[1] Cardy, Journ. Phys. Chem. 1, 707.

als Nitrophenylnitrosamin, $NO_2 . C_6H_4 . NH . NO$, erwiesen werden wird, zwar in Benzollösung durch Ammoniak kein Ammoniumsalz, wohl aber wird sie in ätherischer Lösung als Ammoniumsalz des isomeren Nitroantidiazotats,

$$NO_2 . C_6H_4 . N : N . O . NH_4,$$

gefällt. Das Ammoniak vermag also in diesem Falle, zwar nicht in Benzollösung, wohl aber bei Anwesenheit von Aether, umlagernd, zu wirken, zweifellos weil Aether bekanntlich eine erheblich stärkere dissociirende Kraft besitzt, als Benzol.

8. Endlich sei der Vollständigkeit halber noch ein chemisches Merkmal angefügt, dessen Auftreten für gewisse Tautomeriefälle charakteristisch zu sein scheint.

Als »abnorme Hydrate« möchte ich im engeren Sinne solche Hydrate bezeichnen, die sich aus den wasserfreien Verbindungen nicht durch directe Wasseraufnahme, sondern nur dann bilden können, wenn die betreffenden Substanzen vorher chemisch verändert worden sind, also wenn sie z. B. aus gewissen einfachen Derivaten (Salzen u. s. w.) abgeschieden werden. Hierher gehören verschiedene, schon vor Jahren von mir erhaltene Hydrate aus der Gruppe des Succinylobernsteinsäureesters, z. B. ein Hydrat des Dioxyterephtalesters (Chinonhydrodicarbonesters)[1]), die Hydrate der Dichlor- und Dibrom-Dioxyterephtalsäure[2]) (Dichlor- und Dibrom-Chinonhydrodicarbonsäure) u. A. m. Im weiteren Sinne könnten aber überhaupt alle solche Hydrate als abnorm bezeichnet werden, die, wenn sie sich auch durch directe Hydratisirung aus den Anhydriden regeneriren können, doch durch ihre blosse Existenz insofern abnorm sind, als sie einer Körperklasse zugehören, deren zahlreiche Vertreter bei Abwesenheit von Tautomerie sich nicht hydratisiren bezw. nicht Hydrate bilden. Als Beispiele hierfür dienen die von Hewitt und Pope[3]) zuerst dargestellten Hydrate von Benzolazophenolen, weil weder die zugehörigen einfachen Azokörper, noch die zugehörigen einfachen Phenole als Hydrate bekannt sind; ferner vielleicht auch die bei Chinonoximen und die kürzlich von Kehrmann[4]) bei sogenannten Azoniumbasen beobachteten Hydrate.

Es ist eigenthümlich und gewiss nicht zufällig, dass sich derartige Hydrate meist dann zeigen, wenn die betreffenden Muttersubstanzen Tautomerie aufweisen. So zeigt die Gruppe des Succinylobernsteinesters die Keton-Enol-Isomerie, die Chinonoxime reagiren auch als Nitrosophenole, die erwähnten, freien, sogenannten Azoniumhydrate sind thatsächlich, wie ich mit Hrn. M. Kalb beweisen werde, isomere Carbinole; endlich sind den Oxyazokörpern tautomer die

[1]) Diese Berichte 20, 2800.
[2]) Diese Berichte 20, 2797 und 21, 1758.
[3]) Diese Berichte 31, 2114 u. a. O. [4]) Diese Berichte 31, 2427.

Hydrazone von Chinonen. Ferner ist für verschiedene, hierher gehörige Körper von mir bereits sicher nachgewiesen, was ebenfalls demnächst publicirt werden wird, dass sie im freien Zustande eine andere Constitution besitzen müssen, als in ihren Salzen, sodass sie wirklich bei der Salzbildung und umgekehrt bei der Rückbildung aus ihren Salzen intramolekulare Veränderungen erfahren. Damit dürfte die Bildung der abnormen Hydrate so zu erklären sein: Wenn die ursprüngliche Verbindung als Pseudosäure sich bei der Ionisirung und Salzbildung umlagert, so wird dieser Process, da er sich in wässriger Lösung vollzieht, auch unter chemischer Betheiligung des Wassers erfolgen[1]): es wird sich, als labile Uebergangsphase von der Pseudosäure zu ihrem constitutiv verschiedenen Salz, ein hydratisches Additionsproduct herstellen und sich bisweilen auch in fester Form conserviren lassen.

Diese Verhältnisse lassen sich am besten bei den sogen. Oxyazokörpern und ihren Salzen illustriren. Wie ich mit Hr. Farmer zeigen werde, ist nicht nur das Orthooxyazobenzol, was schon von Goldschmidt, Auwers[2]) u. A. wahrscheinlich gemacht wurde, sondern auch das gewöhnliche freie Paraoxyazobenzol kein Phenol, also keine echte Säure, sondern vielmehr eine Pseudosäure, nämlich Chinonhydrazon, $C_6H_5 . NH . N : C_6H_4 : O$. Dagegen bleiben die Oxyazobenzolsalze echte Oxyazoderivate vom Phenoltypus $C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . OMe$. Der Uebergang zwischen diesen »Ionisationsisomeren« in wässriger bezw. alkalischer Lösung lässt sich nun am einfachsten durch Vermittelung einer zwischen beiden stehenden Hydroform, $C_6H_5 . NH . N : C_6H_4 : (OH)_2$, darstellen; und in der That werden viele Oxyazokörper als Hydrate aus ihren Salzen gefällt.

Diese Beziehungen lassen sich etwa folgendermaassen veranschaulichen:

Festes sogen. Oxyazobenzol[3])
$C_6H_5 . NH . N : C_6H_4 : O$ ($+ KOH$, $- H_2O$)

Salze in wässriger Lösung
$C_6H_5 . NH . N : C_6H_4 < {OK \atop OH}$ ($- H_2O$) → Feste Salze $C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . OK$

$C_6H_5 . NH . N : C_6H_4 < {OK \atop OH}$ (HCl) → Abnormes Hydrat $C_6H_5 . NH . N : C_6H_4 : (OH)_2$

[1]) Man vergleiche meine obige Fussnote über Hydratation als Vorstufe der Ionisation.

[2]) Vergl. z. B. diese Berichte 25, 1332; Zeitschrift phys. chem. 21, 355.

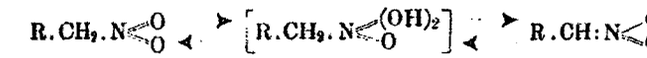
[3]) Dass gerade für das einfache Oxyazobenzol kein Hydrat bekannt ist, ist unwesentlich, da zahlreiche substituirte Oxyazobenzole solche Hydrate bilden.

Man kann also schliessen:

Die Existenz abnormer Hydrate bei tautomeren Stoffen ist ein chemischer Hinweis darauf, dass die betr. wasserfreien Substanzen Pseudosäuren sind, die nur indirect, unter vorheriger Erzeugung eines Additionsproductes vom Hydrattypus, Salze bilden.

Zur weiteren Stütze dieser Auffassung kann die Existenz gewisser, den abnormen Hydraten vergleichbarer, abnormer Alkoholate dienen. Hierher gehören namentlich einige neue Nitroderivate, die zwischen echten und Iso-Nitrokörpern stehen, so z. B. ein unter gewissen Bedingungen indirect, nicht aber direct erhältliches Dinitroäthan-Alkoholat[1]) $CH_3 . CH(NO_2)_2 + C_2H_5 . OH$, das nach seiner Structur

einem beim Uebergange von echten Nitrokörpern in Isonitrokörper anzunehmenden hydratischen Verbindungsgliede entspricht:



Nach den im Vorstehenden entwickelten Methoden hat bisher die Constitution folgender Körper und Körperklassen von labiler Atomgruppirung bereits sicher, oder wenigstens annähernd sicher, bestimmt werden können.

1. Nitro- und Isonitro-Körper. Da die Isomerieverhältnisse dieser Gruppe theils den vorherigen Entwickelungen als Basis gedient haben, theils in den unmittelbar folgenden Experimentaluntersuchungen behandelt werden, genüge an dieser Stelle der Hinweis darauf, dass hierdurch im Wesentlichen Mono- und Dinitro-Paraffine, Nitroform und α-Nitroketone umfasst werden.

2. Cyan- und Isocyan-Verbindungen. Gewisse salzbildende Cyanverbindungen sind den entsprechenden Nitroverbindungen so analog, dass für sie dasselbe gilt, wie für jene: die indifferenten bezw. undissociirten Repräsentanten dieser Gruppe bleiben echte Cyanide; wenn sie dagegen Ionen und Salze erzeugen, so deriviren dieselben vom Isocyantypus; ihre Salze enthalten also das Metall am Stickstoff, nicht am Kohlenstoff — wie dies von Hrn. Osswald in der auf S. 641 folgenden Experimentalunterordnung für das Cyanoform gezeigt wird.

3. Von den tautomeren Gruppirungen CO . NH (Lactam) und C(OH) : N (Lactim) ist die erstere stets indifferent, also der Pseudosäure zugehörig, und nur die letztere direct Salz bildend, also direct

[1]) Vergl. die Abhandlung von Hantzsch und Rinckenberger auf S. 628 dieses Heftes.

sauer. Ich erwähne an dieser Stelle nur, dass analog den oben bereits berührten Verhältnissen zwischen Ketothiazolinen und Oxythiazolsalzen sich auch freies Carbostyril, Isatin, u. A. als nicht direct Salz bildende Pseudosäuren verhalten, deren Salze also erst durch Umlagerung erzeugt werden, und bemerke vorgreifend, dass von diesem Gesichtspunkte aus auch eines der ältesten und wichtigsten hierher gehörigen Probleme, die Constitution der Cyanursäure und ihre Beziehung zum Cyamelid, seiner Lösung nahe gerückt ist.

4. Für die sogen. Oxyazokörper kommen dieselben tautomeren Atomgruppirungen C(OH)···N und CO···NH in Frage, wie für die vorhergehenden Stoffe, nur dass diese Gruppen nicht direct, sondern nur indirect (vermittels des Benzolrestes und der Azogruppe) zusammenhängen. Auch hier liegen die Verhältnisse nach den Versuchen des Hrn. Farmer ganz analog. Denn danach verdienen nicht nur die sogen. Orthooxyazokörper gemäss H. Goldschmidt, Auwers u. A., sondern auch die sogen. Paraoxyazokörper im freien Zustand nicht mehr diesen Namen, da sie nicht Phenole, also schwache Säuren, sondern völlig indifferente Stoffe, also Pseudosäuren, sind. Alle sogen. Oxyazokörper erscheinen also an sich als Chinonhydrazone mit der indifferenten Lactamgruppe (1), während die Salze echte Oxyazobenzolsalze (2) bleiben, die den Phenolsalzen gleichen:

1. $C_6H_5 . NH . N : \langle \quad \rangle : O.$ 2. $C_6H_5 . N : N . \langle \quad \rangle . OMe.$

5. Von den Tautomeren der Form $R . N_2OH$ bestehen, wie oben bereits angedeutet, im freien Zustande, je nach der Natur der Gruppe R, die beiden möglichen Typen, also erstens primäre Nitrosamine, $R . NH . NO$, indifferente Pseudosäuren, nicht direct Salz bildend; zweitens echte Diazohydrate, $R . N : N . OH$, echte Säuren, mit Hydroxylreactionen, und direct Salz bildend. Als Beispiel für einen Repräsentanten der ersteren Gruppe diene die Verbindung $Br . C_6H_4 . N_2OH$ als *p*-Bromphenylnitrosamin, $Br . C_6H_4 . NH . NO$, also solches der zweiten Gruppe das sogen. Nitrosourethan Thiele's, $COOC_2H_5 . N_2OH$, das also factisch Diazourethan $COOC_2H_5 . N : N . OH$ ist. Alle Salze der Form $R . N_2OMe$ sind natürlich gleichmässig auf ein und denselben Typus der Antidiazosalze gebaut, z. B.

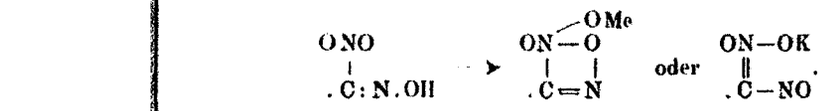
$$Br . C_6H_4 . \underset{\underset{N . OMe}{\vdots}}{N} \qquad COOC_2H_5 . \underset{\underset{N . OMe}{\vdots}}{N} \qquad \text{u. s. w.}$$

Der experimentelle Beweis hierfür wird von mir mit den HHrn. A. Engler und C. Schümann erbracht werden.

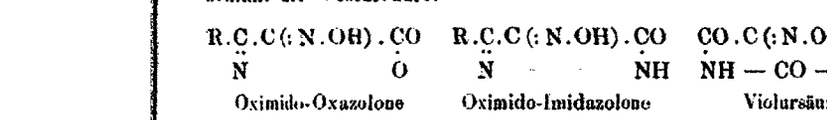
Eine besondere Kategorie nimmt in Bezug auf Tautomerie und intramolekulare Umlagerungen eine Gruppe von Substanzen ein, die an sich farblos sind, aber bei der Ionisirung und Salzbildung intensiv farbige, meist dunkelrothe bis violette Ionen bezw. Salze erzeugen,

deren farbige Natur um so auffallender ist, als diese Substanzen grösstentheils den Fettkörpern zugehören. Dieselben enthalten sämmtlich die Oximidogruppe C:N.OH; ihre farbigen Salze sind aber nicht unveränderte Oximsalze C:N.OMe, sondern leiten sich von stärkeren Säuren mit einer chromophoren Atomgruppe ab, die durch Atomverschiebung zwischen dem Oxim und einem zweiten Complex (NO_2 oder CO) erzeugt wird. Diese Körper gliedern sich in drei Abtheilungen:

6. Nitrolsäuren mit der Gruppe $C:N(OH).NO_2$ und ihre sogen. »Erythrosalze« sind hier nur der Vollständigkeit halber anzuführen, da über dieselben bereits von Graul und mir[1]) berichtet worden ist. Mit Bezug auf die sehr ähnlichen Atomverschiebungen bei den sogleich zu erwähnenden Oximidoketonen sei jedoch daran erinnert, dass sich die Umwandlung der farblosen Pseudosäure in ihre rothen Salze höchstwahrscheinlich folgendermaassen darstellen lässt:



7. Alle α-Oximidoketone, also die Verbindungen mit der Gruppe C(:N.OH).CO, scheinen ebenfalls zu den Pseudosäuren zu gehören, also constitutiv verschiedene Salze zu bilden. Besonders deutlich ist nach den Untersuchungen des Hrn. Guinchard die Analogie der ringförmigen α-Oximidoketone mit den Nitrolsäuren; in beiden Fällen sind die ursprünglichen Wasserstoffverbindungen farblos, ihre durch Atomverschiebung erzeugten Ionen und Salze intensiv roth bis rothviolet. Hierher gehören verschiedene Oximido-Oxazolone und Oximido-Imidazolone, vor Allem aber als bekanntester Repräsentant die Violursäure:



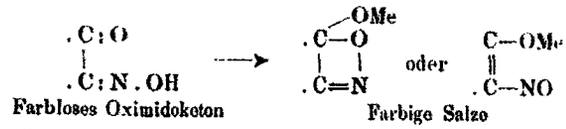
Oximido-Oxazolone — Oximido-Imidazolone — Violursäure

Aber auch für die einfachsten offenen α-Oximidoketone, z. B. für das Isonitrosoaceton, $CH_3.CO.CH:N.OH$, gilt, wie von Hrn. Farmer und mir gezeigt werden wird, ganz dasselbe, nur dass die farblose, nicht saure Muttersubstanz hier gelbe Ionen und gelbe Salze bildet.

Der allen diesen Körpern gemeinsame, an sich kaum dissociationsfähige Atomcomplex .CO.C(:N.OH). zeigt also Ionisationsisomerie

[1]) Diese Berichte 31, 2854.

unter Bildung farbiger Ionen von anderer Constitution; höchst wahrscheinlich ganz analog wie bei den Nitrolsäuren im Sinne der Formeln:



Farbloses Oximidoketon — Farbige Salze

Bemerkenswerth ist, dass die Zwischenform, das abnorme Hydrat, mit der Gruppe $\begin{matrix} .C(OH)_2 \\ C:N.OH \end{matrix}$ sich bisweilen, z. B. beim Phenyloximidoxazolon, hat isoliren lassen; ferner, dass gerade in dieser Gruppe ausgezeichnete Beispiele von abnorm mit der Temperatur veränderlichen Affinitätsconstanten vorliegen.

8. Chinonoxime und die ihnen tautomeren Nitrosophenole weisen ganz ähnliche Verhältnisse auf, was durchaus begreiflich ist, wenn man bedenkt, dass erstere wie die Oximidoketone dieselbe Gruppe CO . . . C (:N.OH), nur innerhalb eines Ringes, enthalten. Auch die freien Chinonoxime erscheinen danach als nicht direct salzbildende Pseudosäuren; ihre Ionen und Salze entstehen durch Umlagerung; die Salze sind im festen Zustand vielleicht Nitrosophenolsalze $NO.C_6H_4.OMe$.

$$C_6H_4 \begin{matrix} O \\ N.OH \end{matrix} \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} OMe \\ NO \end{matrix}.$$

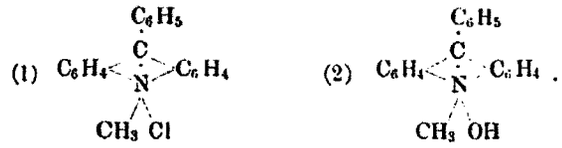
9. Für die hier absichtlich kaum berührte Keton-Enol-Isomerie möchte ich wenigstens darauf hinweisen, dass nach all dem Vorangehenden die Enolform C(OH):CH stets die allein direct salzbildende echte Säure, die Aldo- oder Keto-Form $CO.CH_2$ stets die an sich indifferente Pseudosäure sein dürfte, was sich zwar mit allen Beobachtungen Claisen's, nicht aber ohne Weiteres mit denen von W. Wislicenus an den isomeren Phenylformylessigestern deckt. Nach den obigen Nachweisen der Leichtigkeit und Geschwindigkeit, mit der sich aus Pseudosäuren durch ionisirte Stoffe constitutiv verschiedene Salze echter Säuren vom Hydroxyltypus bilden, gewinnt meine Ansicht[1]) wohl sehr an Wahrscheinlichkeit, dass nicht der Aldoester, $CHO.CH(C_6H_5).COOC_2H_5$, als solcher ein »Kohlenstoffsalz«, $CHO.CNa(C_6H_5).COOC_2H_5$, erzeugt, sondern als Pseudosäure zu einem echten Sauerstoffsalz, $CH(.ONa):C(C_6H_5).COOC_2H_5$, umgelagert wird, das somit dem zweiten Natriumsalz des Phenylformylessigesters stereoisomer wäre.

10. Pseudoammoniumbasen. Wie es Pseudosäuren giebt (echte Nitrokörper, echtes Nitroform, echtes Cyanoform, primäre Nitrosamine, Chinonhydrazone, Lactame, Aethylnitrolsäure, Oximidoketone, Chinon-

[1]) Diese Berichte 29, 2266.

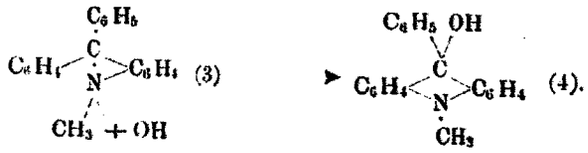
oxime u. s. w.), so existiren auch Pseudobasen, wobei unter Basen natürlich nicht Ammoniak und Amine, sondern Ammoniumhydrate verstanden sind. Es bestehen also Verbindungen, die den eigentlichen Ammonium-Hydroxylbasen isomer sind, sich aber im Gegensatz zu diesen stark alkalischen Elektrolyten als indifferente Nichtelektrolyte erweisen, die also an sich durch Einwirkung von Säuren (wie es die Pseudosäuren umgekehrt durch Einwirkung von Basen thun) intramolekular verändert werden und Salze von einer anderen Constitution erzeugen. Diese Pseudobasen besitzen also nicht ein ionisirbares Ammoniumhydroxyl, sondern ein nicht ionisirbares (meist alkoholisches) Hydroxyl. Sie sind ungemein weit verbreitet, aber bisher meist für echte Ammoniumhydrate gehalten worden; wenn ihre Eigenschaften mit dieser Auffassung in auffallendem Widerspruch standen, so wurde dies dadurch verschleiert, dass man sie als »abnorme« oder gar als »unechte« Ammoniumhydrate bezeichnete. Der Beweis für die Unrichtigkeit dieser ebenfalls weit verbreiteten Ansicht sei schon hier an einem besonders einleuchtenden Beispiele nach Versuchen des Hrn. Kalb erbracht.

Längst bekannt sind die Salze, z. B. das Chlorid des Phenylmethylacridiniums (Formel 1), längst bekannt auch das anscheinend zugehörige Hydrat, dem bisher die analoge Constitution, also die eines echten Ammoniumhydrats (Formel 2) zugeschrieben wurde, obgleich es indifferent, in Wasser unlöslich, wohl aber in indifferenten Lösungsmitteln löslich ist.



Allein wie sich mit der grössten Schärfe nachweisen lässt, entsteht aus den echten Acridiniumsalzen (1) primär in wässriger Lösung eine äusserst starke, völlig dissociirte Base vom Dissociationsgrade des Kalis. Diese Lösung muss also das wirkliche, völlig ionisirte Phenylmethylacridiniumhydrat enthalten. Ihr Leitvermögen geht jedoch, ganz ähnlich wie bei den meisten Isonitrokörpern, unter Trübung zurück und sinkt schliesslich auf Null, während sich alsdann dieselbe indifferente Substanz gebildet hat, die bisher für das echte Ammoniumhydrat gehalten wurde. Letzteres ist also die aus der echten Base unter dem Einflusse ihrer eigenen Hydroxylionen autokatalysisch erzeugte, isomere Pseudobase. Ihre Constitution ist eindeutig: das vom Ammoniumstickstoff abdissociirte Hydroxyl setzt sich an dem gegenüberliegenden Kohlenstoffatom fest, indem aus dem Acridinderivat ein Hydroacridinderivat wird; die Pseudobase ist ein Carbinol, und zwar

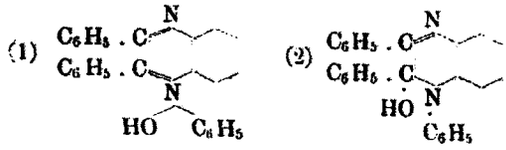
das dem ionisirten Phenylmethylacridiniumhydrat (3) isomere Phenylmethylacridol (Formel 4)



Wie man hieraus sieht, liegt auch hier ein Beispiel von »Ionisationsisomerie« vor: die dissociirte Verbindung hat eine andere Constitution, als die nicht dissociirte. Aber auch die eingangs entwickelten Sätze 1 und 2 bestätigen sich in diesem Falle, also zwischen Basen und Pseudobasen genau so wie oben zwischen Säuren und Pseudosäuren. Eine »langsame Neutralisation« findet in der allmählich neutral werdenden, alkalischen Lösung statt; »abnorm« ist die Neutralisation insofern, als ein neutrales, nicht hydrolytisch gespaltenes, quaternäres Ammoniumsalz durch Natron als stabilen (in anderen Fällen äusserst rasch erreichten) Endzustand ein wiederum neutrales System erzeugt.

Aehnliche Erscheinungen lassen sich mehr oder minder deutlich auf dem grossen Gebiete der organischen Basen weit verbreitet nachweisen. Ich begnüge mich vorläufig mit der folgenden Zusammenfassung: Es giebt bekanntlich zahllose zusammengesetzte Ammoniumsalze, welche den echten quaternären Ammoniumsalzen darin gleichen, dass sie wie diese keine Ammoniumwasserstoffatome mehr enthalten, welche sich aber darin von jenen unterscheiden, dass in ihnen diese vier Wasserstoffe nicht durch vier einwerthige Gruppen, sondern durch weniger als vier mehrwerthige Gruppen ersetzt sind. Hierher gehören die Ammoniumsalze mit mehrfachen Bindungen des Ammoniumstickstoffs, also z. B. die Cotarninsalze, vor Allem aber auch die Diazoniumsalze; ferner die Salze, in denen der Ammoniumstickstoff in einen benzolähnlich constituirten Ring eingefügt ist, also die Alkylammoniumsalze des Pyridins, Chinolins, Acridins, Pyrrols, Indols, Indazols u. s. w., ferner die Phenylazoniumsalze vom Typus $C_6H_4<\begin{smallmatrix}N\\N\\C_6H_5\quad X\end{smallmatrix}>C_6H_4$, von denen die Aposafranine, Induline, Rosinduline, Safranine und andere Farbstoffe deriviren — endlich auch die bekannten Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, wie Bittermandelölgrün und Hexamethylviolet, sowie das Methylenblau, denen die chinoïde Ammoniumgruppe $=\!<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\\X\end{smallmatrix}>\!=N$ gemeinsam ist.

Wenn aus diesen Salzen freie Hydrate in fester Form isolirbar sind (was ziemlich häufig der Fall ist), so haben sich dieselben nach den Versuchen des Hrn. Ostwald bisher nie als die den Salzen constitutiv zugehörigen echten Ammoniumhydrate, sondern stets als indifferente, nicht basische Hydroxylverbindungen, also als Pseudobasen, erwiesen, die aus den echten Ammoniumbasen durch Verschiebung des Hydroxyls unter Lösung einer Doppel- oder Ring-Bildung hervorgehen. So besitzt, um nur ein Beispiel herauszugreifen, von den zahlreichen sogen. Azoniumbasen, welche Kehrmann aus Phenyl-*o*-Phenylendiamin erhalten hat, das Condensationsproduct mit Benzil nicht die ihm bisher zugeschriebene Ammoniumhydratformel (1), sondern die eines isomeren Carbinols (2)



während der Kehrmann'sche Formeltypus (1) natürlich für die Salze nach wie vor gültig bleibt [1]).

Diese Isomerisation der Ionen von ungesättigten Ammoniumhydraten in die undissociirten »Pseudoammoniumbasen« vollzieht sich bisweilen selbst bei tiefer Temperatur so rasch, dass sie sich als lang-

[1]) Ich habe diese Verhältnisse schon jetzt klarlegen müssen, weil Hr. Kehrmann laut einer nachträglich eingesetzten Anmerkung in einer seiner letzten Arbeiten (diese Berichte 31, 2426) angiebt, für einige dieser Basen die Carbinolformel bewiesen zu haben. Da Hr. Kehrmann hiernach als der Entdecker dieser Verhältnisse erscheint, möchte ich zur Klärung des Sachverhaltes hinzufügen, dass derselbe sich erst auf der Düsseldorfer Naturforscherversammlung meinen daselbst kurz angedeuteten Beweisen für die Carbinolnatur der betr. sogen. Ammonhydrate angeschlossen und seine von ihm jetzt als Beweise angeführten Beobachtungen erst durch meine Entwickelungen hat aufklären können. So interessant also die Kehrmann'schen Beobachtungen an sich auch sind, so muss ich doch zur Wahrung meiner Priorität dagegen Einspruch erheben, dass diese erfreuliche Bestätigung meiner Entwickelungen ohne Hinweis auf dieselben unter dem Gewande eines selbstständig aufgefundenen Beweises angeführt worden sind.

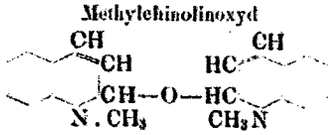
Wohl aber hat Roser über die Constitution der Chinolinammoniumbasen (Ann. d. Chem. 272, 221) bereits ähnliche Ansichten entwickelt; nur sind dieselben nunmehr dahin zu modificiren, dass ein ringförmiges Ammoniumhydrat sich zuerst in ein ebenfalls noch ringförmiges Carbinol und nur secundär, in Ausnahmefällen, noch weiter in ein offenes Aldehydderivat umwandeln wird.

sames Neutralisationsphänomen nur noch andeutungsweise, ähnlich wie beim Dinitroäthan, manchmal aber sogar überhaupt nicht mehr durch die elektrische Methode nachweisen lässt. Aber alsdann bleibt immer noch zur Erkennung auch dieser Atomverschiebung der zweite Satz der »abnormen Neutralisationsphänomene« in Geltung: Die Abnormität besteht hier darin, dass ein neutrales Ammoniumchlorid + Natron übergeht in Chlornatrium + neutrales Hydrat. Denn unter normalen Verhältnissen, bei Ausschluss von Atomverschiebung, werden aus neutral reagirenden, nicht hydrolytisch gespaltenen Chloriden laut ungezählten Beispielen stets echte Basen von deutlich alkalischer Reaction und erheblichem Leitvermögen erhalten; ebenso geben umgekehrt alle neutral reagirenden Basen von minimalem Leitvermögen (z. B. die Anilinbasen) stets Chloride von saurer Reaction und weitgehender Hydrolyse. Wenn also, wie in den obigen Fällen, das neutrale Chlorid durch Natron ein neutrales Hydrat erzeugt, so beweist dies, dass Chlorid und Hydrat constitutiv verschieden sein müssen, dass also das reelle Hydrat nicht die wirkliche Base, sondern eine Pseudobase ist. Dasselbe gilt natürlich für die Umkehrung: Die neutralen Pseudobasen neutralisiren die stärksten Säuren — also muss auch dieses abnorme Neutralisationsphänomen eine intramolekulare Veränderung in Folge der Salzbildung bedeuten.

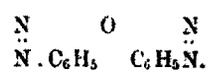
Wenn hiermit alle echten Ammoniumhydrate wohl charakterisirte echte Basen sind und die sogen. unechten oder abnormen Ammoniumhydrate ihre abnormen Eigenschaften dadurch verlieren, dass sie überhaupt keine Ammoniumhydrate, sondern isomere Carbinole sind, so gilt auch hiernach meines Erachtens nothwendiger Weise ganz dasselbe für verschiedene, scheinbar abnorme Reactionen und Reactionsproducte, die den labilen, so leicht in Carbinole übergehenden Ammoniumsalzen eigenthümlich sind. Dieselben liefern bekanntlich bisweilen unter ähnlichen Bedingungen, unter welchen sie in die Carbinol-Pseudobasen übergehen, Alkohole und Oxyde; auch diese sind bisher häufig als Ammoniumalkoholate und Ammoniumoxyde angesehen worden, obgleich ihre Eigenschaften (Indifferenz gegen Wasser und z. Th. sogar gegen Säuren) hiermit um so weniger vereinbar sind, als bisher noch nie echte, unzweifelhafte Ammoniumalkohole und Ammoniumoxyde bekannt sind. Diese fraglichen Verbindungen sind, wie dies z. Th. schon von La Coste, Decker u. A. wahrscheinlich gemacht wurde, thatsächlich ebenfalls Derivate vom Carbinoltypus, also deren Aether bezw. deren Anhydride. So z. B. ist, wie auch chemisch nachgewiesen werden wird, das Oxyd aus Methylchinoliniumhydrat vielmehr das ätherartige Oxyd des Methylchinolols (Formel I). Diese Anhydride entstehen unter ganz ähnlichen Umständen wie die sogen. Diazoniumoxyde, die ich von jeher entgegen dieser Ansicht

ihres Entdeckers[1]) für normale Diazooxyde gehalten habe, und die danach auch ganz analog constituirt sind (Formel 2).

Methylchinolinoxyd

(1) 

Diazobenzolioxyd

(2) 

Ueberhaupt ist die ausserordentliche Reactionsfähigkeit der labilen echten Ammoniumhydrate überaus ähnlich der Reactionsfähigkeit des Diazoniumhydrats; wie dort Carbinolderivate, so entstehen hier normale Diazoverbindungen — worauf später ausführlich eingegangen werden wird.

Zum Schlusse sei endlich noch auf eine allgemeinere Erscheinung hingewiesen: Langsame Umlagerungen labiler Formen in stabile, wie sie sich vor allem elektrisch verfolgen lassen, haben bisher ausnahmslos nur dann beobachtet werden können, wenn sich an Kohlenstoff gebundene Atomgruppen hieran betheiligen, und selbst hier nicht einmal in allen Fällen. Auch hier entzieht sich also die intramolekulare Umlagerungsgeschwindigkeit häufig der directen Beobachtung. Vollzieht sich aber die Structurverschiebung an rein anorganischen Atomen oder Atomcomplexen, also vor allem bei Stickstoffverbindungen, so hat sie sich bisher noch niemals direct verfolgen lassen, weil sie mit einer ausserordentlich grossen Geschwindigkeit erfolgt. Da sich aber umgekehrt Veränderungen der Configuration bei stereoisomeren Stickstoffverbindungen häufig (z. B. bei der Umwandlung des Syndiazotats der Diazosulfanilsäure in das Antidiazotat) direct verfolgen lassen, also langsamer vollziehen, als Veränderungen der Structur, so liegt darin meines Erachtens eine neue Stütze für die von mir vertretene Ansicht, dass die begünstigtere, also normale Isomerie bei anorganischen Atomcomplexen in organischen Molekülen, also auch bei rein anorganischen Verbindungen die Stereoisomerie ist,

[1]) Wenn sich Hrn. Bamberger zu Folge einer kürzlich publicirten Fussnote (diese Berichte 31, 2636) »die Vermuthung aufdrängte, dass die Diazoanhydride die Diazoniumsalze der normalen Diazotate sind«, so verdient von dieser meines Erachtens ganz unwahrscheinlichen Ansicht nur die Consequenz hervorgehoben zu werden, dass Hr. Bamberger damit seine von ihm bisher mir gegenüber festgehaltene Ansicht von der Structuridentität der normalen Diazoverbindungen und der Diazoniumsalze aufgeben würde. Wenn er ferner hinzufügt, dass »das Radical der normalen Diazotate noch immer in Dunkel gehüllt ist«, so erlaube ich mir auf die jüngst erschienene »organische Chemie« von Holleman hinzuweisen, in der meine, von Hrn. Bamberger nicht beachteten Arbeiten für beweiskräftig genug gehalten werden, um sie der Chemie der Diazokörper zu Grunde zu legen.

und nicht die Structurisomerie, die bisher noch in keinem einzigen Falle sicher hat nachgewiesen werden können [1]).

Die experimentellen Belege dieser Entwickelungen bilden den Gegenstand einer Reihe theils unmittelbar, theils später zu publicirender Abhandlungen. Irgend welche Reservatrechte werden in keiner Weise beansprucht, nur dürfte bei Bearbeitung von Tautomerien nach diesen Methoden und Gesichtspunkten von anderer Seite vorherige Verständigung im gegenseitigen Interesse liegen.

81. A. Lucas: Ueber Nitroacetophenon und Nitroaceton.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die Veranlassung, das Verhalten dieser Ketone näher zu erforschen, gaben die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten über die Isomerie der Nitrokörper. Es war von Interesse, zu constatiren, wie sich bei Nitroketonen von der Formel $R.CO.CH_2.NO_2$ die Stabilitätsverhältnisse zwischen den echten indifferenten Nitrokörpern und den sauren Isonitrokörpern gestalten würden. Einfache offene Nitroketone waren bisher überhaupt noch unbekannt. Der einzige Repräsentant der Nitroketone war bisher ein ringförmiger, die Nitrobarbitursäure. Ich habe nun nach der üblichen Methode aus den α-Halogenketonen durch Einwirkung von Silbernitrit, jedoch nur unter besonders subtilen Vorsichtsmaassregeln und in recht geringer Ausbeute, Nitroaceton und α-Nitroacetophenon erhalten.

Die Eigenschaften dieser Nitroketone sind bemerkenswerth. In directem Gegensatze zu den Nitroparaffinen, bei denen die echten Nitrokörper ausschliesslich stabil, die Isonitrokörper aber im freien Zustande höchst labil sind, ist das α-Nitroacetophenon in wässriger Lösung sicher und das sehr unbeständige Nitroaceton so gut wie sicher ein Isonitrokörper, während diese Nitroketone in fester Form bezw. wasserfreier Lösung wahrscheinlich doch echte Nitrokörper sind. Die beiden isomeren Formen gehen danach schon durch Vermittelung von Wasser oder dessen Entfernung in einander über. Die Gründe für diese Auffassung brauchen hier nur angedeutet zu werden, da sie ausführlich in der vorhergehenden Abhandlung enthalten sind.

Nitroaceton und Nitroacetophenon sind, was wenigstens für das Acetophenonderivat mit aller Schärfe nachgewiesen werden konnte,

[1]) Vergl. hierzu meine soeben erschienene »Bemerkung über Structurisomerie bei anorganischen Verbindungen«; Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 107.

in wässriger Lösung wohldefinirte Säuren, die sich in dieser Lösung in keine indifferente Form umstellen lassen, mit Alkalien augenblicklich ohne messbare Zeit nach Art aller echten Säuren Salze bilden und aus diesen Salzen in derselben Form wieder frei gemacht werden. Auch zeigen sie intensive Eisenchloridreaction.

Wenn im Gegensatze hierzu die freien Nitroketone trotzdem als echte Nitrokörper angesehen werden, so stützt sich diese Ansicht auf ihre Indifferenz gegen Phosphorpentachlorid, ferner auf Verhältnisse, wie sie in der nachfolgenden Arbeit von Hantzsch und Rinkenberger beim Nitroform vorliegen.

Da die Versuche mit dem Nitroacetophenon wegen seiner grösseren Stabilität weit schärfere Resultate ergaben, als die mit dem sehr empfindlichen Nitroaceton, so sei mit dem ersterwähnten begonnen.

Nitroacetophenon oder Benzoylnitromethan,

$$\underset{\text{undissociirt}}{C_6H_5.CO.CH_2.NO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{dissociirt}}{C_6H_5.CO.CH:NO.OH.}$$

Da ein Versuch zur Darstellung des Nitrokörpers aus α-Acetophenonbromid durch Behandeln mit Silbernitrit fehlschlug, wurde zunächst das α-Acetophenonjodid, $C_6H_5.CO.CH_2J$, hergestellt. Die Darstellung gelingt leicht durch Mischen molekularer Mengen von Jodkalium und α-Acetophenonbromid in warmer, alkoholischer Lösung. Unter Zunahme der Temperatur geht die Umsetzung glatt und fast augenblicklich vor sich, wobei das gebildete Bromkalium fast vollständig ausfällt. Beim Eingiessen der alkoholischen Lösung in das zehnfache Volumen kalten Wassers fällt das Acetophenonjodid aus und sammelt sich am Boden des Gefässes zuerst als gelbes, schweres Oel, welches bei Abkühlung rasch zu einem Krystallklumpen erstarrt.

$C_6H_5.CO.CH_2J$. Ber. J 51.62. Gef. J 51.3.

Das α-Jodacetophenon schmilzt bei 28° und hat einen dem Bromderivat ähnlichen, die Augen intensiv reizenden Geruch. Die ätherische Lösung, welche frisch bereitet kaum gefärbt ist, färbt sich alsbald dunkler unter Jodabspaltung. Seine Ueberführung in Nitroacetophenon durch Silbernitrit gelingt nicht analog der Darstellung der anderen Nitrokörper durch Erwärmen, da das [Iso-]Nitroacetophenon hierbei zerstört wird, sondern nur unter folgenden Bedingungen.

Eine gut getrocknete ätherische Lösung des Jodderivates, welche wenn nöthig vorher mit molekularem Silber bis zur Entfärbung geschüttelt worden ist, wird mit der berechneten Menge ebenfalls gut getrockneten, mit feinem Seesande gemischten Silbernitrites auf dem Schüttelapparate so lange geschüttelt, bis der augenreizende Geruch des Acetophenonjodides nicht mehr wahrgenommen wird, was nach etwa 24 Stunden der Fall zu sein pflegt.

Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine ölige, gelbe Flüssigkeit, welche selbst nicht krystallisirt, aus welcher sich aber

allmählich gut ausgebildete Krystalle ausscheiden. Diese wurden abgesogen, auf dem Thonteller von den Oelresten befreit und aus Aether bis zum constanten Schmelzpunkt von 108° umkrystallisirt. Sie sind zu Folge der Analyse reines α-Nitroacetophenon.

$C_8H_7NO_3$. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.49.
Gef. » 57.98, » 4.40, » 8.50.

Da sich nach dem eben angegebenen Verfahren der feste Nitrokörper aus der öligen Mutterlauge nur langsam und unvollständig ausscheidet und misslich zu isoliren ist, wurde das Verfahren bei wiederholten Darstellungen in der Weise variirt, dass in die vom Jodsilber abgesogene ätherische Lösung des Reactionsproductes unter Kühlung trocknes Ammoniakgas eingeleitet wurde. Nach kurzer Zeit fällt das Ammoniumsalz als weisses, krystallinisches Pulver aus. Das Einleiten von Ammoniak muss jedoch sofort unterbrochen werden, sobald die weisse Farbe des Krystallpulvers eben gelblich zu werden beginnt, denn bei längerem Einleiten wird die Fällung orange, zerfliesst und giebt beim Ansäuern nicht mehr den reinen Nitrokörper. Der abgesogene, mit Aether gewaschene, fast weisse Krystallbrei wird in Wasser gelöst und nach Abfiltriren einer darin unlöslichen geringen Menge Substanz angesäuert, worauf bei gut geleiteter Operation sofort der bei 108° schmelzende Nitrokörper rein ausfällt. Das soeben erwähnte, in Wasser unlösliche Nebenproduct ist auch in allen übrigen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig unlöslich und lässt sich durch Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser in schönen Krystallen vom Schmp. 205° erhalten. Es wurde indess nicht weiter untersucht, zumal es nie aus dem reinen Nitroacetophenon, sondern nur aus dem primären, öligen Reactionsproducte von Jodacetophenon und Silbernitrit entsteht.

Benzoylnitromethan ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht, in kaltem Wasser sehr schwer (1 : 1500) löslich, kann aber aus 30° warmem Wasser beim Erkalten in schönen Nädelchen erhalten werden.

Dagegen zersetzt sich die wässrige Lösung mit zunehmender Schnelligkeit, sobald man sie erheblich über 30° erwärmt, ja sogar auch nach wochenlangem Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die kalte, wässrige Lösung des Nitrokörpers röthet Lakmuspapier wohl in Folge der grossen Verdünnung kaum, wohl aber geschieht das sehr intensiv, wenn ein Krystallsplitter auf Lakmuspapier mit Wasser befeuchtet und ein Tropfen Alkohol hinzugebracht wird. Die frisch bereitete, kalte, verdünnte, alkoholische Lösung wirkt nicht auf Jodkaliumstärkelösung ein, sondern bläut sie erst nach mehrstündigem Stehen allmählich, rasch aber beim Erwärmen in Folge von Selbstzersetzung. Diese Zersetzung erfolgt anscheinend in alkoholischer Lösung noch rascher, als in wässriger. Schon bei gelindem Erwärmen

ist Geruch nach Benzoësäureester und salpetriger Säure wahrnehmbar. Aus diesem Grunde konnte Alkohol auch nicht zum Umkrystallisiren des Körpers verwendet werden. Im festen Zustande lässt sich das Benzoylnitromethan an trockner Luft und verschlossen beliebig lange aufbewahren.

Mit Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung anfangs nur schwach, die Färbung steigert sich aber beim Stehen rasch bis zum intensiven Rothbraun. Die gleiche Farbenreaction tritt sofort ein, wenn der Körper in ätherischer Lösung auf ätherische Eisenchloridlösung wirkt. In Natronlauge, aber auch in Sodalösung, wird die Substanz als Isonitrokörper schon in der Kälte gelöst und in unverändertem Zustande durch Säuren wieder ausgefällt. Auch von trocknem Ammoniakgas wird das Nitroacetophenon aus absoluter ätherischer oder Benzol-Lösung sofort in Form eines Ammoniumsalzes gefällt. Dagegen reagirt es in festem Zustande oder wasserfreier Lösung nicht auf Phosphorpentachlorid oder Acetylchlorid.

Das Natriumsalz, $C_6H_5 . CO . CH : NO . ONa$, wird gewonnen durch längeres Schütteln einer concentrirten Natriumcarbonatlösung mit einem Ueberschusse des Nitrokörpers oder bequemer durch vorsichtiges Fällen der ätherischen Lösung mit einer genügenden Menge von Natriumäthylat.

$C_8H_6NO_3Na$. Ber. Na. 12.3. Gef. 12.5.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes ist wie die des Ammoniumsalzes deutlich gelb und von völlig neutraler Reaction. Beide Salze geben mit Eisenchlorid sofort intensiv rothbraune Färbung, die jedoch rascher, als beim freiem Nitrokörper wieder verschwindet. Im festen Zustande ist das Salz, gleich dem freien Nitrokörper, sehr beständig und kann an trockner Luft beliebig lange aufbewahrt werden. Die wässrige Lösung zersetzt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur und zwar noch leichter, als die des freien Nitrokörpers, was sich durch den Rückgang der Intensität der Eisenchloridreaction quantitativ gut verfolgen lässt. In allen Fällen bestehen die Zersetzungsproducte aus Benzoësäure bezw. benzoësaurem Natrium und salpetriger Säure. Die gleiche Zersetzung bezw. Spaltung tritt sofort ein, wenn der freie Nitrokörper oder dessen Salze mit concentrirter Schwefelsäure behandelt werden, wobei Kühlhaltung zur Verminderung der Verkohlung nothwendig ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt die Benzoësäure aus.

Die Ausbeute an Nitroacetophenon aus Jodacetophenon ist sehr gering. Es wurden in keinem Falle mehr als ca. 5 pCt. der sich berechnenden Menge erhalten.

Die ätherische Mutterlauge hinterlässt, wie schon erwähnt, eine ölige honiggelbe Flüssigkeit, in welcher vielleicht primär das isomere Nitrit des Benzoylcarbinols, $C_6H_5 . CO . CH_2 . O . NO$, enthalten ist.

Indess wurde durch Schütteln mit kalter Natronlauge nicht Benzoylcarbinol, sondern benzoësaures Natrium erhalten. Wenn die ursprüngliche Reactionsflüssigkeit zur Abscheidung des Nitroacetophenons mit Ammoniakgas behandelt worden war, so lässt sich in der Mutterlauge auch Benzamid in erheblicher Menge nachweisen. Ausserdem fanden sich noch mindestens zwei, vom Benzamid durch ihre Löslichkeit in Benzol trennbare, feste Körper, von denen der eine stickstofffrei und der andere stickstoffhaltig war, die aber nicht weiter untersucht wurden.

Nitroaceton (Acetylnitromethan), $CH_3 . CO . CH_2 . NO_2$.

Nach L. Henry[1]) gelingt es nicht, Nitroaceton durch Erwärmen von Silbernitrit mit Monojodaceton nach dem üblichen V. Meyer'schen Verfahren darzustellen. Trotzdem kann Nitroaceton gerade auch nach diesem Verfahren erhalten werden, wenn man nur, genau wie bei der Darstellung des Nitroacetophenons, unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung Monojodaceton in absolut ätherischer Verdünnung mit einem Gemisch von trocknem Silbernitrit und Seesand bei 0° zusammenschüttelt.

Da Monojodaceton sich leicht unter Jodabscheidung zersetzt, so ist es zweckmässig jedes Mal frisch aus Chloraceton und Jodkalium zu bereiten, oder in ätherischer Lösung über molekularem Silber aufzubewahren.

Nitroaceton ist noch ungleich labiler, als Nitroacetophenon; da es ausserdem noch nicht fest erhalten wurde, konnte es überhaupt nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form seines Ammoniumsalzes analysirt werden.

Isonitroaceton-Ammonium, $CH_3 . CO . CH : NO . ONH_4$, wird auf die bei der Darstellung des Nitroacetophenons beschriebene Weise direct aus dem Reactionsproduct von Jodaceton und Silbernitrit durch Einleiten von getrocknetem Ammoniakgas bei 0° gefällt und bildet ebenfalls ein weisses Krystallpulver, aber von grosser Hygroskopicität und Zersetzlichkeit. Es muss bei möglichst niederer Temperatur rasch mit sehr kaltem Aether gewaschen und auf Thon im kalt gehaltenen Exsiccator getrocknet werden.

Das so erhaltene, fast weisse Salz zersetzt sich aber auch im Exsiccator, indem es allmählich eine orangerothe Farbe und einen intensiven Geruch nach Mäuseharn annimmt; es muss daher sofort nach eingetretener Gewichtsconstanz analysirt werden.

$C_3H_8N_2O_3$. Ber. C 30.00, H 6.79, N 23.33.
Gef. » 29.70, » 6.66, » 22.95.

---

[1]) Bull. acad. roy. Belg. Ser. 3, t. 26, S. 149 und Rec. trav. chim. tom. XVII, S. 399.

Die Stickstoffbestimmung muss im offenen Rohre im Kohlensäurestrome vorgenommen werden, da sich schon bei gelindem Erwärmen Stickstoff entwickelt.

Die orangegelbe, wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Eisenchlorid intensiv dunkel rothbraune Farbenreaction, die im Gegensatze zu der der Nitroacetophenonsalze nicht verschwindet, vielleicht in Folge Uebergangs in das gleichfalls rothe Eisenacetat. Die wässrige Lösung zeigt, wenn auch kalt gehalten, bald die Nitritreaction mit Jodkaliumstärkelösung.

Zur Gewinnung des freien Nitroacetons wurde das frisch bereitete Ammoniumsalz in Eiswasser gelöst, die Lösung angesäuert und mit Aether extrahirt. Der Aether wurde mittels eines kalten, gut getrockneten Luftstromes grösstentheils verjagt, konnte aber nicht vollständig entfernt werden, ohne dass sich das Nitroaceton hierbei nicht nur in erheblicher Menge verflüchtigt, sondern auch sich bereits etwas zersetzt hätte. Der Verdampfungsrückstand bildete ein gelbes, sehr schwach nach Essigsäure riechendes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Seine wässrige Lösung reagirt deutlich sauer, giebt mit Eisenchlorid sofort braunrothe Färbung, aber mit Jodkaliumstärke anfangs keine Bläuung; letztere tritt erst nach einiger Zeit mit zunehmender Intensität auf. Hatte aber das zur Darstellung des freien Nitroacetons verwendete Ammoniumsalz schon eine röthliche Farbe angenommen, so zeigte die wässrige Lösung des freien Nitrokörpers sofort Nitritreaction. Das ölige Nitroaceton war nur in der Kälte längere Zeit ohne wesentliche Veränderung haltbar. Bei mittlerer Temperatur zersetzte es sich zuweilen spontan unter Aufbrausen und Verharzung.

Absolut alkoholische Kaliummethylat- und Natriummethylat-Lösungen bewirken anfangs gelblich-weiss erscheinende Niederschläge, die sich in kurzer Zeit unter Bräunung klumpig zusammenballen und wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit sich nicht zur Analyse eigneten. Die Analysen des freien Nitroacetons ergaben stets wechselnde Resultate, da es, wie bereits erwähnt, stets etwas Aether zurückhielt, zum Theil vielleicht auch schon sich zu zersetzen begonnen hatte. In Folge dieser leichten Zersetzlichkeit wäre auch eine Bestimmung seiner Leitfähigkeit zwecklos gewesen. Deshalb kann auch nicht so streng wie für das Nitroacetophenon bewiesen werden, dass das Nitroaceton in wässriger Lösung als Isonitrokörper vorhanden ist. Doch ist dies wegen des analogen Verhaltens beider Nitroketone höchst wahrscheinlich [1]).

Versuche, aus Nitroacetophenon und Nitroaceton Oxime darzustellen, ergaben negative Resultate. Beide Körper bilden mit freiem

[1]) Diese Berichte 28, 2100.

Hydroxylamin Salze, aus welchen auf Zusatz von Säure die unveränderten Nitrokörper wieder ausgeschieden werden.

Das aus der Hydroxylaminverbindung regenerirte Nitroaceton zeichnete sich sogar durch besondere Haltbarkeit aus und ergab bei der Analyse 12.3 pCt. Stickstoff, während sich 13.6 pCt. berechnen, war also durch die Behandlung mit Hydroxylamin reiner geworden.

Die Indifferenz dieser Nitroketone gegenüber Hydroxylamin ist um so auffallender, als ein Körper von der Zusammensetzung des Nitroacetoxims, wenn auch auf anderem Wege, von Jovitschitsch[1]) erhalten worden ist, dessen Constitution allerdings noch nicht feststeht.

Vielleicht hängt das Unvermögen dieser zwei Nitroketone, Oxime zu bilden, damit zusammen, dass sie in Wirklichkeit keine Ketone, sondern Enole sind.

Nach L. Henry und de Battice[2]) entsteht Nitroaceton durch Oxydation des Nitroisopropylalkohols mit Chromsäuregemisch. Das vermittels der Bisulfitverbindung gereinigte, freie Nitroaceton wird als leicht bewegliche, farblose, bei 760 mm und 152° unzersetzt siedende Flüssigkeit beschrieben, die also demnach weit beständiger, als mein Nitroaceton wäre. Von Analysen liegt nur eine einzige Wasserstoff-Bestimmung vor.

Bei der grossen Verschiedenheit dieses beständigen, sogar unzersetzt siedenden Productes von meinem sehr zersetzlichen Nitroaceton, dessen Existenz durch die gut stimmenden Analysen seines Ammoniumsalzes unzweifelhaft feststeht, habe ich die Versuche der genannten Chemiker, soweit dies bei dem Fehlen genauerer Vorschriften möglich war, wiederholt und hierbei Folgendes gefunden:

Aus Nitroisopropylalkohol, $CH_3 . CH(OH) . CH_2 . NO_2$, entsteht durch Oxydation mit Chromsäuregemisch nach Erlenbach[3]) in nicht unerheblicher Menge ein durch Aether zu sammelndes Product, in welchem sich die Anwesenheit meines Nitroacetons durch die Eisenchloridreaction und Bildung eines Ammoniumsalzes beim Einleiten von Ammoniak deutlich zu erkennen giebt, wozu nebenbei bemerkt sei, dass der Nitroisopropylalkohol gegen Ammoniak und Eisenchlorid indifferent ist, also als echter Nitrokörper sich verhält. Die aus der Bisulfit-Verbindung des Oxydationsproductes durch Ansäuern und Ausäthern wieder gesammelte Flüssigkeit, die also durch directe Destillation das bei 152° siedende Henry'sche Nitroaceton hätte liefern sollen, zersetzte sich indess schon weit unter dieser Temperatur unter Bildung von Essigsäure und Hinterlassung eines beträchtlichen Rückstandes,

[1]) Diese Berichte 28, 2100.

[2]) Bull. de l'Académie roy. Belg. Ser. III. tome XXXVI. pag. 149.

[3]) Ann. d. Chem. 269. 40.

ohne ein höher siedendes Destillat von constantem Siedepunkt zu liefern.

Sicher wird also aus Nitroisopropylalkohol das mit dem aus Silbernitrit und Jodaceton erhaltenen identische Nitroaceton gebildet, aber nach den obigen Angaben für seine Reinigung und Isolirung völlig zerstört. Dass die Henry'sche Substanz das echte Nitroaceton, meine Substanz dagegen Isonitroaceton sein könnte, ist deshalb so gut wie ausgeschlossen, weil in allen anderen, zahlreichen Fällen Nitro- und Isonitro-Körper, wenn sie überhaupt in gesonderten Isomeren zu isoliren sind, sehr leicht in einander übergehen. Die von L. Henry und Battice als Nitroaceton beschriebene, unzersetzt bei 152° siedende Flüssigkeit dürfte also bei dem Mangel jeder genaueren Charakteristik höchst wahrscheinlich etwas ganz anderes gewesen sein. Der directe Beweis konnte nur deshalb nicht von mir erbracht werden, weil ich die fragliche Flüssigkeit weder bei meinen Versuchen, noch durch Hrn. Henry auf meine Bitte wegen Materialmangel zum Vergleich erhalten konnte.

Nachschrift. Inzwischen ist mir die Darstellung des reinen, festen Nitroacetons doch höchst wahrscheinlich geglückt; ich werde hierüber demnächst berichten.

82. A. Hantzsch und A. Veit: Zur Kenntniss der Isonitrokörper.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die Untersuchungen über Isonitrokörper und ihre Beziehungen zu den echten Nitrokörpern erstreckten sich bisher nur auf das Phenylnitromethan[1]) und dessen Brom-[2]) und Nitro-Derivate[3]), sowie auf die einen extremen Fall darstellende Nitrobarbitur-Säure[4]). Das wesentliche Ergebniss dieser bisherigen Arbeiten ist folgendes: Die neutralen, indifferenten, echten Nitrokörper, $R.CH_2.NO_2$, gehen durch Alkalien in die Salze der Isonitrokörper, $R.CH:NO.OMe$, über, welche das Metall am Sauerstoff gebunden enthalten; durch Mineralsäuren werden aus ihnen die freien Isonitrokörper erhalten. Die letzteren sind echte, wohlcharakterisirte Säuren, werden aber meist leicht und spontan in die echten Nitrokörper zurückisomerisirt.

[1]) Hantzsch und Schultze, diese Berichte 29, 699.
[2]) Hantzsch und Schultze, diese Berichte 29, 2251.
[3]) Holleman, Rec. d. trav. chim. 15, 365.
[4]) Holleman, Rec. d. trav. chim. 16, 162.

Anschliessend an diese Erfahrungen haben wir über die Existenz, sowie über die specielleren Eigenschaften der Isonitrokörper bei den Nitroparaffinen, den Dinitroparaffinen, den α-Nitroketonen und einigen Substitutionsproducten des Phenylnitromethans eine Untersuchung angestellt, deren Ergebniss den Gegenstand dieser Mittheilung bildet.

Isonitroparaffine,

als deren Vertreter Nitromethan und seine bromirten Abkömmlinge, Nitroäthan und Nitropentan gewählt wurden, lassen sich aus den Natriumsalzen nicht in freiem Zustand gewinnen, sind jedoch in der aus den Salzen durch die berechnete Menge Säure erhaltenen wässrigen Lösung gegen Erwarten bei niedriger Temperatur relativ beständig. Dies beweist die namentlich beim Isonitroäthan lange Zeit bestehen bleibende saure Reaction und Rothfärbung mit Eisenchlorid. In Isonitroäthanlösungen findet bei Abwesenheit überschüssiger Mineralsäure allmählich eine vollkommen glatte Rückisomerisation zu dem echten neutralen Nitroäthan statt, was qualitativ durch Verschwinden der sauren Reaction und der Eisenchloridfärbung, quantitativ durch Zurückgehen der Leitfähigkeit auf den Werth des Chlornatriums verfolgt werden kann. Ist hingegen überschüssige Mineralsäure vorhanden, so tritt, je nach deren Menge und Stärke, ein mehr oder minder glatter Zerfall in Aldehyd und Oxyde des Stickstoffs ein, eine allgemeine Reaction der Isonitrokörper. Die Salze des Isonitromethans ähneln in ihrem Verhalten gegen Säuren denen des Isonitroäthans, unterscheiden sich aber von ihnen dadurch, dass sie in alkalischer Lösung vollkommen zersplittert werden und zwar in Hydroxylamin und Ameisensäure einerseits, Formaldehyd und salpetrige Säure andererseits.

Die Isomerisationsgeschwindigkeiten der echten Nitrokörper zu den Isonitroparaffinsalzen und umgekehrt die der freien Isonitrokörper zu den echten Nitrokörpern lassen sich durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wenigstens qualitativ verfolgen und vergleichen je nach der Zeit, nach welcher einerseits das System ($R.CH_2.NO_2 + NaOH$) auf seinen constanten Endzustand ($R.CH:NO.ONa + H_2O$) sowie andererseits das System ($R.CH:NO.ONa + HCl$) auf seinen constanten Endzustand ($R.CH_2.NO_2 + NaCl$) gelangt. In beiden Fällen wird die Leitfähigkeit bis zu diesem Punkte messbar abnehmen. Im ersten Fall, d. i. im System ($R.CH_2.NO_2 + NaOH$) deshalb, weil anfangs noch freie, sehr stark leitende Natronlauge vorhanden ist, welche in dem Maasse durch Neutralisation in das weniger gut leitende Salz $R.CH:NO.ONa$ übergeht, als durch Isomerisation des echten Nitrokörpers die Säureionen des Isonitrokörpers entstehen. Im zweiten Fall, d. i. im System ($R.CH:NO.ONa + HCl = NaCl + R.CH:NOOH$) deshalb, weil anfangs ausser Chlornatrium noch leitender Isonitrokörper vorliegt, der erst dann ver-

schwunden ist, wenn die Leitfähigkeit den Werth des Chlornatriums erreicht hat. Es ergab sich aus diesen Versuchen, dass die Isomerisation des echten Nitrokörpers zum Isonitrosalz unter dem Einfluss der Alkalien viel rascher verläuft, als die umgekehrte Rückverwandlung der Isonitroparaffine in die Nitroparaffine, ausserdem, dass sich Isonitromethan viel rascher zurückisomerisirt, als Isonitroäthan. Monobromisonitromethan unterscheidet sich nicht wesentlich von dem bromfreien Körper, lässt aber eine Leitfähigkeitsbestimmung nicht zu, theils weil es sich sehr rasch isomerisirt, theils weil es gleichzeitig unter weitgehender Spaltung zerfällt.

Gelegentlich dieser Versuche wurden noch einige neue Beobachtungen beim Phenylnitromethan gemacht. Echtes Phenylnitromethan vermag als neutraler Körper in ätherischer Lösung mit trocknem Ammoniak kein Ammoniumsalz zu bilden, während ein solches aus einer Lösung von Phenylisonitromethan augenblicklich ausfällt. Die Unfähigkeit der echten Nitroparaffine, Ammoniumsalze zu bilden, steht mit diesem Resultat in bester Uebereinstimmung. Auf die Bedeutung dieser Erscheinung ist in der Arbeit von Hantzsch (S. 587) hingewiesen.

Die Untersuchung des *p*-Nitrophenylisonitromethans ergab, analog wie bei dem von Hantzsch und Schultze[1]) untersuchten *p*-Bromproduct, dass durch Einführung der Nitrogruppe in die *p*-Stellung ein wesentlich stabilerer Isonitrokörper erhalten wird, der aus seinen Salzen mit Leichtigkeit isolirt werden kann. Derselbe bewahrt seine Eisenchloridreaction mehrere Tage und zeigt auch im Uebrigen alle charakteristischen Eigenschaften der Isonitrokörper. Erwähnt mag werden, dass er gegen Alkali ziemlich empfindlich ist und leicht dadurch in complicirtere Verbindungen übergeführt wird. Das als Vertreter der in der Seitenkette substituirten Phenylnitromethane neu dargestellte Phenylmonobromnitromethan, $C_6H_5 . CHBr . NO_2$, schliesst sich den bromirten Nitroparaffinen an, indem es einen nicht fassbaren Isonitrokörper und leicht zersetzliche Salze liefert.

Isonitroketone.

Die bisher noch unbekannten Körper Nitroacetophenon, $C_6H_5 . CO . CH_2 . NO_2$, und Nitroaceton, $CH_3 . CO . CH_2 . NO_2$, sind in der vorhergehenden Arbeit des Hrn. Lucas beschrieben. Seine aus rein chemischen Gründen abgeleitete Ansicht, dass dieselben, in dissociirenden Lösungsmitteln wenigstens, thatsächlich als Isonitrokörper ionisirt seien, wurde durch uns physicochemisch bestätigt. Diese Nitroketone sind ausgesprochene Säuren mit ziemlich grosser Affinitätsconstante, also thatsächlich in wässriger Lösung vielmehr Isonitroaceton.

---

[1]) Diese Berichte 29, 2251.

$CH_3.CO.CH:NO.OH$ und Isonitroacetophenon, $C_6H_5.CO.CH:NO.OH$. In bester Uebereinstimmung mit dieser Thatsache stehen die Untersuchungen Holleman's[1]), der gleichfalls in der Nitrobarbitursäure und Dimethylnitrobarbitursäure stabile Isonitrokörper kennen lehrte. α-Nitroketone sind demnach wenigstens in wässriger Lösung nur als Isonitroketone vorhanden. Dass sie in wasserfreien Lösungsmitteln und in freiem Zustand dennoch echte Nitrokörper sein dürften, wird durch ihre Indifferenz gegen Phosphorpentachlorid mindestens wahrscheinlich.

Dinitroparaffine.

Dinitromethan und Dinitroäthan verhalten sich bei Ausschluss von Wasser physikalisch und chemisch, z. B. durch ihre Indifferenz gegen Phosphorpentachlorid, gleichartig, sind also wohl beide an sich echte Nitrokörper. Auch die Salze beider verhalten sich gleichartig; sie sind in wässriger Lösung nicht hydrolysirt, leiten sich also von ziemlich stark sauren Isodinitrokörpern ab. Dagegen verhalten sich die wässrigen Lösungen von Dinitromethan und Dinitroäthan wesentlich verschieden: Dinitromethan ist in wässriger Lösung eine ausgesprochene Säure, also als Isodinitromethan ionisirt; Dinitroäthan bleibt auch in wässriger Lösung ein Nichtleiter, also der echte Nitrokörper; das aus seinen Salzen, z. B. dem Isodinitroäthankalium, durch Säuren in Freiheit gesetzte Isodinitroäthan lässt sich nur vorübergehend nachweisen, isomerisirt sich also auch in wässriger Lösung sehr rasch zum echten Dinitrokörper. Man kann also sagen: Dinitromethan und Dinitroäthan unterscheiden sich dadurch, dass ersteres durch Berührung mit Wasser sich isomerisirt und ionisirt, während letzteres unverändert bleibt. Es bestehen also folgende Verhältnisse:

$CH_2 < {NO_2 \atop NO_2}$ Echtes Dinitromethan bei Ausschluss von Wasser	$CH < {NO_2 \atop NO.OH}$ Freies Isodinitromethan in wässriger Lösung	$CH < {NO_2 \atop NO.OMe}$ Isodinitromethansalze
$CH_3.CH < {NO_2 \atop NO_2}$ Echtes Dinitroäthan allein beständig	$[CH_3.C < {NO_2 \atop NO.OH}]$ Isodinitroäthan unbekannt.	$CH_3.C < {NO_2 \atop NO.OMe}$ Isodinitroäthansalze

Fraglich erscheint allerdings noch der Zustand desjenigen Antheils vom Dinitromethan, der in wässriger Lösung nicht dissociirt ist, da er entweder gleich seinen Ionen als Isonitrokörper oder gleich der wasserfreien Substanz wenigstens theilweise als echter Nitrokörper existiren könnte. Doch wird die letztere Auffassung dadurch wahrscheinlicher, weil wir für wässriges Dinitromethan einen abnormen

[1]) Rec. d. trav. chim. 16, 162.

Temperaturcoëfficienten und eine mit der Temperatur abnorm — von 0° bis 25° um ca. 100 pCt. — wachsende Affinitätsconstante gefunden haben. Danach scheint also, wie bei der Violursäure und den Oximidoketonen, in wässriger Lösung Structurverschiedenheit des dissociirten und des nicht dissociirten Antheils vorhanden zu sein. Der undissociirte Antheil des wässrigen Dinitromethans wird also wohl wenigstens zum Theil als echtes Dinitromethan existiren und nur unter gleichzeitiger Isomerisation in Isodinitromethan-Ionen umgewandelt werden.

Beim Uebergang von Dinitromethan in Dinitroäthan wird also die Existenzfähigkeit des Isodinitrokörpers in freiem Zustand vollkommen vernichtet[1]). Es ist dies um so auffallender, als etwas Analoges bei den Mononitroparaffinen nicht auftritt; dergleichen grosse Unterschiede zwischen Nitromethan und Nitroäthan bestehen nicht, da beide Mononitrokörper Nichtelektrolyte sind.

Allgemeine Beziehungen zwischen Nitro- und Isonitro-Körpern.

Aus unseren jetzigen und den früheren Beobachtungen über Nitro- und Isonitro-Körper lassen sich einige allgemeine Beziehungen ableiten, die zunächst allerdings nur für die Mononitrokörper gelten. Die beiden, soeben besprochenen Dinitroparaffine müssen, als unter einander und von den Mononitrokörpern sehr verschieden, ausser Betracht bleiben.

a) Stabilitätsverhältnisse der Isonitrokörper.

Es existirt eine Stabilitätsreihe für die freien Isonitrokörper, R.CH:NO.OH, die mit den unbeständigen Isonitroparaffinen beginnt und über das mässig stabile Phenylisonitromethan zu den α-Nitroketonen und Nitrobarbitursäuren führt, welch' letztere vorwiegend als Isonitrokörper bekannt sind. Ist $R = CH_3$ oder allgemein C_nH_{2n+1}, so ist der freie Isonitrokörper nicht isolirbar, seine Stabilität ist auch in wässriger Lösung sehr gering, seine Isomerisationsgeschwindigkeit zur normalen Form also sehr gross. Ist $R = C_6H_5$ oder allgemein ein Benzolrest, so sind die Isonitrokörper in fester Form isolirbar,

[1]) Der der Isomerisation und damit der Ionisation hinderliche Einfluss der Methylgruppe, der ja auch, in viel geringerem Maasse anderwärts, so z. B. beim Uebergang von Ameisensäure zu Essigsäure, in einer Verminderung der Dissociationsconstante zu Tage tritt, und welcher hier aus saurem Isodinitromethan indifferentes Dinitroäthan erzeugt, ist jedenfalls unter die als dynamische Hemmung der Alkoholradicale bezeichneten — freilich damit noch nicht genügend erklärten — Erscheinungen zu rubriciren, wie sie bei den Oximen, den Diorthoalkyl-Benzoësäuren und den alkylirten Bernsteinsäuren beobachtet worden sind.

bleiben aber immer noch sehr labil. Einführung von Brom oder Nitro in die *p*-Stellung vermehrt die Stabilität und Haltbarkeit der Isoform. Und schliesslich werden durch den Eintritt eines Carbonyls in den Körpern vom Typus $R.CO.CH_2.NO_2$ umgekehrt die Isonitrotypen begünstigter; es hat also allmählich eine vollkommene Umkehrung der Verhältnisse stattgefunden und zwar entsprechend dem Satze: In Molekülen von der Form $R.CH_2.NO_2$ vergrössert zunehmende Negativität der Gruppe R die Stabilität der Isonitrokörper, und natürlich auch umgekehrt zunehmende Positivität die Stabilität der echten Nitrokörper.

Wenn diesem Satze die geringere Beständigkeit und die Zersetzlichkeit der bromirten Isonitromethane, $Br.CH:NO.OH$ und $C_6H_5.CBr:NO.OH$, zu widersprechen scheint, so muss dabei bedacht werden, dass durch die Einführung des Broms an den Methankohlenstoff die ursprünglichen, primären Nitrokörper in secundäre übergegangen sind, und dass über Stabilitätsverhältnisse bei den secundären Mononitrokörpern, z. B. beim secundären Nitropropan, noch nichts bekannt ist.

b) Eigenschaften der Isonitrokörper.

1. Löslichkeit. Alle Isonitrokörper sind in Wasser erheblich löslicher, als die echten Nitrokörper, was damit übereinstimmt, dass sie hydroxylhaltige Verbindungen sind. Die wässrigen Lösungen labiler Isonitrokörper trüben sich in dem Maasse, als sich diese zu echten Nitrokörpern isomerisiren.

2. Hinsichtlich der Stärke der Isonitrosäuren bestehen recht bemerkenswerthe Unterschiede, die mit ihrer Beständigkeit zusammenzuhängen scheinen. Die Isonitroparaffine, deren Stärke bezw. Dissociationsconstante wegen ihrer grossen Labilität nicht bestimmt werden konnte, müssen sehr schwache Säuren sein, da ihre Salze alkalisch reagiren, also hydrolytisch gespalten sind. Dagegen sind nach früheren[1]) Messungen die Phenylisonitromethane Säuren von der ungefähren Stärke der Essigsäure, ihre Salze dementsprechend von neutraler Reaction; Isonitroacetophenon ist, wie wir gefunden haben, an Stärke etwa der Benzoësäure gleich und Dinitromethan sogar nur wenig schwächer als Ameisensäure.

Die Isonitrokörper ordnen sich also hinsichtlich ihrer Stärke in derselben Reihenfolge, wie hinsichtlich ihrer Stabilität; die labilsten Isonitrokörper sind zugleich die schwächsten, die stabilsten die stärksten Säuren.

3. Zersetzungen der Isonitrokörper. In Form ihrer Salze sind bekanntlich die Isonitrokörper am beständigsten; jedoch auch von diesen spalten sich einige in wässriger Lösung mehr oder minder

[1]) Hantzsch und Davidson, diese Berichte 29, 2260.

leicht besonders bei Gegenwart überschüssigen Alkalis, hauptsächlich in zwei Richtungen, was für das besonders unbeständige Isonitromethan formulirt werden möge.

$$2\,CH_2:NO.OH \rightarrow 2\,H.COH + H_2N_2O_2\ (= N_2O + H_2O)$$

$$CH_2:NO.OH \rightarrow H.C\begin{smallmatrix}OH\\N.OH\end{smallmatrix} + H_2O \rightarrow NH_2.OH + H.COOH.$$

Beim Isonitromethan speciell könnte man zur Erklärung der Bildung von Ameisensäure statt intermediärer Bildung von Formhydroxamsäure auch eine primäre Bildung von Knallsäure und deren Zerfall in Ameisensäure und Hydroxylamin annehmen, da ja, wie Nef[1]) gezeigt hat, durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Isonitromethannatrium Knallquecksilber entsteht. In secundärer Reaction wird die untersalpetrige Säure zu salpetriger Säure oxydirt, Hydroxylamin und Formaldehyd treten zu Formoxim zusammen, aus dem durch Wasserabspaltung Blausäure entsteht. Salpetrige Säure, Hydroxylamin, Formaldehyd bezw. Formoxim, Ameisensäure und Blausäure konnten wenigstens als Zersetzungsproducte des Isonitromethanbaryums nachgewiesen werden.

Von den anderen Isonitromethansalzen ist das Natriumsalz des *p*-Nitrophenylnitromethans durch seine Empfindlichkeit gegen überschüssige Alkalien bemerkenswerth; es liefert hierbei neben Natriumnitrit ein noch unaufgeklärtes gelbes Condensationsproduct. Isonitroacetophenonnatrium wird in wässriger Lösung unter Bildung von benzoösaurem Salz zersetzt. Die überhaupt nicht sehr beständigen Monobromisonitrokörper zerfallen in Form ihrer Salze schon bei Abwesenheit überschüssigen Alkalis leicht unter Abspaltung von Bromnatrium.

Während sich die freien Isonitrokörper, aus ihren Salzen durch ein Aequivalent Säure in Freiheit gesetzt, meist glatt zurückisomerisiren, werden sie in saurer Lösung, d. i. beim Uebersäuern ihrer Alkalisalze, mehr oder minder leicht und weitgehend zersetzt. Dabei tritt als Spaltstück regelmässig salpetrige Säure, primär vielleicht untersalpetrige Säure bezw. Stickoxydul, selten Hydroxylamin auf, während andererseits entweder Aldehyd, wie beim Phenylisonitromethan, oder die entsprechende Säure, wie beim *p*-Nitrophenylisonitromethan, mitunter wohl auch beide gebildet werden. Die erstere Richtung scheint nach Nef's[2]) Versuchen, der jeweils grosse Mengen von Aldehyd und Stickoxydul erhielt, bei Anwendung eines Ueberschusses concentrirter Mineralsäuren zu überwiegen. Bei Anwendung verdünnter Säuren hätte man dann eine Oxydation von untersalpetriger Säure zu salpetriger Säure anzunehmen, wie sie von Hantzsch und Kaufmann[3]) thatsächlich unter denselben Bedingungen beobachtet ist. Zu

[1]) Ann. d. Chem. 280, 276.
[2]) Ann. d. Chem. 280, 276.
[3]) Ann. d. Chem. 292, 331.

dieser Gruppe von Spaltungen gehört auch die schon von V. Meyer[1]) entdeckte Thatsache, dass aus Natrium-Nitroäthan und Nitromethan, also aus Isonitrosalzen, durch Einwirkung verdünnter Säuren auf deren stark alkalische Lösungen geringe Mengen von Nitrolsäuren gebildet werden, da deren Entstehung nur durch partielle Abspaltung von salpetriger Säure und Einwirkung derselben auf noch unzersetzten Isonitrokörper erklärt werden kann. Besonders leicht spaltet sich salpetrige Säure aus den bromirten Isonitroparaffinen ab, welch' letztere im Gegensatz zu den schon ziemlich unbeständigen Isonitroparaffinen nicht einmal den Zusatz einer äquivalenten Menge verdünnter Säure zu ihren Salzlösungen ertragen können, ohne der Zersetzung anheimzufallen.

Die Versuche, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isonitrokörper Chloride R.CH:NOCl zu erhalten, führten zu sehr zersetzlichen, nicht analysirbaren Oelen; ebenso ergab Phenylisocyanat in allen Fällen neben Diphenylharnstoff nur zähe, rothe Oele, die jeder Reinigung spotteten, aus denen aber durch Schütteln mit wässrigen Alkalien der echte Nitrokörper wiedergewonnen wurde. Erwähnt sei nur noch, dass beide Reagentien vorübergehend eine intensiv blaue Färbung hervorbringen, die aber ebenfalls einem überaus unbeständigen Körper zukommen muss. Die letzterwähnten Reactionen, bei denen sich die echten Nitrokörper indifferent verhalten, bestätigen somit nur die bereits nachgewiesene Hydroxylformel der Isonitrokörper, gestatten aber keine Entscheidung zwischen den beiden Structurformeln von Hantzsch (I) und von Nef (II):

$$\text{I. } R.CH\!\!\begin{smallmatrix}-N.OH\\ \diagdown O\diagup\end{smallmatrix} \quad \text{und} \quad \text{II. } R.C:N\!\!\begin{smallmatrix}=O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$$

Wenn laut einem Referat[2]) einer Arbeit Konowalow's über verschiedene andere, nach Hantzsch' Methode isolirte Isonitrokörper der Benzolreihe »sich die von Hantzsch in den Isonitrokörpern vorausgesetzte Hydroxylgruppe nicht nachweisen liess«, so ist dieser Satz wohl so zu verstehen, dass trotz der Reaction auf Hydroxylgruppen hierbei keine analysirbaren Derivate erhalten werden konnten.

Experimentelles.

Versuche über Isonitroparaffine.

Nitro- und Isonitro-Methan. Aechtes Nitromethan giebt bekanntlich keine Eisenchloridreaction, wohl aber erzeugt das Natriumsalz in wässriger Lösung eine sehr haltbare rothe Färbung.

Letztere zeigt sich auch, allerdings nur ephemer, bei der unter Kühlung angesäuerten Salzlösung und erweist damit die vorübergehende Anwesenheit freien Isonitromethans.

---

[1]) Ann. d. Chem. 175, 88. [2]) Chemikerzeitung 1898, 1013.

Leitfähigkeitsversuche. Echtes Nitromethan reagirt gar nicht sauer, ist also keine wirkliche Säure; es ist auch als ein Nichtleiter anzusehen; denn bei v_{16} ergab sich $u = 0.1$, also ein so geringer Werth, dass er nur durch Spuren von Verunreinigungen bedingt sein kann. Die Bildung von Isonitromethansalzen aus Nitromethan verläuft, wie folgende Messungen zeigen, nach Art der »langsamen« Neutralisationsphänomene. Ein bei 0° bereitetes Gemisch von ($^1/_{16}CH_3.NO_2 + {}^1/_{16}baOH$) ergab den constanten Endwerth der Leitfähigkeit $CH:NO.Oba + H_2O$ erst nach einiger Zeit; immerhin aber erfolgt der Uebergang selbst bei 0° ziemlich rasch, da er schon nach 15 Minuten vollendet ist.

t in Minuten	1	2	3	4	6	8	15	20
a in mm	527	512	502	496	489	487	485	485
Mol. Leitf.	54.1	50.9	48.9	47.8	46.5	46.1	45.7	45.7

Die Rückisomeration des Nitromethans aus dem Isonitromethansalz, $CH_2.NO.OH \rightarrow CH_3.NO_2$, verläuft nach dem folgenden Versuch mit

$$(^1/_{32}\,CH_2:NO.Oba + {}^1/_{16}HCl)$$

ebenfalls sehr rasch auch schon bei 0°, ist aber doch noch deutlich wahrnehmbar, entsprechend der vorübergehend nachweisbaren Eisenchloridreaction.

t in Minuten	1	2	3	4	5	10	15	20
a in mm	476	465	461	458	458	457	455	455
Molek. Leitf.	66.2	63.3	62.3	61.5	61.5	61.3	60.8	60.8

Der Endwerth entspricht der Leitfähigkeit der reinen $BaCl_2$-Lösung; da letztere bei 0° nicht bestimmt ist, wurde die Flüssigkeit bei 25° nochmals gemessen; sie ergab alsdann

Gef. $\mu = 111.6$. Ber. f. $BaCl_2$ bei v_{48}: $\mu = 111.8$.

Die vollständig isomerisirte Flüssigkeit gab keine Reaction auf Isonitromethan mit Eisenchlorid, ebenso keine auf salpetrige Säure und Nitrolsäure; *sie enthielt also nur Nitromethan und Chlorbaryum.*

Isonitromethan ist nach diesen Versuchen eine schwache Säure, die sich selbst bei 0° in wässriger Lösung rasch und bei genügender Verdünnung glatt in indifferentes Nitromethan zurückverwandelt.

Die Verfolgung der Isomerisation durch Titration ist ebenfalls möglich. Reine, wässrige Nitromethanlösung ergiebt mit der berechneten Menge Barytwasser (sogar auch mit weniger), selbst wenn die Leitfähigkeit constant geworden, also vollkommene Isomerisation eingetreten ist, stets eine intensive Phenolphtaleïnreaction.

Isonitromethansalze sind also in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten. Titrirt man diese alkalische Salzlösung mit Salzsäure zurück, so färbt sich das als Indicator zugesetzte Methylorange beim Zufliessen der Säure anfangs deutlich roth, wird aber rasch wieder gelb. Diese Erscheinung wiederholt sich bei erneutem Säurezusatz

stets wieder in derselben Weise, nur mit dem Unterschiede, dass der Umschlag mit zunehmender Verdünnung des Isonitrosalzes immer langsamer auftritt. Bleibende Röthung war stets erst nach Zusatz der berechneten Menge Salzsäure vorhanden. Dieses »langsame Neutralisationsphänomen« ist also dadurch zu erklären, dass anfangs saures Isonitromethan entsteht, das sich aber, und zwar mit zunehmender Verdünnung immer langsamer, in neutrales Nitromethan verwandelt. Von einer Zersetzung ist auch bei dieser Art des Arbeitens nichts zu bemerken; vielmehr wird der echte Nitrokörper offenbar quantitativ aus dem Salz zurückisomerisirt. Dasselbe Resultat ergab sich bei plötzlichem Vermischen von $^1/_{10}$ norm. $CH_2:NO.Oba$ mit $^1/_{10}$ norm. Salzsäure; die Lösung, welche anfänglich freies Isonitromethan (neben Chlorbaryum) enthielt, reagirte sehr schwach sauer und auch nur sehr ephemer mit Eisenchlorid; sie wurde sehr rasch und glatt neutral, ohne dass sich, als Anzeichen einer Zersetzung, salpetrige Säure nachweisen liess.

Der allmähliche Zerfall einer wässrigen Lösung der Isonitromethansalze bei längerem Stehen giebt sich durch zunehmende Bräunung und Abscheidung schwärzlicher Flocken kund, während alsdann die Menge der zur Neutralisation nöthigen Salzsäure schliesslich bis unter die Hälfte der ursprünglichen herabsinkt. Solche, partiell zersetzte, wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nach dem Neutralisiren mit Salzsäure tiefschwarz (Formhydroxamsäure kirschroth); im Wasserdampfdestillat der angesäuerten Lösung waren geringe Mengen Blausäure nachzuweisen, ausserdem eine stark reducirend wirkende Substanz, wohl Formaldehyd bezw. Ameisensäure, jedoch nur Spuren von salpetriger Säure; im Rückstand befand sich Hydroxylaminsalz.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Isonitromethannatrium vorsichtig Säure hinzu, so tritt im Momente des Neutralwerdens eine intensive Rothfärbung auf, die durch überschüssige Säure verschwindet, jedoch beim Zusatz von Natronlauge wieder zum Vorschein kommt; dieselbe ist auf die Bildung von Methylnitrolsäure zurückzuführen.

Monobromnitromethan, nach Scholl's[1]) Vorschrift als gelbliches Oel vom constanten Sdp. 145°—146° erhalten, reagirt mit Eisenchlorid nicht und ist ebenfalls an sich völlig indifferent. Es ergab bei v_{39}: $\mu = 0.1$, ist also ein ebenso schlechter Leiter wie Nitromethan selbst. Das durch Natriumäthylat gefällte gelbliche Natrium-Salz zeigt dagegen nicht nur an sich intensive, sondern auch nach dem vorsichtigen Ansäuern vorübergehende Eisenchloridreaction. Doch

[1]) Diese Berichte 29, 1822. In dieser Vorschrift sei übrigens ein Druckfehler berichtigt; es muss S. 1825 statt 20 g Monobromnitromethan heissen 10 g Monobromnitromethan.

ist das freie Bromisonitromethan viel unbeständiger, als Isonitromethan. Es isomerisirt sich anscheinend mindestens ebenso rasch, aber niemals glatt, vielmehr zersetzt es sich dabei stets noch in andere Producte, von denen Bromwasserstoff und salpetrige Säure erwähnt seien. Die Resultate der Titrationen und Leitfähigkeitsbestimmungen seien deshalb nicht angeführt. Ebenso genüge für das Dibromnitromethan die Notiz, dass es sich, mit Ausnahme seiner noch unbeständigeren Salze, betreffs Isomerisation nicht wesentlich vom Monobromkörper unterscheidet. Die Intensität der Eisenchloridreaction ist beim Monobrom- und vor Allem beim Dibrom-Nitromethannatrium schwächer, als beim nichtbromirten Salz.

Nitro- und Isonitroäthan. Nitroäthannatrium giebt eine vor allen übrigen Isonitrosalzen durch Intensität und Beständigkeit ausgezeichnete, tief blutrothe Eisenchloridreaction, die sogar in der mit 1 Mol. Salzsäure versetzten Natriumsalzlösung einige Zeit (etwa $^1/_2$ Stunde lang), allerdings in abnehmender Stärke, bestehen bleibt. Trotz dieser relativ grossen Beständigkeit des freien Isonitroäthans in wässriger Lösung liess es sich durch zahlreiche, hier nicht wiedergegebene, recht vorsichtig angestellte Versuche aus dieser Lösung nicht isoliren, ohne sich zu echtem Nitroäthan zu isomerisiren. Erwähnt sei nur, dass das Natriumsalz beim Behandeln mit Salzsäuregas in ätherischer Suspension unter intensiver, aber rasch verschwindender Blaufärbung gleichzeitig auch Aethylnitrolsäure ergab.

Isonitroäthannatrium oder eine aus äquivalenten Mengen von echtem Nitroäthan und Baryt erhaltene Lösung des Baryumsalzes wird zwar nicht wie Isonitromethansalze unter Bräunung zersetzt, reagirt aber gleichfalls alkalisch. Versetzt man die Lösung allmählich mit Salzsäure, so reagirt sie anfangs sauer, dann aber jeweils nach einigen Minuten wieder neutral, und so fort, bis die saure Reaction gegen Methylorange gerade nach Zufügung der berechneten Menge Säure dauernd erhalten blieb, womit auch die anfangs vorhandene Eisenchlorid-Reaction verschwunden war. Fügt man jedoch die berechnete Menge Salzsäure auf einmal hinzu, so wird durch die momentan grössere Concentration der Wasserstoffionen etwas Isonitroäthan in saure Zersetzungsproducte gespalten. Denn solche Flüssigkeiten enthielten etwas salpetrige Säure, wurden überhaupt nicht neutral, sondern bedurften zur Neutralisation stets noch einer geringen Menge Alkali mehr, wonach rund 5 pCt. salpetrige Säure gebildet, also nur etwa 95 pCt. Isonitrokörper zurückisomerisirt waren.

Diese Spaltung in Aldehyd und salpetrige Säure, oder eigentlich untersalpetrige Säure, nimmt bei Ueberschuss von Salzsäure sehr stark zu. So erklärt sich auch die bekannte Controverse zwischen Nef[1]) und V. Meyer[2]) durch Verschiedenheit der Versuchsbedingungen;

[1]) Ann. d. Chem. 280. 263. [2]) Diese Berichte 28, 202.

denn bei möglichster Abwesenheit freier Säure wird aus dem Natriumsalz das Nitroäthan glatt zurückisomerisirt, also wiedergewonnen (V. Meyer), und zwar nicht nur nach seiner Angabe zu rund 50 pCt., sondern nach unseren Versuchen sogar zu 100 pCt. Umgekehrt zerfällt bei Anwesenheit von viel Mineralsäure das Isonitroäthan grösstentheils in Acetaldehyd und Stickoxydul, ehe es sich zurückisomerisiren kann (Nef).

Ueber die Geschwindigkeit der Isomerisation von Nitromethan durch Alkalien zu Isonitromethansalz geben die folgenden Leitfähigkeitsbestimmungen ein deutliches Bild, wobei die Anfangswerthe von a natürlich nur das anfangs äusserst rasche, aber doch noch deutlich wahrnehmbare Verschwinden der Hydroxyl-Ionen bei dieser »abnormen« Neutralisation charakterisiren sollen, ohne bei der raschen Veränderlichkeit des Systems genau sein zu können.

$C_2H_5NO_2 + NaOH \longrightarrow C_2H_4NOONa + H_2O$ bei 0° und v_{32}.

t in Minuten	a in mm bei 40 Ohm	Molek. Leitf.
1	542—511	81.9—72.3
2	500—477	69.2—63.1
3	471—458	61.6—58.5
4	453—442	57.3—54.8
5	429	52.1
6	420	50.1
8	409	47.9
10	402	46.5
20	382	42.8
30	379	42.2
40	376	41.7
50	375	41.5

Aehnlich verlief auch ein Controllversuch mit Baryt bei gleicher Temperatur und Verdünnung. Wie begreiflich, wird das Nitroäthan anfangs entsprechend der grösseren Concentration der Hydroxyl-Ionen rapid isomerisirt, während bei fortschreitender Abnahme der freien Basenmenge die Umlagerung langsamer fortschreitet und erst nach ca. 45 Minuten vollständig wird.

Der analoge Versuch bei 25° verlief ähnlich, aber sehr viel rascher, denn hier waren schon nach 3 Minuten die Werthe constant, die Umlagerung also total, ein Zeichen der ausserordentlichen Beschleunigung intramolekularer Umlagerung bei steigender Temperatur.

Die Rückisomerisation $R.CH:NO.OH \longrightarrow R.CH_2.NO_2$, die beim System $CH_3.CH:NO.ONa + HCl = CH_3.CH:NO.OH + NaCl$ verfolgt wurde, verläuft weit langsamer. Bei 0° und v_{48} geht sie zufolge der hier nicht wiedergegebenen Messungen äusserst langsam vor sich. Genau wurde der Vorgang in einem System $CH_3.CH:NO.Oba + HCl$ verfolgt, wobei allerdings überschüssiges echtes

Nitromethan anwesend war, das jedoch als indifferenter Körper auf die Umlagerungsgeschwindigkeit kaum einen merklichen Einfluss ausüben konnte. Hierbei ergab sich bei v_{72} und 0°

Zeit in Minuten	μ	Zeit in Stunden	μ
1	72.1	1	67.1
2	71.5	3½	65.5
5	70.1	5½	64.2
15	69.0	48	60.2
30	68.4	—	const.

Die Lösung war alsdann neutral, ohne Eisenchlorid-Reaction, enthielt keine salpetrige Säure, auch keine Nitrolsäure und besass bei 25° die Leitfähigkeit $\mu = 113.9$, die genau mit der durch Interpolation für $BaCl_2$ bei v_{72} berechneten $\mu = 113.5$ übereinstimmt.

Gegenüber dieser äusserst langsamen Rückbildung des Nitroäthans aus Isonitroäthan bei 0° und v_{72} zeigt der folgende Versuch bei 25° wiederum die ausserordentliche Beschleunigung der Geschwindigkeit durch Temperaturerhöhung

t in Minuten	a in mm bei 40 Ohm	Molek. Leitf.
1	570—563	136.7—133.7
2	552—547	127.9—125.3
4	545	124.3
6	542	122.9
8	539	121.4
10	537	120.4
15	526	115.2
25	522 const.	113.3

Die Versuche zeigen also: Nitroäthan wird durch Alkali sehr rasch in das Isosalz, das freie Isonitroäthan dagegen erheblich langsamer in das echte Nitroäthan verwandelt. Die Geschwindigkeit der Umlagerung wächst ausserordentlich stark mit der Temperatur. Ueber die Stärke des Isonitroäthans giebt der Anfangswerth des Systems ($CH_3 . CH : NOOba + HCl$) bei 0° einen Anhaltspunkt. Derselbe beträgt bei v_{48} und 0°: $\mu = 70.8$ und kann, da er sich innerhalb einiger Minuten kaum merklich verringerte, als die Leitfähigkeit von ($BaCl_2 + CH_3 . CH : NO . OH$) angesehen werden. Durch Subtraction des Endwerthes $\mu BaCl_2 = 61.4$, der nach vollständiger Isomerisation des Isonitrokörpers erreicht wurde, ergiebt sich für die Leitfähigkeit des Isonitroäthans bei 0° und v_{48}: $\mu = 70.8 - 61.4 = 9.4$. Ebenso ergiebt sich aus dem oben angeführten Versuch ($CH_3 . CH : NO . Oba + HCl +$ überschüssiges Nitroäthan) als Differenz zwischen Anfangs- und End-Werth für Isonitroäthan 0° und v_{72} $\mu = 10.1$.

Obgleich nun hieraus bei der Unkenntniss von μ_x für das Anion ($CH_3 . CH : NO . O$), das sich aus dem hydrolytisch gespaltenen Natriumsalz nicht erschliessen lässt, eine Dissociationsconstante nicht be-

stimmt werden kann, so dürfte dennoch Isonitroäthan an Stärke nicht sehr hinter der Essigsäure zurückstehen. Auffallend ist freilich, dass die Isonitroäthansalze weit mehr hydrolysirt sind, als die Acetate; dies ergiebt sich nicht nur qualitativ daraus, dass die Salzlösungen noch bei Ueberschuss des Nitrokörpers stets alkalisch reagiren, sondern auch quantitativ daraus, dass die Leitfähigkeit von Isonitromethanbaryum durch überschüssiges Nitroäthan noch erheblich zurückging. Es ergab sich bei v_{56}: Mischung von (1 Aequivalent Baryt + $2^1/_9$ Aequivalent Nitroäthan) $\mu = 36.4$, während die Mischung (1 Aequivalent Baryt + 1 Aequivalent Nitroäthan) bei v_{39} $\mu = 41.5$ betrug, also selbst bei geringerer Verdünnung etwas grösser war. Diese noch genauer zu studirenden Verhältnisse hängen wohl mit dem Bestreben des Isonitroäthans, sich in echtes Nitroäthan zu verwandeln, zusammen.

Versuche mit Nitropentan wurden mit einem Kahlbaum'schen Präparate angestellt. Zunächst ist zu erwähnen, dass unsere an diesem Präparat gemachten Beobachtungen nicht mit der Angabe V. Meyer's[1]), das Nitropentan sei tertiärer Natur und bilde keine Salze, übereinstimmen. Aus der alkoholischen Lösung des Nitrokörpers lässt sich das Natriumsalz durch Natriumäthylat allerdings nicht fällen, aber nur wegen seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol; man erhält es aber leicht und in guter Ausbeute durch Zusatz von absolutem Aether als eine gelatinöse weisse Masse.

Dieses stark alkalisch reagirende Isonitropentanatrium giebt sehr intensive rothe Eisenchlorid-Reaction, die auch in seiner vorher angesäuerten Lösung erscheint; doch deutet das rasche Verschwinden im letzteren Falle auf eine rasche Isomerisation des Isonitropentans zu echtem Nitropentan. Weil nun ausserdem Nitropentan in Wasser fast unlöslich ist, und weil das Natriumsalz nicht gewichtsconstant zu erhalten war, wurden die Versuche in der Pentanreihe abgebrochen.

Die Versuche mit Phenylisonitromethan beschränken sich in Ergänzung der früheren auf Folgendes: Aus dem Isonitrokörper wird durch Ammoniak in wasserfreien Lösungsmitteln augenblicklich das Ammoniumsalz als weisse Masse vom Schmelpunkt 89—90° gefällt, im charakteristischen Unterschied vom echten Nitrokörper, der als indifferente Substanz bei dieser Reaction ebenso versagt, wie die echten Nitroparaffine. Auf das Verhalten des Phenylisonitromethans gegen Phenylisocyanat und Phosphorpentachlorid ist schon oben kurz hingewiesen worden; es charakterisirt sich auch dadurch als hydroxylhaltiger Körper, reagirt z. B. mit beiden Stoffen in indifferenten Lösungsmitteln sehr heftig im Gegensatz zum echten Nitrokörper, liefert aber keine fassbaren Einwirkungsproducte. Bei der

[1]) Ann. d. Chem. 171, 44.

Phenylisocyanat-Reaction, welche nach Hantzsch und Schultze[1]) dem Phenylisonitromethan primär Wasser entzieht, und dadurch das Phenylisocyanat in Diphenylharnstoff überführt, wurden ausser letzterem statt des nach der Gleichung

$$C_6H_5 . CH : NO . OH = H_2O + C_6H_5 . CNO$$

erwarteten Isomeren des Phenylisocyanats trotz vieler Bemühungen nur braune, zähe Massen erhalten, die durch Veränderung (Polymerisation?) dieses primär gebildeten Atomcomplexes $C_6H_5 . CNO$ entstanden sein dürften. Die Phosphorpentachlorid-Reaction lieferte zwar anscheinend ein Chlorid $C_6H_5 . CH : NOCl$, doch war das betreffende Oel äusserst unbeständig und nicht rein zu erhalten.

Wie bei der grossen Beständigkeit des Phenylisonitromethans zu erwarten, wird bei der Titration des Natriumsalzes mit Salzsäure bei Zimmertemperatur der neutrale Punkt, also das System ($C_6H_5.CH_2.NO_2$ + NaCl) nur sehr langsam erreicht. Die Isomerisation erfolgt auch nicht ganz glatt, sondern etwa nur zu 95 pCt. Die fehlenden 5 pCt. sind so gut wie sicher auf primären Zerfall in Benzaldehyd und untersalpetrige Säure zurückzuführen, da auch wir hierbei, wie schon Davidson[2]) bei der Leitfähigkeit fand, salpetrige Säure nachweisen konnten. Diese Zersetzung stellt sich bei höherer Temperatur und Ueberschuss von Säure noch viel umfassender ein.

Das aus dem Phenylnitromethannatrium durch Brom erhaltene ölige, gegen Eisenchlorid indifferente, also echte Phenylbromnitromethan,

$$C_6H_5 . CHBr . NO_2,$$

ergab durch Natriumäthylat ein weisses Isonitrosalz, welches sich durch intensive, tiefschwarze Eisenchloridreaction auszeichnete; allein es zersetzte sich in festem Zustand und in Lösung sehr rasch unter Rothfärbung und Bildung von Bromnatrium. Der durch Salzsäure vorübergehend erzeugte Isonitrokörper, $C_6H_5 . CBr : NO . OH$, war noch unbeständiger.

p-Nitrophenylnitromethan wurde bereits von Holleman[2]) beschrieben, weshalb wir uns hier auf einige Ergänzungen beschränken können. Bei der Darstellung aus Silbernitrit und *p*-Nitrobenzyljodid, zu dessen Gewinnung kurzes Aufsieden der alkoholischen Lösung des Chlorids mit Jodkalium genügt, empfiehlt sich als Lösungsmittel ein Gemisch von Aether und Benzol vom Sdp. ca. 50°, da bei niedrigerer Temperatur die Reaction zu langsam verläuft, bei höherer jedoch leicht Stickstoffoxyde auftreten. Lässt man das Gemisch zunächst 12 Stunden stehen und kocht dann, nach vorherigem Zerreiben des zusammengebackenen Niederschlages noch etwa 2 Stunden am Rückflusskühler so erhält man leicht 75 pCt. Ausbeute, während das Holleman'sche Verfahren in rein ätherischer Lösung über eine Woche beansprucht.

[1]) Diese Berichte 29, 2260. [2]) Rec. d. trav. chim. 15, 365.

Bei der auch von Holleman eingeschlagenen Reindarstellung des Nitrokörpers über das Natriumsalz muss die Ausfällung der alkalischen Lösung durch verdünnte Säure rasch und unter Kühlung erfolgen, widrigenfalls bei längerem Stehen in alkalischer Lösung unter Bildung von Nebenproducten die Ausbeute verringert wird.

$C_7H_6N_2O_4$. Ber. N 15.39. Gef. N 15.32 pCt.

Der so erhaltene Isonitrokörper, p-$NO_2 . C_6H_4 . CH:NO.OH$, ist gelblich-weiss, in Wasser schwer, aber doch leichter löslich, als der echte Nitrokörper, in den er allmählich beim Stehen, rasch beim Erhitzen übergeht; sein Schmelzpunkt ist demgemäss auch der des echten Nitrokörpers (91°). In kleinen Mengen lässt sich der Isonitrokörper leicht darstellen und bewahrt im festen Zustand im Exsiccator tagelang seine Eisenchloridreaction. In Lösungsmitteln ist dagegen die Stabilität recht gering. Unsere Versuche haben auch in diesem Fall die Gültigkeit der schon früher für das Phenylisonitromethan aufgestellten Stabilitätsscala in folgenden Lösungsmitteln:

Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform

bestätigt, deren Minimum beim Wasser, deren Maximum beim Chloroform liegt. Ausser durch seine Eisenchlorid-Reaction ist der Isonitrokörper noch vom echten Nitrokörper durch seine Reactionsfähigkeit mit Phosphorpentachlorid und Phenylisocyanat unterschieden. Mit letzterem Reagens ergaben sich auch hierbei ähnliche Producte wie beim Phenylnitromethan.

Bei der Darstellung des Nitrokörpers wurde als Nebenproduct regelmässig p-Nitrobenzylalkohol vom Schmp. 93° beobachtet; derselbe blieb beim Ausschütteln des Nitrokörpers mit Natronlauge in der ursprünglichen Aether-Benzol-Schicht zurück.

Das Natriumsalz, $NO_2.C_6H_4.CH:NO.ONa$, wird anscheinend momentan beim Eintragen auch des echten Nitrokörpers in überschüssige concentrirte Natronlauge als dichte, intensiv rothe, blättrig-krystallinische Masse erhalten und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Bei raschem Abkühlen einer heissgesättigten Lösung auf − 10° scheidet sich dabei stets ein Theil des Salzes mit tiefgrüner Farbe aus, welche vielleicht auf ein wasserreicheres Hydrat zurückzuführen ist, da es beim Liegen an der Luft wieder in das rothe Salz übergeht. Letzteres verwittert nicht an der Luft, langsam aber im Exsiccator und rasch beim Erhitzen über 100°.

$C_7H_5N_2O_4Na + 2^1/_2 H_2O$. Ber. H_2O 18.07, Na 11.2.
Gef. » 17.38, » 10.9, 11.0.

Das Salz giebt, wie der freie Nitrokörper, intensiv schwarze Eisenchlorid-Reaction und zersetzt sich bei langem Stehen über Schwefelsäure unter Entfärbung.

Ammoniumsalze. Durch Ammoniakgas wird aus der alkoholischen Lösung des Nitrokörpers eine amorphe, dunkle Masse, aus der

ätherischen Lösung werden goldflimmernde Blättchen gefällt. Beide Fällungen lösen sich in Wasser mit rein gelber Farbe, die jedoch durch Erhitzen oder durch Zusatz wässrigen Ammoniaks in Roth übergeht, aber beim Abkühlen wieder gelb wird. Beide Salze geben eine gleiche, tiefschwarze Eisenchlorid-Reaction, haben denselben Schmelzpunkt 140°, verlieren ihr Ammoniak beim Stehen an der Luft, rascher beim Kochen mit Wasser, und gehen hierbei in den echten Nitrokörper über. Doch tritt diese Zersetzung bei dem dunklen Salze rascher ein, als bei dem goldgelben. Die Natur dieser »Modificationen«, die übrigens auch beim Cupri-Salz beobachtet wurden, aufzuklären, bleibt vorbehalten. Gegen überschüssiges Alkali ist *p*-Nitrophenylisonitromethan besonders empfindlich; aus alkalischen Lösungen kann schon nach kurzer Zeit nicht mehr der reine Nitrokörper ausgeschieden werden. Beim Erhitzen des Nitrokörpers mit concentrirten Alkalien, besser beim Zusatz von einigen Tropfen Alkali zu der heissen concentrirten Lösung des Natriumsalzes geht er in eine gelbe, etwas schmierige Masse über, während die Mutterlauge viel Natriumnitrit enthält. Die Fällung ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und lässt sich, am besten durch Umkrystallisiren aus Aceton, nur langsam auf einen nicht constanten Schmelzpunkt von etwa 225° bringen, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Lösung und liefert durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub eine rothe Base mit blauschwarzem Chlorhydrat. Diese Eigenschaften, sowie seine Bildung aus einem Derivat des *p*-Nitrotoluols [1]) lassen ein Stilbenderivat vermuthen.

Durch Phosphorpentachlorid wird der Isonitrokörper zwar lebhaft angegriffen; trotzdem liess sich nach Entfernung der Phosphorverbindungen durch Eiswasser nur rückisomerisirtes Nitrophenylnitromethan nachweisen.

$C_7H_6N_2O_4$. Ber. 15.38. Gef. 15.68 pCt.

Die Leitfähigkeit und Stärke von Isonitroketonen wurde beim Isonitroacetophenon und Isonitroaceton bestimmt, welche Präparate uns von Hrn. Lucas zur Verfügung gestellt wurden.

Isonitroacetophenon, $C_6H_5.CO.CH:NO.OH$.

Die zur Bestimmung des Grenzwerthes und der Affinitätsconstante erforderliche Wanderungsgeschwindigeit des Anions ergiebt sich aus der Leitfähigkeit des neutral reagirenden, also nicht hydrolytisch gespaltenen Natriumsalzes, $C_6H_5.CO.CH:NO.ONa$, bei 25°.

v	128	512
μ	65.0	70.0.

[1]) Noelting und Strecker, diese Berichte 21, 3144.
O. Fischer und Hepp, diese Berichte 26, 2231.

Daraus folgt, gemäss der Bredig'schen Tabelle, für das Natriumsalz $\mu\infty = 74.0$ und hieraus durch Abzug von a für Natrium $= 49.8$, a' für $(C_6H_5.CO.CH:NO.O) = 24.8$, also $\mu\infty$ für $C_6H_5.CO.CH:NO.OH$ rund $= 350$.

Für freies Isonitroacetophenon, von dem wegen seiner Schwerlöslichkeit nur ziemlich verdünnte Lösungen erhalten werden konnten, ergab sich:

v	μ	100 m	100 k	
256	41.1	11.75	0.00611	Mittel:
512	57.4	16.41	0.00629	K = 0.0063
1024	79.2	22.67	0.00649	

Die Zunahme der Constanten ist wohl auf geringe Zersetzung während der Messung zurückzuführen; jedenfalls ist aber Isonitroacetophenon eine ziemlich starke Säure, die sogar noch etwas die Benzoësäure übertrifft. Dementsprechend ergab der Isonitrokörper, im Gegensatz zu den echten Nitrokörpern, zufolge unserer, hier nicht wiedergegebenen Messungen, sowohl mit Natron sofort einen constanten Werth, also im System $(C_6H_5.CO.CH:NO.OH + NaOH)$ augenblickliche Salzbildung zu $C_6H_5.CO.CH:NO.ONa$, als auch umgekehrt im System $(C_6H_5.CO.CH:NO.ONa + HCl)$ augenblicklich einen constant bleibenden Werth, der mit dem für $(NaCl + C_6H_5.CH:NO.OH)$ berechneten fast genau übereinstimmte.

Vom Isonitroaceton, $CH_3.CO.CH:NO.OH$, lag nur das Ammoniumsalz in reinem Zustand vor. Dasselbe war neutral und ohne Nitritreaction, gab aber, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, auch bei 0° keine exacten Leitfähigkeitswerthe, wohl wegen der Zersetzlichkeit des freien Isonitroacetons. Die Leitfähigkeit ging anfangs etwas zurück, blieb aber dann constant und hielt sich dauernd so erheblich über der des Chlorammoniums, dass sich daraus wenigstens mit Sicherheit Isonitroaceton als ein recht guter Elektrolyt erwies. Diese deutlich saure Lösung gab anhaltend intensive Eisenchlorid-Reaction, aber auch Bläuung mit Jodkaliumstärke. Ob letztere dem noch nicht ganz rein dargestellten freien Isonitroaceton oder dessen Zersetzungsproducten zukommt, steht noch dahin.

Dinitroparaffine.

Dinitromethan. Das nach Villiers[1]) aus Monobromdinitromethan dargestellte und durch Umkrystallisiren bis auf den constanten Explosionspunkt 204° gebrachte Iso-Dinitromethankalium reagirt neutral und giebt weder mit Eisenchlorid noch mit Jodkaliumstärke eine Reaction. Gleiches gilt vom freien Dinitromethan, das aus dem

[1]) Bull. soc. chim. 41, 282.

Kaliumsalz durch Ansäuern, Ausäthern und Verdunsten des Aethers im Vacuum als farbloses flüchtiges Oel von stark saurer Reaction gewonnen wurde. Freies Dinitromethan oder die mit überschüssiger Mineralsäure versetzte Lösung seines Kaliumsalzes röthet nicht nur Lakmus, sondern auch Methylorange sehr intensiv; auch bräunt sie eine Lösung von Kaliumjodid + Kaliumjodat, welche qualitativen Reactionen bereits das Vorhandensein einer ausgesprochenen Säure darthun. Zur Bestimmung der Stärke des Isodinitromethans wurde zuerst das Kaliumsalz mit der äquivalenten Menge Salzsäure versetzt und durch Abzug des Werthes für Chlorkalium die molekulare Leitfähigkeit erhalten[1]). Die Versuche wurden zunächst bei 0° angestellt und für die Berechnung die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei dieser Temperatur, nach neueren Messungen im hiesigen Laboratorium zu 213.9 angenommen, woraus sich aus dem Werthe μ_{32} des Kaliumsalzes = 55.5 die Ionenbeweglichkeit a' für CHN_2O_4 zu 23.7 und der Grenzwerth μ_∞ bei 0° zu 237 ergiebt. In der folgenden Tabelle sind von der sofort constant werdenden Leitfähigkeit des Systems, ($CHN_2O_4K + HCl = CHN_2O_4H + KCl$), die Werthe für Chlorkalium bei den betreffenden Verdünnungen bereits in Abzug gebracht.

$CHN_2O_4 . H$ bei 0°; $\mu_\infty = 237$.

v	μ	100 m	100 k	
128	30.4	12.84	0.01474	Mittel: K = 0.0143
256	40.9	17.28	0.01410	
512	55.6	23.49	0.01409	

Zweitens wurde aber auch das nach Duden[2]) erhaltene und durch Umkrystallisiren gereinigte Dinitroäthansilber in $^1/_{32}$-Norm.-Lösung mit $^1/_{32}$-Norm.-Salzsäure versetzt; die so erhaltene $^1/_{64}$-Norm.-Lösung von freiem Dinitromethan zeigte sofort einen constanten Werth, und ergab bei verschiedenen Verdünnungen folgende Zahlen:

v	μ	100 m	100 k	
64	21.2	8.96	0.01378	Mittel: K = 0.0138
128	29.3	12.38	0.01367	
256	41.0	17.32	0.01417	
512	54.5	23.03	0.01346	

[1]) Dass dies ohne erheblichen Fehler zulässig ist, wurde durch besondere, hier nicht angeführte Versuche, z. B. mit Natriumbenzoat und Salzsäure, ausser Zweifel gestellt, da die Summe der Leitfähigkeiten höchstens um 1 pCt. geringer war, als die additiv aus (NaCl + Säure) berechnete.

[2]) Diese Berichte 26, 3307.

Die aus den beiden Versuchsreihen erhaltenen Affinitätsconstanten stimmen auch unter einander, zwar nicht genau, aber doch insoweit genügend überein, um das Isodinitromethan als eine ziemlich kräftige Säure zu erweisen, die etwa 8-mal so stark als Essigsäure ist.

Bei 25° ist ferner zufolge der aus den Messungen am System (Dinitromethankalium + Salzsäure) erhaltenen Leitfähigkeitswerthe die Affinitätsconstante ganz abnorm stark gewachsen; es ergab sich aus μ_{32} für das Dinitromethankalium = 101.6 der Grenzwerth μ_∞ = 369 und hieraus:

CHN_2O_4H bei 25°; $\mu_\infty = 369$.

v	μ	100 m	100 k	
64	46.8	12.67	0.02872	
128	63.0	17.05	0.02738	Mittel:
256	83.6	22.63	0.02584	K = 0.0268
512	110.6	29.93	0.02509	

Obwohl also die Constante bei zunehmender Verdünnung abnahm, steht doch wenigstens fest, dass sie bei 25° rund noch einmal so gross ist als bei 0°. Dementsprechend ist auch der nach Formel $\beta = \frac{\mu_{25} - \mu_0}{\mu_{25} \cdot 25}$ berechnete Temperaturcoëfficient des Isodinitromethans abnorm gross. Er ergiebt sich, unter Weglassung der Einzelrechnungen, im Mittel zu 0.0207, während der der viel stärkeren Salzsäure 0.0144, der der erheblich schwächeren Benzoësäure 0.0157 beträgt. Dass diese Abnormitäten dafür sprechen, dass im undissociirten Antheil wässriger Dinitromethanlösungen auch echter Nitrokörper vorhanden sei, wurde bereits in der vorangehenden Arbeit erwähnt.

Monobromdinitromethan wurde nach Aschan[1]) als Kaliumsalz isolirt und gereinigt. Die Lösung ($^1/_{32}$ $CBrN_2O_4K$ + $^1/_{32}$ HCl = $^1/_{64}$ $CBrN_2O_4H$ + KCl) ergab bei 0° fast augenblicklich μ_{64} = 92.7, woraus sich durch Abzug von μ_{64} KCl = 72.6 für Bromdinitromethan μ_{64} = 20.1 bei 0° ergiebt. Dieser Werth blieb auch nach einstündigem Erwärmen auf 25° unverändert, obgleich alsdann Spuren von salpetriger Säure durch die Jodkaliumstärkereaction nachweisbar waren. Auch diese Substanz ist also in wässriger Lösung dissociirt als Brom-Isodinitromethan und, der Erwartung gemäss, noch stärker als die bromfreie Muttersubstanz, da die fast gleichen Leitfähigkeitswerthe μ_{64} = 21.2 und 20.1 für das Bromisodinitromethan in Folge der geringeren Wanderungsgeschwindigkeit seines Anions einem höheren Dissociationsgrad entsprechen müssen.

Dinitroäthan. Das nach Chancel[1]) aus Methylacetessigester erhaltene Kaliumsalz von constantem Explosionspunkt 155°, das sich

[1]) Diese Berichte 23, 1828.

mit Eisenchlorid gleichfalls nicht färbte, ergab bei 0° und v_{32}: $\mu = 49.7$. Das System ($^1/_{32}CH_3 . C(NO_2) : NO . OK + {}^1/_{32} HCl$) ergab folgende Leitfähigkeit bei 0° und v_{64}

t in Minuten	a in mm	Mol.-Leitf.
1	447	80.8
2	440	78.5
3	436	77.3
4	433	76.3
5	432	76.2
10	428	74.8

Nach einstündigem Erwärmen auf 25° und Wiederabkühlen auf 0° ergab sich bei v_{64}: $\mu = 72.8$, also fast genau der Werth für Chlorkalium $\mu_{64} = 72.6$.

Wie man hieraus sieht, verhält sich Dinitroäthankalium gegen Salzsäure ganz anders als Dinitromethankalium. Das hierdurch primär in Freiheit gesetzte Isodinitroäthan isomerisirt sich mit so grosser Geschwindigkeit zu indifferentem Dinitroäthan, dass dieser Vorgang gerade nur noch in seinen letzten Stadien durch die Messungen wahrzunehmen ist. Weitaus die grösste Menge ist schon vor Ablauf der ersten Minute isomerisirt. Nach Eintritt des chemischen Gleichgewichts ist nur noch Chlorkalium neben nichtleitendem Dinitroäthan vorhanden.

Auch die Titration zeigte dasselbe Bild; durch Zusatz von Salzsäure zur Lösung von Dinitroäthankalium wurde das als Indicator dienende Methylorange anfangs zwar sofort geröthet, aber fast ebenso rasch wieder gelb, was sich so lange wiederholte, bis nach Zufügung der äquivalenten Menge Säure bleibende Röthung auftrat Da diese Farbenumschläge nur von sehr kurzer Dauer waren, und, obwohl gegen Ende der Titration länger bestehen bleibend, doch im höchsten Fall nur dreissig Secunden währten, so muss auch hiernach beim Dinitroäthan die isomere, saure Form ausserordentlich labil sein, ganz entsprechend dem raschen Erreichen eines constanten Endwerthes bei dem bei 0° angestellten Leitfähigkeitsversuch. Eine Spur von Isodinitroäthan wird übrigens doch in wässriger Lösung vorhanden sein; denn dieselbe reagirt auf Lakmus deutlich sauer, ist auch noch schwach gelb gefärbt und wird erst durch einen geringen Ueberschuss von Salzsäure ganz farblos. Dennoch kann es sich hierbei natürlich in Anbetracht der kaum mehr bestimmbaren Leitfähigkeit nur um Spuren von Wasserstoff- und Isodinitro-Ionen handeln, wodurch zugleich illustrirt wird, dass die Lakmusreaction geradezu überempfindlich ist, sodass man durch ihr Vorhandensein leicht die Intensität des sauren Charakters einer Substanz überschätzt, wenn man sich nicht der Leitfähigkeit als Correctur bedient.

83. A. Hantzsch und A. Rinckenberger: Ueber Nitroform.

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

Das von Schischkoff zuerst aus Trinitroacetonitril durch Zersetzung mit Wasser als Ammoniumsalz erhaltene Trinitromethan [1],

$$C(NO_2)_3CN + 2H_2O = C(NO_2)_3 . NH_4 + CO_2,$$

ist von ihm, anscheinend wohl wegen dieser mühsamen Darstellungsmethode, nicht näher untersucht worden, bot aber mit Rücksicht auf die neuerdings entdeckten Isomerien bei Nitrokörpern ein erneutes Interesse dar. Die von diesem Gesichtspunkte aus unternommene Neubearbeitung des Nitroforms wurde wesentlich erleichtert durch eine zufällig aufgefundene neue, sehr einfache Bildungsweise: Tetranitromethan, welches von der chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum dargestellt wird und im Gegensatze zu dem wegen seiner Explosibilität nicht versendbaren Trinitromethan daher bezogen werden kann, liefert durch alkoholisches Kali glatt Nitroformkalium neben Aethylnitrat:

$$C(NO_2)_4 + KOC_2H_5 = C(NO_2)_3K + C_2H_5O . NO_2.$$

Nitroformkalium, Nitroformammonium und alle übrigen Nitroformsalze sind intensiv gelb, etwa von der Farbe der Pikrate, auch mit gelber Farbe in Wasser löslich, von neutraler Reaction und ohne jede Spur von Hydrolyse. Sie sind an sich geruchlos und in festem Zustande wenig haltbar; sie verwandeln sich schliesslich in Nitrate und zwar in einer der Gleichung:

$$2\,CN_3O_6Me = 2\,MeNO_3 + 2\,CO_2 + 2\,NO + N_2$$

genau entsprechenden Menge. Auffallend ist das wasserhaltige Silbersalz durch seine Löslichkeit in Aether.

Das bereits von Schischkoff aus Nitroformammonium durch concentrirte Schwefelsäure erhaltene und als starke Säure erkannte freie Nitroform ist zwar farblos, giebt aber gleich den Salzen intensiv gelbe wässrige Lösungen und verhält sich in diesen zufolge der Leitfähigkeitsbestimmungen als eine der stärksten organischen, einbasischen Säuren. Gleich wie bei der Trichloressigsäure ist auch die Affinitätsconstante des Nitroforms wegen des hohen Dissociationsgrades nicht zu bestimmen. Ebenso ist die grosse Beständigkeit der wässrigen Lösung wegen der Explosibilität des wasserfreien Nitroforms hervorzuheben. Nitroform in wässriger Lösung ist also vielmehr aufzufassen als das direct salzbildende Isonitroform, seine Salze sind Isonitroformsalze gemäss der Formeln:

$$\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}>C{:}NO.OH \text{ und } \begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}>C{:}NO.OMe.$$

[1] Ann. d. Chem. 103, 364.

Die ausserordentliche Steigerung der sauren Natur innerhalb der Isonitromethanreihe durch Vermehrung der Nitrogruppen zeigt der folgende Vergleich: Iso-Mononitromethan ist eine schwache, Iso-Dinitromethan eine mittlere, Iso-Trinitromethan eine sehr starke Säure.

Dass nicht nur die Ionen des Isonitroforms gelb sind, sondern dass auch der Isonitroformtypus an sich durch gelbe Körperfarbe ausgezeichnet ist, ergiebt sich, worauf besonders aufmerksam zu machen ist, aus der gelben Farbe aller festen, wasserfreien Nitroformsalze. Wasserfreies Nitroform ist aber, wie schon Schischkoff fand, in festem Zustande und auch in allen wasserfreien Lösungsmitteln farblos, ebenso wird die gelbe wässrige Lösung durch starken Ueberschuss concentrirter Mineralsäuren schliesslich entfärbt.

Wie in der vorangehenden Arbeit von Hantzsch entwickelt ist, ist danach das wasserfreie, mit Phosphorpentachlorid nicht reagirende Nitroform wahrscheinlich das echte Trinitromethan, das sich aber in Berührung mit Wasser sofort zu den Ionen des Isonitroforms isomerisirt. Entsprechend dieser grossen Tendenz, sich durch Wasser umzulagern, kann es auch nicht überraschen, dass Ammoniak die gleiche Wirkung ausübt: auch wasserfreies Nitroform wird durch trocknes Ammoniak anscheinend sofort als Isonitroformammonium gefällt.

Durch Alkylirung des Silbersalzes (nicht des Kaliumsalzes) entsteht leicht und quantitativ ein Methylnitroform, das aber nicht etwa ein Sauerstoffäther, $(NO_2)_3C.NO.OCH_3$, sondern vielmehr ein Kohlenstoffäther ist; denn es ist erstens identisch mit dem bereits von Franchimont kurz charakterisirten Trinitroäthan[1]), $CH_3.C(NO_2)_3$, und ist auch zweitens leicht in echtes Dinitroäthan, $CH_3.CH(NO_2)_2$, überführbar. Durch wässrige Alkalien wird nämlich das Trinitroäthan langsam unter Abspaltung einer Nitrogruppe als Kaliumnitrat in Dinitroäthankalium übergeführt. Dieser Process ist, wie man sieht, ganz analog dem eingangs erwähnten Uebergang von Tetranitromethan in Trinitromethan:

$$C(NO_2)_4 \rightarrow C(NO_2)_3K + NO_3K$$
$$CH_3.C(NO_2)_3 \rightarrow CH_3.C(NO_2)_2K + NO_3K.$$

Eigenthümlich ist das Verhalten des Trinitroäthans gegen alkoholisches Kali. Aus dem primär entstehenden Gemisch eines gelben und eines rothen Salzes erhält man das Kaliumsalz eines sehr beständigen Dinitroäthanalkoholats, $CH_3.CN_2O_4K + C_2H_6O$, das trotz seiner Aehnlichkeit mit dem Dinitroäthankalium den Alkohol so fest gebunden hält, dass es eine einheitliche Verbindung und nicht ein blosses Additionsproduct darstellt, zumal es direct aus Dinitroäthan oder Dinitroäthansalzen und Alkohol nicht dargestellt werden kann. Auch das dem Kaliumsalze zugehörige, freie Dinitroäthanalkoholat ist vom freien Dinitro-

[1]) Rec. trav. chim. 5, 283.

äthan wesentlich verschieden; dieses ist in wässriger Lösung keine Säure, sondern isomerisirt sich stets zur Pseudosäure, d. i. zum indifferenten, echten Nitrokörper; das Alkoholat dagegen ist in wässriger Lösung als wohlausgesprochene, echte Säure von ziemlich beträchtlicher Stärke nachzuweisen, die auch wieder die ursprünglichen Alkoholat-Salze regenerirt. Die Constitution dieser Alkohol-Additionsproducte kann schwerlich anders als dadurch erklärt werden, dass die Nitrogruppe mit Kaliumäthylat zuerst additionell zusammentritt, ähnlich wie die Carboxylgruppe in gewissen Säureestern, z. B. dem Benzoëester:

$$.N\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + KOC_2H_5 = N\begin{matrix}O\\OK\\OC_2H_5\end{matrix}$$

$$.C\begin{matrix}OC_2H_5\\O\end{matrix} + KOC_2H_5 = C\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Dinitroäthanalkoholat beziehungsweise seine Salze erhalten danach die Constitution

$$\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}CH.N\begin{matrix}O\\OC_2H_5.\\OK(H)\end{matrix}$$

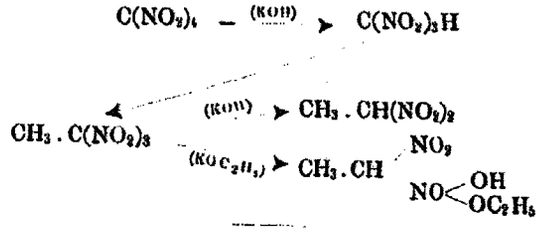
Wie man sieht, liegt in diesem Dinitroäthan-Alkoholat ein Glied einer neuen Classe von Verbindungen vor, von der übrigens bereits auch andere Repräsentanten, wenigstens in Form von Salzen, bekannt sind — so die Additionsproducte von Natriummethylat an aromatische Polynitrokörper, z. B. an Trinitrobenzol[1]), an Pikrinsäureäther[2]) und, wie noch nicht publicirt, an Nitrobenzylnitramin. Daher empfiehlt es sich, dieselben mit einem neuen Namen zu belegen, und zwar von folgendem Gesichtspunkte aus:

Die einfachsten hierhergehörigen, bisher aber noch nicht isolirten Verbindungen würden durch Addition von Wasser an die Nitrokörper entstehen, also analog den Phosphorsäuren $R.PO(OH)_2$ als Nitrosäuren, $R.NO(OH)_2$, zu bezeichnen sein. Die obigen Alkoholate sind danach saure Ester der Nitrosäuren, bezw. Salze dieser Estersäuren. Danach könnte also z. B. Dinitroäthanalkoholat bezeichnet werden als Nitroäthan-Esternitrosäure, die Additionsproducte von Alkali-Alkoholaten an Trinitrobenzol bezw. Pikrinsäureäther (Trinitranisol) als Kaliumsalze der Dinitrobenzol- bezw. Dinitranisol-Nitroestersäure. Da jedoch diese Namen etwas schleppend werden, möchten wir die neuen Namen einfach durch Anhängung der Endsilbe -Säure bezw. Estersäure an die ursprünglichen Nitrokörper bilden; also das Dinitroäthan-Alkoholat bezeichen als Dinitroäthan-Estersäure und die

[1]) Rec. trav. chim. 14, 89. 151. Diese Berichte 29, 849.
[2]) Centralblatt 1898, II, 284.

Additions-Producte des Trinitrobenzols oder Trinitranisols als Kaliumsalze der Trinitrobenzol- bezw. Trinitranisol-Estersäure.

Die genetischen Beziehungen der hier behandelten Polynitrokörper lassen sich folgendermaassen kurz darstellen:



Experimentelles.

Nitroformkalium $(NO_2)_2C:NO.OK$ aus Tetranitromethan.

Versetzt man alkoholisches Kali oder besser Kaliumäthylat tropfenweise unter Abkühlung mit Tetranitromethan bis zur bleibenden alkalischen Reaction, so scheidet sich das nach Gleichung

$$C(NO_2)_4 + KO\,C_2H_5 = C(NO_2)_3K + C_2H_5O\,.\,NO_2$$

gebildete Nitroformkalium als gelbe Krystallmasse aus, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether bereits rein ist.

CN_3O_6K. Ber. N 22.22, K 20.6.
Gef. » 22.33, » 20.67, 20.54, 20.61.

Nitroformkalium, welches bisher noch nicht beschrieben wurde, ist ein intensiv gelbes und in unzersetztem Zustande völlig geruchloses Salz. Es ist mit gelber Farbe und neutraler Reaction leicht löslich in Wasser, woraus es auch am besten umkrystallisirt werden kann, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die gelbe Lösung wird durch starke Mineralsäuren ohne Trübung entfärbt, nicht aber durch Eisessig, der sogar das trockene Salz reichlich mit gelber Farbe löst. Die wässrige Lösung giebt mit keinem andern Metallsalze, namentlich nicht mit Blei-, Quecksilber- und Silber-Salzen Fällungen, auch eine Eisenchloridreaction ist nicht vorhanden. Der Explosionspunkt des frisch dargestellten Salzes liegt zwischen 97 und 99°; doch verpufft das Salz beim Trocknen meist schon zwischen 60 und 70° unter Entwickelung dichter, weisser Dämpfe. Das frisch bereitete Nitroformkalium bleibt im Exsiccator über Chlorcalcium einige Stunden völlig gewichtsconstant, verliert aber später unter Entwickelung von sauren, unangenehm riechenden Dämpfen ziemlich schnell an Gewicht. Diese Gewichtsabnahme erfolgt, einmal eingetreten, in den ersten Stunden und Tagen sehr rasch, verlangsamt sich aber dann so sehr, dass sie noch Monate lang zu beobachten war. Sie betrug z. B. nach den ersten 14 Tagen schon 43 pCt., um nach 6 Monaten mit rund

47 pCt. constant zu bleiben. Schneller ging die Gewichtsabnahme, also die Zersetzung, in directem Sonnenlichte vor sich. Der Salzrückstand war völlig weiss geworden, reagirte neutral und erwies sich als Kaliumnitrat, frei von Kaliumnitrit. Der nach der Zersetzungsgleichung

$$2\,C(NO_2)_3K = 2\,KNO_3 + 2\,CO_2 + 2\,NO + N_2$$

berechnete Gewichtsverlust und Rückstand stimmte fast genau mit den gefundenen Zahlen überein:

Gewichtsverlust	Ber. 46.6.	Gef. 46.9, 47.4.
Rückstand (KNO_3)	» 53.4.	» 53.1, 52.6.

Das nach obiger Umsetzungsgleichung aus Tetranitromethan neben Nitroformkalium entstandene Aethylnitrat liess sich im Filtrat von Nitroformkalium durch Destilliren der alkoholischen Mutterlauge und Kochen des Destillats mit alkoholischem Kali nachweisen, wobei Salpeter ausgeschieden wurde. Frisch bereitetes Nitroformkalium giebt, im Gegensatze zu Kaliumnitrat, auch nach dem Kochen der wässrigen Lösung keine Reaction auf Salpetersäure, selbst nicht bei Gegenwart von Mineralsäure; auch durch Jodkaliumstärke tritt nur allmählich eine geringe Bläuung ein.

Die Leitfähigkeit des Nitroformkaliums nach den bekannten Methoden bei 0° und v_{32} ermittelt, betrug $\mu = 51.9$, bei 25° im Mittel aus 2 gut übereinstimmenden Versuchen

v	32	64	128	256	512	1024	$\Delta_{1024-32}$
μ	98.3	102.3	105.2	108.3	111.0	111.2	12.6

Nitroformkalium verhält sich also genau wie Chlorkalium, die Differenz $\Delta_{1024-32}$ beträgt in beiden Fällen 12.6 Einheiten.

Das zur Bestimmung des Grenzwerthes am zweckmässigsten zu verwendende Natriumsalz des Nitroforms konnte in Folge seiner Leichtlöslichkeit nicht in analoger Weise wie das Kaliumsalz isolirt werden. Seine Lösung wurde am bequemsten durch Titriren einer wässrigen Nitroformlösung mit kohlensäurefreier Natronlauge bis zum neutralen Punkt hergestellt und dann auf ein bestimmtes Volumen gebracht. So ergab sich für Nitroformnatrium bei 25°

$$\mu_{32} = 80.2;\ \mu_{64} = 83.0$$

und hierdurch, nach Bredig's bekannten Extrapolationen, für Nitroformnatrium $\mu_\infty = 94.1$ und die Wanderungsgeschwindigkeit des Nitroform-Ions (CN_3O_6) im Mittel zu $94.1 - 49.2 = 44.9$.

Freies Nitroform, $CH(NO_2)_3$, konnten wir nach Schischkoff bei Behandlung des festen Nitroformkaliums mit concentrirter Schwefelsäure an der Oberfläche als eine dünnflüssige, beim Erkalten erstarrende Schicht abscheiden; für die meisten Zwecke verfährt man aber bequemer folgendermaassen: Aus der gelben wässrigen Lösung des Nitro-

formkaliums, welche durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zuerst lichter und bei sehr grossem Ueberschusse von Säure endlich farblos wird, immer aber völlig klar bleibt, wird das freie Nitroform am besten mit Aether, weniger leicht durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol oder Chloroform extrahirt. Letztere Lösungen sind von vorn herein farblos, die ätherische ist dagegen deutlich gelb und wird erst durch Trocknen über Chlorcalcium, nicht über entwässertem Natriumsulfat, entfärbt. Nach dem Verdunsten dieser Lösungen im Vacuum hinterbleibt das Nitroform als unangenehm riechendes, mit Wasser mischbares, etwas flüchtiges Oel von stark saurer Reaction und saurem Geschmack, das in diesem Zustande in Folge eines geringen Wassergehaltes stets gelblich war, aber nach dem Erstarren in einer Kältemischung durch Abpressen auf Thon völlig farblos vom Schmp. 15° erhalten wurde.

Auch das farblose, wasserfreie Nitroform wird sehr rasch durch Wasseranziehung gelb; farblos sind überhaupt nur nur die Lösungen der Nitroforms in völlig wasserfreien Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und ganz absolutem Aether, desgleichen in concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure. Deutlich gelb ist jedoch die Lösung des Nitroforms in Eisessig, Alkohol und wasserhaltigem Aether; letztere wird durch Entwässern farblos, aber durch Wiederaufnahme von Wasser gelb. Intensiv gelb ist die wässrige Lösung, die aber durch viel concentrirte Salzsäure und namentlich Schwefelsäure völlig entfärbt wird.

Colorimetrische Versuche zur quantitativen Verfolgung dieser Erscheinungen gaben vorläufig deshalb kein exactes Resultat, weil das hierfür benutzte Dubosq'sche Colorimeter anscheinend für gelbes Licht besonders wenig empfindlich ist. Immerhin liess sich feststellen, dass gleich concentrirte wässrige Lösungen von freiem Nitroform, deren Gehalt ja titrimetrisch leicht bestimmbar ist, und von Nitroformkalium fast gleich intensiv gelb gefärbt sind, und dass die ätherische Lösung, je nach ihrem Wassergehalte verschieden, stets aber sehr viel, ca. 40-mal schwächer gefärbt ist, als die gleich concentrirte wässrige Lösung.

Abgesehen von der bereits von Schischkoff hervorgehobenen Explosibilität beim Erhitzen, ist das Nitroform eine relativ recht beständige Substanz. Es ist mit Wasserdampf unverändert flüchtig, auch bei Anwesenheit von Schwefelsäure. Hierbei ist das Destillat natürlich gelb, der Dampf vor der Condensation jedoch farblos, sodass im Gaszustande wohl nur Moleküle des echten Nitroforms neben den Wassermolekülen unverändert existiren. Erst durch concentrirte Mineralsäure wird es langsam zerstört, denn, während freies Nitroform sich mit Jodkaliumstärke nach dem Ansäuern nur schwach blau färbt,

zeigt seine durch concentrirte Mineralsäure entfärbte Lösung nach Wasserzusatz diese Reaction sehr stark.

Leitfähigkeit und Stärke des Nitroforms, d. i. Isonitroforms.

Zur Darstellung reiner wässriger Nitroformlösungen wurde aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Nitroformkaliums das Nitroform mit reinem Benzol extrahirt, und hieraus wieder durch Schütteln mit Leitfähigkeitswasser eine rein wässrige Nitroformlösung erhalten; der anhaftende Benzolgeruch verschwand nach dem Durchleiten von Luft. Die Einstellung der Lösung geschah durch Natronlauge und Phenolphtaleïn als Indicator, wobei der Umschlag von Gelb in Roth deutlich wahrnehmbar war. Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden bei 25° und bei 0° ausgeführt. Der Grenzwerth ergiebt sich bei 25° zu 325 + 45 = 370, und bei 0°, woselbst H = 213.9[1]) zu 213.9 + 20 = 233.9.

	t = 25°		t = 0°	
v	μ	100 m	μ	100 m
32	327	88.1	—	—
64	336.5	90.9	219.7	93.93
128	347.7	94.0	223.7	95.64
256	349.5	94.5	225.9	96.58
512	351.2	94.9	226.1	96.66

Hiernach erweist sich das Nitroform als eine sehr starke Säure, da μ schon bei geringer Verdünnung sehr gross ist und mit wachsendem v nur sehr wenig steigt, also bereits bei mässiger Verdünnung seinem Grenzwerth nahe ist. Wie bei allen sehr starken Säuren sinkt die Dissociations-Constante sehr stark mit der Verdünnung. Aus den Werthen bei 25° und bei 0° ergiebt sich der Temperaturcoëfficient gemäss Kohlrausch's Formel

$$C_{0-25} = \frac{\mu_{25} - \mu_0}{\mu_{25}(t_{25} - t_0)} = 0.0138.$$

Man ersieht hieraus, dass derselbe von denen anderer starker Säuren nicht wesentlich abweicht, da

C_{0-25} für Salzsäure = 0.0144
C_{0-25} » Cyanoform = 0.0148[1]).

Bei der weitgehenden Dissociation des Nitroforms wird dieselbe durch Salzsäure bei mässiger Verdünnung noch nicht zurückgedrängt. So ergab die Leitfähigkeitsbestimmung von Gemischen, ($^1/_{32}$ Nitroform + n/$_{32}$ Salzsäure), wobei also die Mischung in Bezug auf Nitroform constant v_{64} war, aber eine nach molekularen Verhältnissen zunehmende Menge Salzsäure enthielt, in dem für starke Leiter geeigneten Kohlrausch'schen Widerstandsgefäss folgende Werthe:

[1]) Ueber diesen Werth vergl. die folgende Arbeit über Cyanoform.

1. μ ($^1/_{32}$ CN_3O_6H + $^1/_{32}$ HCl) = 713; und daraus durch Abzug von μ_{64} HCl = 374, μ_{64} Nitroform = 339.
2. aus μ ($^1/_{32}$ CN_3O_6H + $^2/_{32}$ HCl) ergab in gleicher Weise μ_{64} Nitroform = 336,6, also in beiden Fällen fast den für das nicht zurückgedrängte Nitroform gefundenen Werth μ = 336.

Eingehende Versuche darüber, bei welcher Concentration der Salzsäure die Dissociation des Nitroforms doch zurückgedrängt wird und darüber, ob dieser Rückgang, wie zu erwarten, proportional der Abnahme der gelben Farbe der Lösung erfolgt, konnten deshalb nicht durchgeführt werden, weil diese Entfärbung nur bei sehr starkem Ueberschusse von Salzsäure beginnt und erst durch rauchende Salzsäure vollendet wird, also in einem für die Leitfähigkeitsbestimmung nicht mehr zugänglichen Medium.

Nitroformammonium $(NO_2)_2C:NO.ONH_4$: Beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die völlig wasserfreie, farblose, ätherische Lösung des Nitroforms entstehen auch in der Kälte zuerst weisse Flocken, aber stets nur in einer zur Untersuchung nicht hinreichenden Menge. Dieser Niederschlag wird bei weiterem Einleiten von Ammoniak intensiv gelb, vermehrt sich stark und verwandelt sich bei fortgesetztem Einleiten von Ammoniak (unter vorheriger Lösung) in ein gelbes Oel; dasselbe dürfte ein Ammoniakadditionsproduct des Ammoniumsalzes sein, da es aus der Lösung bei längerem Stehen und theilweisem Verdunsten des Lösungsmittels unter Ammoniakverlust allmählich wieder zu den schönen Krystallnadeln des Nitroformammoniums erstarrt.

$CN_4H_4O_6$. Ber. N 33.33. Gef. N 32.60, 32.66.

Benzol- und Chloroform-Lösungen des Nitroforms verhalten sich gegenüber Ammoniak ähnlich, nur wurde hier die in ätherischer Lösung zuerst auftretende, geringe, weisse Fällung nicht beobachtet. Der durch Einleiten von Ammoniak in die benzolische Lösung direct erhaltene Niederschlag war mit dem aus dem gelben Oel erstarrten Salze identisch.

$CN_4H_4O_6$. Ber. N 33.33. Gef. N 33.23.

Nitroformammonium bildet schöne, gelbe Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind und daraus gut umkrystallisirt werden können. Es zersetzt sich unter Verpuffung bei 200°. Aehnlich dem Kaliumsalze bleibt auch das Ammoniumsalz des Nitroforms in den ersten Stunden gewichtsconstant, zersetzt sich aber alsdann unter Zurücklassung von Ammonnitrat nach Gleichung:

$$2\,C(NO_2)_3\,NH_4 = 2\,NH_4.NO_3 + 2\,CO_2 + 2\,NO + N_2.$$

Gewichtsverlust	Ber. 52.4.	Gef. 54.4 pCt.
Rückstand $(NH_4)_2NO_3$)	» 47.6.	» 45.6 »

Nitroformsilber ist wegen seiner Leichtlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln nicht durch Doppelzersetzung, sondern am besten durch anhaltendes Schütteln der ätherischen Nitroformlösung mit überschüssigem, scharf abgesogenem, aber noch feuchtem Silberoxyd zu erhalten. Da das Silbersalz merkwürdigerweise in Aether leicht löslich ist, so filtrirt man einfach von dem unveränderten Silberoxyd ab: alsdann hinterbleibt das Silbersalz nach Verdunsten des Aethers anfangs als gelbes Oel, das namentlich beim Auskrystallisiren auf einem Uhrglase zu prächtigen Krystallnadeln erstarrt. Die Silberbestimmungen des rasch auf Thon abgepressten und analysirten Salzes stimmen am besten auf die Formel $CN_3O_6Ag + H_2O$.

$CN_3O_6Ag + H_2O$ Ber. Ag 39.13.
Gef. » 39.9, 40.14, 39.33.

Möglich wäre nach dem Analysenbefunde freilich auch die Formel mit $\frac{1}{2}H_2O$, welche 40,45 pCt. Ag erfordert. Doch ist dieselbe auch deshalb weniger wahrscheinlich, weil das Salz rasch verwittert und sich dabei gleichzeitig etwas zersetzt. Diese Zersetzung giebt sich am leichtesten dadurch zu erkennen, dass es schon nach kurzem Verweilen an der Luft im Gegensatze zu dem unzersetzten, in Aether völlig löslichen Salz, beim Uebergiessen mit Aether eine bleibende Trübung ergiebt. Auch zeigte sich schon in der ersten Stunde eine merkliche Gewichtsabnahme, die nach einigen Stunden auf fast 10 pCt. gestiegen war. Nach 5 Monaten war das Salz fast schwarz geworden und hatte 20.8 pCt. an Gewicht verloren.

Das frisch bereitete Salz reagirt neutral, schmilzt im Capillarröhrchen gegen 100° und zersetzt sich etwa bei 106°; beim raschen Erhitzen explodirt es schwach. Bei seiner Leichtlöslichkeit nicht nur in Wasser und Alkohol, sondern auch in gewöhnlichem Aether, mag seine Unlöslichkeit in den übrigen organischen Lösungsmitteln besonders erwähnt werden. Der Wassergehalt und die eigenthümliche Aetherlöslichkeit des Nitroformsilbers weisen auf die Möglichkeit einer von den übrigen Nitroformsalzen abweichenden Constitution hin, etwa im Sinne der Formel $(NO_2)_2CH.N\begin{matrix}OH\\OAg\\O\end{matrix}$.

Nitroform-C-Methylester; Trinitroäthan, $CH_3.C(NO_2)_3$.

Während das Nitroformkalium mit Methyljodid gar nicht reagirt, setzt sich das Silbersalz schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt um nach der Gleichung:

$$C(NO_2)_3Ag + JCH_3 = C(NO_2)_3CH_3 + AgJ.$$

Am besten wird in die direct nach obiger Angabe bereitete ätherische Lösung des Nitroformsilbers unter Abkühlung überschüssiges Jodmethyl eingetragen, wobei sich augenblicklich Jodsilber abscheidet.

Nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird filtrirt und der Aether im Vacuum abdestillirt. Beim Abkühlen hinterbleibt der Methylester als ein rasch erstarrendes Oel und besitzt den Schmp. 56°; nach dem Abpressen auf Thon wird er völlig weiss.

$C_2H_3N_3O_6$. Ber. C 14.54, H 1.82.
Gef. » 14.75, » 1.92.

Dieses Methylnitroform erweist sich als das schon von Franchimont dargestellte, aber nur wenig charakterisirte Trinitroäthan. Es bildet weisse, schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtige Würfelchen, deren Geruch an salpetrige Säure erinnert, zugleich aber auch heftig zu Thränen reizt und ein eigenthümliches Kopfweh verursacht. Es ist im Gegensatze zum Nitroform in Wasser garnicht löslich, wohl aber leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, und mit Ligroïn- und Aether-Dämpfen etwas flüchtig.

Methylnitroform wird von Alkalien nur langsam angegriffen, was damit übereinstimmt, dass es gemäss seiner Constitution nicht direct in einen Isonitrokörper umgelagert werden kann. Der Eingriff des Kalis erfolgt nur unter gleichzeitiger Entfernung einer Nitrogruppe gemäss der Gleichung:

$$CH_3 . C(NO_2)_3 + 2\,KOH = CH_3 . C(NO_2)_2 K + KNO_3 + H_2O;$$

es entsteht somit Dinitroäthankalium aus Trinitroäthan.

Trinitroäthan wurde anhaltend mit concentrirter Kalilauge (2 : 3) bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei es erst gelb, dann roth wurde und gleichzeitig mit rother Farbe in Lösung ging. Nach zweitägigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt, und das von noch etwas unverändertem Trinitrokörper getrennte Filtrat angesäuert und ausgeäthert. Das so erhaltene gelbliche Oel ergab mit alkoholischem Kali ein gelbes, krystallisirtes Salz, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in prächtigen, gelben Nadeln erhalten wurde und krystallographisch und chemisch mit dem echten, nach Chancel[1]) aus Methylacetessigester und concentrirter Salpetersäure hergestellten und von ter Meer[2]) genauer beschriebenen Dinitroäthankalium identisch war. Namentlich war für beide Salze charakteristisch, dass die gelben Nadeln am Licht allmählich roth wurden und dass mit Silbernitrat sofort das gut krystallisirte Dinitroäthansilber gefällt wurde.

Dinitroäthan-Estersäure (Dinitroäthan-Alkoholat) aus Trinitroäthan.

Wird in die alkoholische Lösung des Trinitroäthans unter Abkühlung Kaliumäthylat bis zur schwach alkalischen Reaction eingetragen, so scheidet sich ein flockiger, gelbrother bis rother Nieder-

[1]) Compt. rend. 96, 1466; Jahresber. 1883, 1078.
[2]) Ann. d. Chem. 181, 1.

schlag aus, der nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether und nach dem Abpressen auf Thon eine gelbrothe bis rothe Masse darstellt. Das Filtrat, nicht aber das rothe Salz, zeigt deutlich die Salpetersäurereaction, weist also auf den Austritt einer Nitrogruppe hin. Zahlreiche Analysen von verschiedenen Präparaten des direct gefällten Salzes, die z. T. unter veränderten Versuchsbedingungen (Eintragen des Trinitroäthans in überschüssiges Kaliumäthylat u. s. w.) dargestellt wurden, ergaben jedoch keine übereinstimmenden und auf keine einfache Formel führenden Zahlen: so schwankte z. B. der Kaliumgehalt bei 9 Analysen zwischen 22 und 25 pCt. Das direct erhaltene Salz war also ein Gemenge, worauf auch die Beobachtung hindeutete, dass beim Aufstreichen von Thon bisweilen ein Gemisch von rother und gelber Substanz zu unterscheiden war. Einmal gelang es, direct aus Trinitroäthan zuerst rothe Krystalle vom Schmelzpunkt 120° und dann aus dem schwach alkalischen Filtrate gelbe Krystalle zu erhalten, — doch konnten die Bedingungen hierfür nicht wieder aufgefunden werden. Alle Versuche, das rothe Salz aus dem ursprünglichen Gemisch zu isoliren, waren erfolglos, zumal dieses Salz zwar luftbeständig war, aber aus wässriger Lösung nicht umkrystallirt werden konnte. Dagegen erhält man aus diesem Gemisch folgendermaassen das

Kaliumsalz der Dinitroäthanestersäure,

$$\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}>CH-NO<\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}.$$

Das abgepresste rothe Salzgemisch wird während mehrerer Stunden mit der fünf- bis sechs-fachen Menge Alkohol am Rückflusskühler gekocht, wobei die Hauptmenge des Salzes in Lösung geht. Hierauf wird heiss filtrirt, wobei, falls genügend viel Alkohol angewendet wurde, auf dem Filter nur ein geringer, schmutzig-rother Rückstand hinterbleibt. Aus dem dunkelgelben Filtrat scheiden sich beim Erkalten prächtige, hellgelbe Nadeln oder Blättchen aus, die nach dem Abpressen auf Thon zu Folge der Analyse ein bereits ziemlich reines Dinitroäthankalium-Alkoholat darstellen.

$C_4H_9N_2O_5K$. Ber. K 19.11, C 23.52, H 4.41, N 13.72.
Gef. » 19.19, 19.32, 22.32, 22.39, » 4.45, 3.82, » 13.25, 13.29.

Völlig rein erhält man es durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol.

Gef. C 24.21, H 4.43, N 13.86.

Dinitroäthanestersaures Kalium krystallisirt aus alkoholischer Lösung in hellgelben, leichten Blättern, lässt sich aber auch aus Wasser völlig unverändert in feinen, langen Nadeln erhalten. Das Salz bleibt an der Luft gewichtsconstant und ist beliebig lange haltbar, verliert also seinen Alkohol an der Luft und im Exsiccator ebenso wenig wie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Trotz-

dem es dem echten Dinitroäthankalium sehr ähnlich ist, unterscheidet es sich von ihm doch schon äusserlich dadurch, dass es stets in grösseren, aber viel weniger intensiv gelben Nadeln oder Blättchen krystallisirt; ferner dadurch, dass es sich am Licht nie roth färbt und endlich durch sein verschiedenes Verhalten gegen Silbernitrat. Im Gegensatz zur sofortigen Fällung von Dinitroäthansilber aus Dinitroäthankalium durch Silbernitrat, entsteht bei dem Alkoholat eine Fällung erst nach geraumer Zeit und nur in concentrirter Lösung und bei guter Kühlung. Zur genauen Feststellung dieses verschiedenen Verhaltens wurden gleiche Mengen Dinitroäthankalium und Dinitroäthankalium-Alkoholat in gleichen Volumen Wasser gelöst und mit gleicher Menge derselben Silbernitratlösung versetzt; aus der Dinitroäthankaliumlösung fiel sofort schon durch den ersten Tropfen Silbernitratlösung das hellgelbe Dinitroäthansilber aus, die des Alkoholatsalzes gab mit dem ersten Tropfen selbst bei Abkühlung noch keine Fällung; letztere bildete sich erst allmählich durch Zusatz von mehr Silbernitrat. Die Leitfähigkeit des Dinitroäthankalium-Alkoholats ergab bei 25° folgende Werthe:

v	32	64	128	256	512	1024	$\Delta_{\mu 1024-32}$
μ	86.4	88.5	91.3	94.0	100.4	101.3	14.9

das Salz ist also nicht erheblich hydrolysirt.

Das aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes ausgefallene dinitroäthanestersaure Silber wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol und nach dem Trocknen analysirt; es erwies sich danach ebenfalls als alkoholhaltig, also als verschieden von Dinitroäthansilber.

$C_4H_9O_5N_2Ag$. Ber. Ag 39.55. $C_2H_3N_2O_4Ag$. Ber. Ag 47.57.
Gef. » 39.38.

Dinitroäthanestersäure (freies Dinitroäthanalkoholat) scheidet sich aus der concentrirten wässrigen Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als blassgelbes Oel aus, das sich bei grosser Verdünnung wieder auflöst. Mit Aether extrahirt, hinterbleibt es nach dessen Verdunsten als gelbes, schwach riechendes und schwach sauer reagirendes Oel, das mit Kaliumäthylat das ursprüngliche, hellgelbe, schön krystallinische Kaliumsalz mit allen seinen charakteristischen Reactionen zurückbildet. Da das Oel nicht zum Erstarren zu bringen war, wurde von einer Analyse abgesehen. Dass es aber mindestens in seiner wässrigen Lösung eine echte, als solche beständige Säure darstellt, die sich nicht wie das Isodinitroäthan in eine indifferente Pseudosäure umwandelt, ergiebt sich aus der Leitfähigkeit und Stärke der Dinitroäthan-Estersäure. Die Leitfähigkeit wurde ähnlich wie in vielen derartigen Fällen indirect, d. h. in einer Lösung von 1 Mol. Kaliumsalz + 1 Mol. Salzsäure bestimmt, wobei also die Leitfähigkeit des Chlorkaliums in Abzug zu bringen war. Auch hierbei zeigte sich sofort ein wesentlicher

Unterschied zwischen dem Dinitroäthan und seinem »Alkoholat«. Während zu Folge der vorhergehenden Arbeit die Mischung von Dinitroäthankalium + Salzsäure sehr rasch auf die Leitfähigkeit des Chlorkaliums herabsinkt, also das primäre, leitende Isodinitroäthan sich sehr rasch in nicht leitendes, echtes Dinitroäthan isomerisirt, zeigt die Mischung des Kaliumsalzes der Dinitroäthan-Estersäure + Salzsäure stets einen viel höheren Werth, d. h. sie enthält das gut leitende, saure, freie Isodinitroäthan-Alkoholat, welches sich nicht in eine indifferente Substanz umlagert. Ein weiterer Unterschied lag darin, dass das freie Alkoholat im Gegensatze zur glatten Isomerisation des Isodinitroäthans sich in dieser wässrigen Lösung langsam unter Bildung von salpetriger Säure zersetzte, wie sich sowohl durch die zunehmende Intensität der Jodkaliumstärkereaction, als auch durch eine langsame Zunahme der Leitfähigkeit zu erkennen gab. So stieg z. B. die ursprüngliche Leitfähigkeit des Gemisches bei 25° von $\mu_{64} = 172.3$ innerhalb 5 Minuten auf 184. Bei grösserer Verdünnung verminderte sich dieser Fehler, und durch directe Mischung der Componenten im Widerstandsgefäss in der zu messenden Verdünnung und rasches Ablesen konnte er von $v = 128$ ab so reducirt werden, dass er wenigstens einer annähernden Bestimmung der Affinitätsconstante nicht mehr hinderlich war.

Die unten angegebenen Zahlen für das freie Dinitroäthanalkoholat sind aus den ursprünglichen, hier nicht angegebenen Werthen des Gemisches (Chlorkalium + Dinitroäthanalkoholat) durch Subtraction von μ für Chlorkalium erhalten. μ_∞ für die Dinitroäthanestersäure ergiebt sich aus den obigen Bestimmungen ihres Kaliumsalzes zu 356.4.

$t = 25°$.

v	μ	100 m	100 k	
128	49.6	13.91	0.0175	
256	71.8	20.14	0.0197	Mittel: 0.0164.
512	72.2(?)	20.26(?)	0.0110(?)	
1024	122.1	34.26	0.0175	

Trotz des etwas schwankenden Werthes der Constante ergiebt sich daraus dennoch sicher, dass das Dinitroäthanalkoholat in Uebereinstimmung mit der Formel:

eine ziemlich starke Säure, etwa zehnmal so stark wie Essigsäure, ist, also den Isonitrokörpern nahe steht.

Zahlreiche Versuche, durch Abspaltung des Alkohols Dinitroäthan zu gewinnen, waren erfolglos. Das Kaliumsalz zersetzte sich nicht beim Kochen mit Wasser. Durch concentrirte Schwefelsäure und nachheriges Ausäthern wurde nur das freie Alkoholat erhalten,

das mit Kaliumäthylat das ursprüngliche Salz regenerirte. Auch umgekehrt konnte weder Dinitroäthan noch sein Kaliumsalz, z. B. durch stundenlanges Kochen mit Alkohol allein oder bei Anwesenheit von Mineralsäuren, in das Alkoholadditionsproduct umgewandelt werden.

Aehnlich der glatten Umsetzung des Nitroformsilbers mit Jodmethyl zu Trinitroäthan liess sich das Silbersalz auch analog durch Jodcyan, jedoch weit weniger glatt überführen in Cyannitroform, d. i. in das von Schischkoff zuerst erhaltene Trinitroacetonitril, $CN.C(NO_2)_3$.

Dagegen verliefen Versuche, aus Nitroformsilber durch Reaction mit Benzyljodid Phenyltrinitroäthan, $C_6H_5.CH_2.C(NO_2)_3$, mit Chlorkohlensäureester Trinitroessigester, $COOC_2H_5.C(NO_2)_3$, und mit Bromessigester Trinitropropionsäureester, $COOC_2H_5.CH_2.C(NO_2)_3$, zu erhalten, so wenig einheitlich in dem erwarteten Sinne, dass auf ihre Beschreibung an dieser Stelle verzichtet werde.

84. A. Hantzsch und G. Osswald: Ueber Cyanoform.

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

Durch die erneute und genauere Untersuchung des vor einigen Jahren[1]) von H. Schmidtmann entdeckten Cyanoforms ist ein Vergleich dieses Tricyanmethans mit dem in der vorhergehenden Abhandlung behandelten Trinitromethan bezweckt und auch durchgeführt worden. Die Parallele zwischen Nitroform und Cyanoform ist so überraschend, wie man es bei dem sonst recht verschiedenen Verhalten von Nitro- und Cyan-Verbindungen kaum erwarten sollte.

Cyanoform ist nicht nur eine deutlich ausgesprochene, sondern sogar eine äusserst starke Säure, und zwar anscheinend ebenso stark wie Nitroform. Seine Salze sind gleich denen des Nitroforms Neutralsalze, die nicht hydrolytisch gespalten sind.

Auch bei der Aetherification ist zwischen Cyanoform und Nitroform völlige Analogie vorhanden: Aus Cyanoformsilber erhält man ebenso wie aus Nitroformsilber »Kohlenstoffäther«, also z. B. durch Jodmethyl Tricyanäthan bezw. Trinitroäthan.

Diese Analogie im Verhalten wird auch durch Analogie der Constitutionsformeln auszudrücken sein. Wie das echte Nitroform, $CH(NO_2)_3$, so wird auch das echte Cyanoform, $CH(CN)_3$, höchstens in wasserfreien Lösungsmitteln, bezw. in reinem Zustande existiren, wobei es sich zudem sehr rasch polymerisirt; wie die Ionen und Salze des Nitroforms der Isoreihe zugehören, so werden auch das ioni-

[1]) Diese Berichte 29, 1171.

sirte Cyanoform und die Cyanoformsalze thatsächlich vom Isocyanoform deriviren. Die Metalle werden mithin in beiden Fällen nicht am Kohlenstoff, sondern an dem negativeren Element gebunden sein, also beim Isonitroform am Sauerstoff, beim Isocyanoform am Stickstoff, was auch der Stellung der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff im periodischen System und der von Nef höchst wahrscheinlich gemachten Formel für das Cyankalium, C : N . K, entspricht. Man gelangt somit zu folgender Formel für die Cyanoformsalze: $(CN)_2 . C : C : N . Me$ und zu folgender Parallele zwischen Nitroform und Cyanoform:

$$H . C(NO_2)_3 \rightarrow C\begin{cases}(NO_2)_2\\ NO.O+H\end{cases} \rightarrow C\begin{cases}(NO_2)_2\\ NO.O.Me.\end{cases}$$

Echtes Nitroform. Isonitroform-Ionen. Isonitroformsalz.

$$H . C(CN)_3 \rightarrow C\begin{cases}(CN)_2\\ CN+H\end{cases} \rightarrow C\begin{cases}(CN)_2\\ CN . Me\end{cases}$$

Echtes Cyanoform. Isocyanoform-Ionen. Isocyanoformsalz.

Sehr auffallend in jedem Falle bleibt die Thatsache, dass drei Cyangruppen — nach Umstellung einer derselben in die Isocyangruppe — eine so ausserordentlich starke Säure erzeugen, die der Trichloressigsäure vergleichbar ist, um so mehr, als zwei Cyangruppen nur minimal acidificiren, wie aus der Untersuchung des neutral reagirenden Methylencyanids und seiner stark hydrolytisch gespaltenen Salze hervorgeht; auch das sogenannte Cyanoform-Alkoholat, d. i. der Imidoäther des Cyanoforms:

$$(CN)_2CH . C\begin{cases}NH\\ OC_2H_5\end{cases},$$

ist nur eine sehr schwache Säure.

Eine weitere Analogie zwischen Trinitro- und Tricyan-Derivaten besteht bei den aus beiden Reihen durch Alkylirung zu erhaltenden Kohlenstoffäthern. Beide zersetzen sich leicht im Sinne der Gleichung:

$$R . CX_3 + H . OH = R . CHX_2 + X . OH.$$

Methylnitroform oder Trinitroäthan spaltet sich also durch Alkalien leicht in Dinitroäthan und Salpetersäure:

$$CH_3 . C(NO_2)_3 + H . OH \rightarrow CH_3 . CH(NO_2)_2 + H . NO_3.$$

Methylcyanoform oder Tricyanäthan spaltet sich leicht primär in Dicyanäthan und Cyansäure:

$$CH_3 . C(CN)_3 + H . OH \rightarrow CH_3 . CH(CN)_2 + HO . CN.$$

Das Dicyanäthan wurde allerdings nur indirect, nämlich durch Ueberführung in Isobernsteinsäure nachgewiesen; dafür liess sich aber aus dem analogen Benzylcyanoform, $C_6H_5 . CH_2 . C(CN)_3$, direct das Dicyanderivat, $C_6H_5 . CH_2 . CH(CN)_2$, also Benzylmalonitril, unter Freiwerden von Cyansäure, bezw. Kohlensäureanhydrid und Ammoniak, isoliren.

Einige specielle Eigenthümlichkeiten des Cyanoforms werden in dem folgenden experimentellen Theil noch erwähnt werden.

Experimentelles.

Cyanoform

wurde nach Schmidtmann[1]) aus dem Dinatriumsalz des Methylencyanids dargestellt. Das Chlorcyan wurde jedoch durch das glatter reagirende und nach Scholl[2]) leicht zugängliche Bromcyan ersetzt.

Beim Zusatz von Aether zu der angesäuerten wässrigen Cyanoformnatriumlösung entstehen, wie schon Schmidtmann als merkwürdig hervorhob, drei Schichten. Es befindet sich nämlich zwischen der wässrigen und der ätherischen Flüssigkeit eine grünlich-gelb gefärbte, ölige Zwischenschicht, welche erst durch sehr viel Aether verschwindet und nach Schmidtmann die Hauptmenge des Cyanoforms enthält. Wir haben dieses eigenthümliche Phänomen, das an das Verhalten der Silicodaodeciwolframsäure und an F. A. H. Schreinemaker's[3]) Beobachtungen über die Phasen zwischen Wasser, Aether und Aethylencyanid erinnert, etwas genauer verfolgt. Der Einfluss der Temperatur auf das Verhältniss der drei Schichten ergiebt sich aus folgendem Schätzungsversuch: Ein mit Theilung versehenes, mit Glasstopfen verschliessbares Standgläschen wurde mit angesäuertem Wasser (Schicht I), der grünlich-gelben Cyanoformzwischenschicht (Schicht II) und mit Aether (Schicht III) gefüllt und nach jedesmaligem Umschütteln die Schichtenhöhe bei verschiedenen Temperaturen abgelesen. Wie man aus der folgenden Tabelle sieht, ist gerade bei mittlerer Temperatur das Verhältniss der Schichten wenig veränderlich; bei höherer Temperatur wird die Zwischenschicht in zunehmendem Maasse von der ätherischen absorbirt, während bei niederer Temperatur das umgekehrte Verhalten statthat. Die wässrige, saure Schicht verändert ihr Volumen kaum.

Tabelle.

Temperatur	Höhe in mm			Summe der Höhen in mm
	Schicht I.	Schicht II.	Schicht III.	
— 13°	17.0	18.0	6.0	41
— 6°	18.0	19.0	5.0	42
+ 1°	17.5	19.5	5.5	42.5
+ 7°	17.0	19.0	7.0	43.0
+ 10°	17.0	18.5	7.5	43.0
+ 16°	17.0	17.0	9.0	43.0
+ 19°	16.0	15.5	11.5	43.0
+ 25°	16.0	14.5	12.5	43.0
+ 28°	16.5	15.0	13.5	45.0

[1]) Diese Berichte 29, 1171. [2]) Diese Berichte 29, 1823.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1898, 543.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung der mittleren Schicht wurden zunächst bestimmte Mengen derselben, die sich ohne erhebliche Gewichtsabnahme abwägen liessen, in Wasser gelöst und mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt. Drei Versuche, mit 1.1483, 2.1267 und 0.7148 g Substanz von verschiedenen Darstellungen angestellt, ergaben 9.13, 9.38 und 9.56 pCt., also im Mittel 9.36 pCt. Cyanoform. Sodann wurde in einer gewogenen Menge Mittelschicht durch Zusatz überschüssigen Aetzkalkes das Cyanoform und das Wasser gebunden. Aus dieser Gewichtszunahme wurde die Menge des Wassers bestimmt, und die Differenz als Aether angesehen.

Die so erhaltenen Werthe stimmen in Anbetracht der unvermeidlichen Fehlerquellen genügend auf die Formel

$$[CH(CN)_3 + 10\,H_2O + 10\,(C_2H_5)_2O].$$

Ber. 9.01 pCt. Cyanoform; 17.80 pCt. Wasser; 73.29 pCt. Aether.
Gef. 9.36 pCt. Cyanoform; 17.96 pCt. Wasser; 72.96 pCt. Aether.

Es kann also die Zusammensetzung der Zwischenschicht bei mittlerer Temperatur approximativ durch genannte Formel ausgedrückt werden. Hervorzuheben ist noch, dass die Zusammensetzung der Zwischenschicht von dem Volumen der übrigen beiden Schichten wenig beeinflusst wird, da die analysirten Zwischenschichten nicht nur mit wechselnden Mengen von Aether, sondern auch aus angesäuerter wässriger Cyanoformnatriumlösung von wechselnder Concentration erzeugt worden waren.

Verhalten der wässrigen Cyanoformlösung.

Während das reine, unverdünnte Cyanoform nach Schmidtmann sich ausserordentlich rasch zu einer gelben, krystallinischen Masse polymerisirt, was am besten beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung beobachtet werden kann, ist Cyanoform in wässriger Lösung ausserordentlich stabil. Derartige Lösungen stellten wir uns am bequemsten durch Digeriren von Cyanoformsilber mit einer zur Zersetzung nicht genügenden Menge Salzsäure dar. Das erhaltene Filtrat, die »Isocyanoform«-Lösung, ist stets schwach grünlich gelb gefärbt. Diese Färbung kann zwar, wie schon Schmidtmann zeigte, durch Kochen mit Thierkohle beseitigt werden, tritt aber unter dem Einfluss der Luft bald wieder auf.

Mit Natronhydroxyd ist die Cyanoformlösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator scharf titrirbar. Der Titer geht weder beim Stehen, noch beim Aufsieden zurück. Auch durch verdünnte Säuren und Alkalien wird die wässrige Cyanoformlösung in der Hitze nicht zerstört. Mit Wasserdampf ist Cyanoform garnicht flüchtig.

Leitfähigkeitsbestimmungen.

Zu den Leitfähigkeitsbestimmungen wurden die auf die erwähnte Weise aus Cyanoformsilber und Salzsäure erhaltenen Lösungen titrirt, auf ein bestimmes Volumen gebracht und nun bei 0° und 25° in den bekannten Verdünnungen gemessen. Zur Ermittelung des Grenzwerthes wurde die durch Neutralisation der Cyanoformlösung mit Natron und Phenolphtaleïn erhaltene Cyanoformnatriumlösung sowohl bei 0° als auch bei 25° gemessen. Der Tabelle sind die nach Bredig's empirischer Regel berechneten Grenzwerthe hinzugefügt.

Isocyanoformnatrium.

	v	64	128	256	512	1024	
μ	bei 25°	81.6	83.7	85.1	87.1	87.5	
ber. μ_∞	bei 25°	92.6	91.7	91.1	91.1	90.5	im Mittel 91.4
μ	bei 0°	41.3	43.1	44.6	46.0	47.5	

Auffallend ist bei diesen Werthen erstens, dass die aus den Einzelmessungen extrapolirten Grenzwerthe nicht annähernd denselben Werth geben, sondern mit der Verdünnung nicht unerheblich schwanken; zweitens, was damit zusammenhängt, dass die Differenz $\Delta_{1024-64}$ bei 25° nur rund sechs Einheiten beträgt und nicht grösser ist, als dieselbe Differenz bei 0°. Allein das in der folgenden Tabelle wiedergegebene Resultat wird durch diese vorläufig unerklärlichen Abweichungen nicht beeinflusst. In dieser Tabelle bedeutet β den nach der Formel $\frac{\mu_{25^0} - \mu_0}{\mu_{25^0} \cdot 25}$ berechneten Temperaturcoëfficienten.

Isocyanoform.

v	32	64	128	256	512	1024	
μ bei 25°	339.6	346.5	351.1	354.7	356.9	358.3	
μ bei 0°	215.9	219.3	222.0	223.2	225.6	225.1	
β (0°—25°)	0.0146	0.0147	0.0147	0.0148	0.147	0.0149	im Mittel 0.0147.

Wie man sieht, ist Cyanoform äusserst stark sauer, also schon bei mässiger Verdünnung so wenig vom Grenzwerthe des Leitvermögens entfernt, dass sich eine Dissociationconstante wegen Versagens des Verdünnungsgesetzes nicht berechnen lässt. Hervorzuheben ist ferner, dass der Temperaturcoëfficient des Cyanoforms sich von dem der Salzsäure (0.0144) nicht wesentlich unterscheidet.

Eine partielle intramolekulare Umlagerung in diesen »Isocyanoformlösungen« etwa zu echtem Cyanoform ist also schon mit Rücksicht auf diesen kleinen Temperaturcoëfficienten ganz unwahrscheinlich[1]).

Die genaue Berechnung des Grenzwerthes für Isocyanoform und des Dissociationsgrades ist deshalb nicht möglich, weil die grundlegende

[1]) Vergleiche die vorhergehenden Arbeiten von A. Hantzsch und von A. Hantzsch und Rinkenberger.

Zahl, die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes, von verschiedenen Autoren stark abweichend gefunden wurde. So hat Ostwald bekanntlich a' für H bei 25° = 325 gefunden, während sich aus den Messungen von Kohlrausch für dieselbe Temperatur a' zu 313.8 berechnet; aus ersterer Zahl erhält man $\mu\infty$ für Isocyanoform = 367.0; aus letzterer = 356.0. Wie stark dies auf die Berechnung des Dissociationsgrades $\left(100\,m = 100 \cdot \frac{\mu v}{\mu\infty}\right)$ einwirkt, zeigt sich aus folgender Nebeneinanderstellung:

	v	32	64	128	256	512	1024
			μ_∞ bei 25° = 367.				
100 m für	25°	92.5	94.4	95.7	96.7	97.3	97.6
100 m »	0°	93.0	94.5	95.7	96.2	97.2	97.0
			μ_∞ bei 25° = 356.				
100 m für	25°	95.4	97.3	98.6	99.6	100.3	100.6
100 m »	0°	95.9	97.4	98.6	99.1	100.2	100.0

Die Grenzwerthe für 0° sind mit Hülfe des mittleren von uns gefundenen Temperaturcoëfficienten nach der Formel von Kohlrausch berechnet.

Es wäre sehr wünschenswerth, dass die grundlegende Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei 0° und 25° von berufener Seite einheitlich fixirt würde.

Isocyanoformammonium, $(CN_2):C:C:N.NH_4$,

ist bisher noch nicht beschrieben worden. Es ist leicht zu erhalten durch Sättigung der Cyanoformzwischenschicht mit Ammoniakgas und Krystallisation im Exsiccator. Das feste, schön krystallisirte Salz ist auch etwas in Alkohol löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 183°.

$C_4N_4H_4$. Ber. N 51.90. Gef. N 51.94.

Dieses völlig normale Salz wurde nur deshalb analysirt, weil es unter gewissen Bedingungen ein flüssiges Ammoniakadditionsproduct bildet. Beim Ueberleiten von trocknem Ammoniak verwandelt sich nämlich das trockne Salz in ein dickes, farbloses Oel, das an der Luft rasch wieder unter Ammoniakverlust und Regeneration des ursprünglichen festen Salzes erstarrt. Die nur annähernd durch Wägen in einer Ammoniakatmosphäre bestimmbare Gewichtszunahme betrug 32.7 pCt. Da die Formel $[C_4N_3.NH_4 + 2NH_3]$ 31.5 pCt. Ammoniak verlangt, so ist dieselbe damit wohl genügend sicher bestimmt. Cyanoformammonium zeigt mithin bezüglich der Ammoniakadditionsfähigkeit Analogie mit dem Ammoniumnitrat, das bekanntlich[1]) ebenfalls eine flüssige Verbindung mit Ammoniak giebt.

Das Verhalten des wasserfreien Cyanoforms zu Ammoniak konnte deshalb nicht studirt werden, weil es sich in allen völlig wasserfreien

[1]) Raoult, Compt. rend. 76, 1261; Divers, Zeitschr. für physikal. Chem. 26, 430.

Flüssigkeiten äusserst wenig löst. Aus seiner ätherischen Lösung wird durch Ammoniak das zuletzt erwähnte, ölige Ammoniakadditionsproduct gefällt.

Dicyanacetimidoäther, $(CN)_2CH.C<^{NH}_{OC_2H_5}$.

Von den Schmidtmann'schen, sehr beständigen Alkoholverbindungen des Cyanoforms wurde die des Aethylalkohols auf saure Beschaffenheit untersucht. Die wässrige Lösung derselben ist im Unterschiede von der des Cyanoforms von völlig neutraler Reaction. Erst beim längeren Kochen wird sie sauer, da alsdann langsam Cyanoform regenerirt wird. Der Körper wird von Ammoniak nicht gelöst, wohl aber schon von kalter Natronlauge. Aus dieser Lösung wird beim sofortigen Ansäuern die unveränderte Substanz gefällt, während nach einiger Zeit keine Fällung mehr eintritt, weil alsdann Cyanoform regenerirt worden ist, welches aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung als Cyanoformsilber gefällt und identificirt wurde.

C_4N_3Ag. Ber. Ag 54.48. Gef. Ag 54.04.

Zweifellos gehört dieses Alkoholanlagerungsproduct in die Gruppe der Imidoäther, da seine sämmtlichen Eigenschaften mit seiner Auffassung als Dicyanacetimidoäthyläther übereinstimmen. Durch Ersatz des Imidwasserstoffes bildet er unbeständige Salze, die stark hydrolytisch gespalten sind; er ist dabei aber ebenso wenig eine eigentliche Säure wie das ebenfalls nur zwei Cyangruppen enthaltende Methylencyanid. Erst wenn durch Wiederabspaltung des Alkohols die dritte Cyangruppe wieder hergestellt ist, tritt die eigentliche Säure, das Isocyanoform, auf.

Methylcyanoform (Tricyanäthan), $CH_3.C:(CN)_3$.

Cyanoformnatrium reagirt garnicht, Cyanoformsilber erst bei höherer Temperatur mit Jodmethyl.

Cyanoformsilber wird im zugeschmolzenen Rohre mit etwas mehr, als der berechneten Menge Jodmethyl und etwas absolutem Aether zehn Stunden lang bei 75° digerirt. Die von den Silbersalzen abfiltrirte Flüssigkeit muss wegen der Flüchtigkeit des Tricyanäthans sehr rasch verarbeitet werden und zwar werden der Aether und das überschüssige Jodmethyl am besten nicht durch Destillation, sondern durch Aufblasen eines kräftigen Luftstromes auf die in einer flachen Schale befindliche Lösung möglichst rasch entfernt. Durch die hierbei erzeugte Kälte und die Kürze der Operationsdauer wird dem Verdampfen des Methylcyanoforms am erfolgreichsten entgegengewirkt. Es verflüchtigt sich indessen auch so theilweise, denn die Aetherdämpfe reizen ausserordentlich stark zu Thränen. Der Verdampfungsrückstand stellt lange, schwach gelbliche Nadeln dar, die auch noch nach dem Abpressen und Abwaschen mit Ligroïn gelblich bleiben und

erst durch nochmaliges Lösen in Aether und Verdunsten — allerdings unter erheblichem Verlust — fast farblos erhalten werden, während sich der Schmelzpunkt nicht wesentlich erhöht. Andere Reinigungsversuche waren wegen der bedeutenden Löslichkeit, Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit erfolglos.

Zur Analyse ist die Substanz kurze Zeit über Schwefelsäure zu trocknen.

$C_5N_3H_3$. Ber. C 57.07, H 2.87, N 40.06.
Gef. » 57.30, » 3.85, » 39.95.

Die Ausbeute an Tricyanäthan ist äusserst gering; sie beträgt, trotz vielfacher Variation des Darstellungsmodus, kaum mehr als 10 pCt. der berechneten.

Tricyanäthan schmilzt bei 93.5° und sublimirt beim sehr vorsichtigen Erhitzen in schönen, langen, farblosen Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Es ist in allen organischen Flüssigkeiten mit Ausnahme von Ligroïn leicht löslich, jedoch im Gegensatz zum Cyanoform nicht löslich in Wasser. Mit Wasserdampf ist es nur zum kleinsten Theil unverändert flüchtig; die Hauptmenge erleidet eine Zersetzung und zwar wohl primär nach der im ersten Theile angegebenen Gleichung in Aethylidencyanid und Cyansäure. Es lassen sich nämlich beim Kochen mit Wasser Kohlensäureanhydrid und Ammoniak, die Zersetzungsproducte der Cyansäure, nachweisen. Der durch Abdampfen concentrirte Rückstand erstarrte über Schwefelsäure langsam zu einer leicht zerfliesslichen Krystallmasse, die unscharf zwischen 60° und 65° schmolz. Obgleich dieselbe wegen schwieriger Beschaffung von genügenden Mengen Ausgangsmaterial nicht näher untersucht werden konnte, so erinnert sie doch in ihrer Wasserlöslichkeit und neutralen Reaction sehr an das Methylencyanid, dürfte also wohl im Wesentlichen aus Aethylidencyanid bestehen, um so mehr, als das analoge Benzylcyanoform hierbei wirklich Benzylmethylencyanid liefert. Auch spricht hierfür, dass aus Tricyanäthan durch Natron nach dem folgenden Versuche Isobernsteinsäure entsteht.

Tricyanäthan löst sich langsam und in der Kälte ohne Ammoniakentwickelung in Natronlauge; säuert man diese Lösung mit Salzsäure an, so tritt der intensiv stechende Geruch von Cyansäure auf. Beim Kochen der alkalischen Lösung entwickelt sich viel Ammoniak; wird bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung erhitzt, dann angesäuert und ausgeäthert, so hinterbleiben nach dem Concentriren und völligen Verdunsten im Exsiccator schön weisse Krystalle, die sich durch ihren Schmelzpunkt von 130° und alle übrigen Eigenschaften als Isobernsteinsäure erwiesen.

Benzylcyanoform (Tricyanäthylbenzol), $C_6H_5.CH_2.C:(CN)_3$.

Während Jodmethyl auf Cyanoformsilber selbst beim Kochen nicht reagirt, wirkt Benzyljodid schon bei gewöhnlicher Temperatur

so heftig, dass zur Darstellung des Benzylesters die zuerst in einem offenen Einschmelzrohr befindliche ätherische Benzyljodidlösung in einer Kältemischung mit einem Ueberschuss von Cyanformsilber versetzt werden muss. Nach dem Zuschmelzen des Rohres lässt man erst einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhitzt schliesslich nach sechs Stunden im siedenden Wasserbade. Das nach dem Erkalten erhaltene ätherische Filtrat der Silbersalze, welches trotz des im Ueberschuss angewendeten Cyanoformsilbers noch äusserst heftig nach Benzyljodid riecht, hinterlässt beim Verdunsten ein theilweise erstarrendes Oel, das nach dem Abpressen und Waschen mit Ligroïn aus Chloroform in gelblichen Nadeln krystallisirt.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab:

$C_{11}H_7N_3$. Ber. C 72.86, H 3.90, N 23.24.
Gef. » 71.80, » 4.90, » 23.44.

Der Fehlbetrag von mindestens 1 pCt. Kohlenstoff liess sich auch bei wiederholt frisch dargestellten Präparaten nicht verringern; dieselben zeigten im Gegentheil meist noch grössere Differenzen, während der Wasserstoffgehalt bis auf + 0.21 pCt. herabgedrückt werden konnte.

Tricyanäthylbenzol schmilzt ohne Zersetzung bei 138°, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, sublimirt aber beim vorsichtigen Erhitzen. Es ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln, auch in heissem Ligroïn löslich, unlöslich dagegen selbst in heissem Wasser.

Gegen heisses Wasser ist Benzylcyanoform also beständiger als Methylcyanoform; indessen tritt die analoge Reaction, nämlich Abspaltung einer Cyangruppe als Cyansäure, leicht in alkoholischer Lösung ein. Man braucht diese unter Erwärmen bereitete Lösung nur bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit lose verschlossen stehen zu lassen, um bei dieser sehr langsamen Verdunstung grosse, farblose, tafelförmige Krystalle zu erhalten. Die bräunlich-gelbe Mutterlauge giebt nach langem Stehen abermals eine farblose Krystallisation. Der abgeschiedene Körper erwies sich als reines

Benzylmalonitril, $C_6H_5 . CH_2 . CH(CN)_2$.

$C_{10}H_8N_2$. Ber. C 76.85, H 5.17, N 17.98.
Gef. » 76.93, » 5.27, » 18.13.

Benzylmalonitril reagirt neutral, schmilzt unzersetzt bei 78—79° und ist in Alkohol und warmem Aether löslich, unlöslich in Wasser. Beim Kochen von Benzylmalonitril wie auch von Benzylcyanoform mit Natronhydrat bildet sich unter Ammoniakentwickelung Benzylmalonsäure. Diese wurde isolirt und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol durch den Schmp. 117.5° identificirt.

Die Versuche, durch Einwirkung von Jodcyan auf Cyanoformsilber zum Tetracyankohlenstoff zu gelangen, verliefen ebenso resultatlos wie die, welche Schmidtmann mit Chlorcyan angestellt hatte.

Einige Versuche über die Salzbildungsfähigkeit und saure Natur des Cyanamids und seiner Verwandten seien zum Schluss kurz angefügt, zumal sie wenig Bemerkenswerthes ergaben, namentlich nicht mit Bezug auf die Frage, ob etwa bei der Salzbildung der Cyanamide intramolekulare Umlagerungen erfolgen.

Cyanamid reagirt neutral, sein Mononatriumsalz stark alkalisch. Wegen der weitgehenden Hydrolyse dieses Salzes lässt sich Cyanamid nicht titriren.

Dasselbe gilt vom sogenannten Dicyandiamid, dem Cyanguanidin, und dem Tricyantriamid.

Phenylcyanamid dagegen reagirt gegen Lakmus, nicht aber gegen Methylorange, sehr schwach sauer und lässt sich mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge und Phenolphtaleïn als Indicator scharf titriren, wobei jedoch die Röthung des Phenolphtaleïns schon nach Hinzufügen von $^2/_3$ der berechneten Menge Alkali auftritt, also in wässriger Lösung das neutral reagirende Salz:

$$([C_6H_5 . NNa . CN]_2 + C_6H_5 . NH . CN),$$

existirt. Das normale

Phenylcyanamidkalium, $C_6H_5 . NK . CN$,

wird aus den mit einander vermischten, absolut alkoholischen Lösungen der Componenten durch Aether als weisser Niederschlag von sehr stark alkalischer Reaction gefällt:

$C_7H_5N_2K$. Ber. 25.04 K. Gef. 24.47 K.

85. Heinrich Biltz: Triphenylvinylalkohol oder Triphenyläthanon.

(Eingegangen am 10. Februar.)

In einer Untersuchung über die Einwirkung von Chloral auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid[1]) fand ich vor einigen Jahren einen Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O$, den ich seinem Verhalten nach als Triphenylvinylalkohol, $(C_6H_5)_2C:C(OH).C_6H_5$, ansprach. Ein Körper von der gleichen Zusammensetzung und, soweit die kurze Mittheilung[2]) erkennen lässt, von den gleichen Eigenschaften ist von O. Saint-Pierre bei der Verseifung einer aus Di-

[1]) H. Biltz, diese Berichte 26, 1952 (1893). Ann. d. Chem. 296, 242 (1897).
[2]) O. Saint-Pierre, Bull. soc. chim. [3] 5, 292 (1891).

phenylmethankalium und Benzoylchlorid erhaltenen Substanz mit Jodwasserstoffsäure erhalten worden. Derselbe Körper wurde ferner in geringer Ausbeute und nicht ganz rein von F. Klingemann[1]) bei der Einwirkung von Diphenylacetylchlorid auf Benzol und Aluminiumchlorid gewonnen; mit ihm war ein Product identisch, das Delacre[2]) nach der Friedel-Crafts'schen Reaction aus Trichloracetylchlorid und Benzol erhielt und das von einem Mitarbeiter Delacre's, Gardeur[3]), näher untersucht wurde. Klingemann, Saint-Pierre und Delacre fassten ihre Substanzen als Triphenyläthanon, $(C_6H_5)_2CH.CO.C_6H_5$, auf. Die von ihnen erhaltenen Körper mit meinem Triphenylvinylalkohol zu vergleichen und weitere Beiträge zur Kenntniss ihrer Constitution zu bringen, habe ich mich mit Hrn. Dr. Flemming[4]) vereinigt.

Die Untersuchung stellte zunächst fest, dass die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Substanzen identisch sind, ein Zeichen für die an das Triphenylmethan erinnernde grosse Bildungsfreudigkeit des Körpers. Es ergab sich ferner, dass die von mir aufgestellte Enolformel dem Verhalten der Substanz in jeder Beziehung Rechnung trägt und dass die Ketonformel ausgeschlossen ist; auch nicht in einzelnen Reactionen findet eine Umlagerung zu ihr statt. Dies Resultat war um so interessanter, als von vornherein eine Desmotropie zwischen beiden Formen und eine leichte Ueberführbarkeit der einen Form in die andere anzunehmen war; wahrscheinlich begünstigt die Gegenwart zweier Phenylgruppen am selben Kohlenstoffatom die Oxymethylenform, denn auch der entsprechende, um eine Phenylgruppe ärmere Körper ist als Diphenylvinylalkohol[5]) anzusehen.

Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe wurde bewiesen durch die glatte Darstellung einer Acetylverbindung[6]) und einer im Folgenden beschriebenen Benzoylverbindung. Darin, dass es nicht gelang, mit Phenylisocyanat ein Urethan[7]) zu gewinnen, kann nicht

[1]) F. Klingemann, Ann. d. Chem. 275, 88 (1893).

[2]) M. Delacre, Association française pour avancement des sciences, 21. session, Congress de Pau, Bd. 1, 181 (1892). Bull. soc. chim. [3] 13, 857 (1895).

[3]) Gardeur, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 34, 67 (1897).

Hr. Gardeur beabsichtigte seine Untersuchung fortzusetzen; trotzdem glaube ich von der Veröffentlichung meiner Versuche nicht Abstand nehmen zu brauchen, da durch sie die von mir aufgestellte Formel meines Triphenylvinylalkohols gestützt wird. Hrn. Gardeur von der Fortsetzung meiner Versuche persönlich in Kenntniss zu setzen, war mir leider nicht möglich, da ich seine zur Zeit ihres Erscheinens von mir übersehene Arbeit erst neuerdings kennen gelernt habe.

[4]) P. Flemming, Dissertation, Kiel 1898, S. 41 ff.

[5]) L. Claisen, diese Berichte 25, 1781 (1892).

[6]) H. Biltz, Ann. d. Chem. 296, 245 (1897). [7]) ebenda 296, 246.

ein Grund gegen die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe gesehen werden, nachdem Knoevenagel[1]) nachgewiesen hat, dass manche Alkohole (z. B. Triphenylcarbinol) nicht mit Phenylisocyanat reagiren.

Dagegen zeigte die Substanz keine Ketonreaction. Sämmtliche Versuche[2]), ein Oxim oder Phenylhydrazon[3]) zu erhalten, waren vergeblich; ebenso wenig waren neue Versuche, sie mit Hydrazin oder Anilin in Reaction zu bringen, von Erfolg. Nun sind allerdings einige Ketone bekannt, die sich nicht in Oxime[4]) oder Phenylhydrazone überführen lassen, z. B. das β-Benzpinakolin, $(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5$, und das Phenylmesitylketon, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_5$, sodass die Annahme nahe liegt, ein Triphenyläthanon, das namentlich dem β-Benzpinakolin nahe steht, könne als Keton bestehen, ohne Oxim und Phenylhydrazon zu bilden. Dieser Einwand ist aber nicht stichhaltig, da der nächste Verwandte unseres Körpers, das Phenylbenzoïn, $(C_6H_5)_2(OH)C.CO.C_6H_5$, das einer näheren Untersuchung unterworfen wurde, sowohl ein Oxim[5]) giebt, als auch leicht in das im Folgenden beschriebene Hydrazon übergeführt werden kann.

Aus der Synthese der Substanz aus Diphenylessigsäurechlorid und Benzol[6]) auf die Ketonformel zu schliessen, ist verfehlt, da diese Reaction durchaus nicht glatt verläuft, vielmehr Triphenylmethan als Hauptproduct liefert; ebenso wenig ist die Delacre'sche Synthese zur Constitutionsbestimmung geeignet, da sie dazu viel zu energisch verläuft.

Für das Vorhandensein einer Doppelbildung spricht die eigenartige Anlagerung[7]) von Aethylalkohol an den Triphenylvinylalkohol, die unter gleichzeitiger Oxydation zum Aethyläther des Phenylbenzoïns führt; denn sie stellt ein Beispiel der von Claisen[8]) zuerst festgestellten Anlagerungsfähigkeit von Alkoholen an Kohlenstoffdoppelbindungen dar. Ein — übrigens mit grösster Leichtigkeit auch bei niederer Temperatur entstehendes — Bromadditionsproduct war nicht isolirbar, weil es sofort unter Abspaltung von Bromwasserstoff zerfällt.

[1]) E. Knoevenagel, Ann. d. Chem. 297, 140 (1897).

[2]) M. Delacre, Bull. soc. chim. [3] 13, 859 (1895); H. Biltz, Ann. d. Chem. 296, 243 (1897).

[3]) Das erst nach monatelangem Stehen einer essigsauren Triphenylvinylalkohollösung mit Phenylhydrazin erhaltene Product Gardeur's (l. c. Seite 81) ist wohl kaum als ein normales Phenylhydrazon anzusehen.

[4]) A. Hantzsch, diese Berichte 23, 2772 (1890).

[5]) M. Delacre, Bull. soc. chim. [3] 13, 861 (1895).

[6]) F. Klingemann, Ann. d. Chem. 275, 38 (1893).

[7]) H. Biltz, diese Berichte 29, 2080 (1896).

[8]) L. Claisen, Ann. d. Chem. 218, 141 (1883).

$$(C_6H_5)_2\overset{Br}{C} - \overset{Br}{C}(OH)C_6H_5 = (C_6H_5)_2\overset{Br}{C}.CO.C_6H_5 + HBr,$$

wobei das von Delacre[1]) zuerst gewonnene Triphenylbromäthanon in fast quantitativer Ausbeute entsteht. Auf jeden Fall spricht die leichte und vollständige Bildung dieser Körper für die Triphenylvinylalkoholformel des Ausgangsmaterials und gegen die Triphenyläthanonformel: bei letzterer wäre der leichte Ersatz eines aliphatischen Wasserstoffatoms[2]) durch Halogen nicht zu erklären. Zu dem gleichen Resultate führte die physikalisch-chemische Prüfung der Substanz nach der Drude'schen Methode auf ihre Absorptionsfähigkeit für elektrische Schwingungen.

Diesem Beweismaterial gegenüber ist die Ketonformel, die am eingehendsten in der experimentell werthvollen Arbeit Gardeur's[3]) vertheidigt worden ist, nicht mehr aufrecht zu erhalten. Auch Gardeur verschliesst sich dem nicht, dass fast alle von ihm untersuchten Reactionen auch mit der Triphenylvinylalkoholformel erklärt werden können und dass diese für einige Reactionen vorzuziehen sei. Die glatt vor sich gehende Acetylirung war ihm nicht bekannt; ein Benzoylderivat darzustellen war ihm nur bei mehrtägigem Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 240° — also unter Bedingungen, bei denen eine etwaige Umlagerung leicht vor sich gehen konnte — gelungen. Von den zwei für ein Benzoat möglichen Formeln:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2\overset{\cdot\cdot}{C} \\ C_6H_5.CO.CO.C_6H_5\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}(C_6H_5)_2\overset{\cdot}{C}.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.CO\end{matrix},$$

entschied er sich für die erstere, hielt aber trotzdem die Ketonformel des zu Grunde liegenden Körpers aufrecht. Dadurch war er gezwungen, bei der glatt vor sich gehenden Verseifung eine Umlagerung anzunehmen. Das aus dem Triphenylvinylalkohol zu erhaltende Natriumderivat giebt mit Chlorbenzol in der Hitze Triphenylmethan, woraus auf ein intermediäres $(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5$ und ferner auf $(C_6H_5)_2(Na)C.CO.C_6H_5$ für die Natriumverbindung geschlossen werden könnte; mit vollem Rechte wird diese Reaction, die wohl nur für die grosse Neigung zur Bildung von Triphenylmethan spricht, auch von Gardeur als nicht beweiskräftig für die Formel des Triphenylvinyl-

[1]) M. Delacre, Bull. soc. chim. [3] 13, 861 (1895).

[2]) Die eigenen Versuche Gardeur's (l. c. pg. 85) sprechen für diese Anschauung: es gelang ihm nicht, den Triphenyläthylalkohol glatt zu einem Triphenylbromäthylalkohol, $(C_6H_5)_2BrC.CH(OH)C_6H_5$, zu bromiren; es bildete sich vielmehr Triphenylbromäthylen, $(C_6H_5)_2C:CBr.C_6H_5$.

[3]) A. Gardeur, Bulletin de l'Académie royale de Belgique [3] 34, 67 (1897).

alkohols erklärt[1]). Ebenso wenig kann, wie schon erwähnt, der Uebergang in Phenylbromdesoxybenzoïn, $(C_6H_5)_2Br.CO.C_6H_5$, für die Ketonformel im Feld geführt worden.

Somit bleiben ihm für die Ketonnatur des Körpers nur noch zwei Gründe über; nämlich die Bildung aus Säurechloriden, die aber nicht beweiskräftig ist, da bei Aluminiumchloridreactionen, wie auch sonst bei unter starker Temperaturerhöhung verlaufenden Reactionen, erfahrungsgemäss vielfach Umlagerungen eintreten, und zweitens die Existenz eines Phenylhydrazons. Dieses Phenylhydrazon ist aber ein sehr zweifelhafter Körper. Schon der Umstand, dass es nicht gelang, entweder ein Oxim oder ein Hydrazon zu gewinnen, spricht dagegen. Es fehlt jeder Beweis, dass der von Gardeur durch dreimonatelanges Stehen einer Lösung von Triphenylvinylalkohol und Phenylhydrazin in Eisessig erhaltene Körper wirklich das gesuchte Phenylhydrazon sei; die Analyse gab fast ein halbes Procent Stickstoff zu viel; Kohlenstoff und Wasserstoff sind nicht bestimmt worden, ebenso wenig das Molekelgewicht. Dass die angewandte Methode zur Bildung eines Phenylhydrazons geeignet sei, ist wenig wahrscheinlich, denn das nahestehende Phenylbenzoïn gab nach der gleichen Methode eine Substanz, die ihrer Analyse zu Folge unzweifelhaft nicht das Phenylhydrazon war. Somit ist es auch Gardeur nicht gelungen, irgend einen stichhaltigen Beweis für die von ihm vertheidigte Formel zu bringen.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Triphenylvinylalkohols nach Delacre.

80 g Trichloracetylchlorid wurden in 800 g Benzol gelöst; zu der auf 30—40° erhitzten Mischung wurden in kurzen Zwischenräumen nach und nach 100 g (statt 240 g, Delacré) aus Aluminium nach der Gattermann'schen Vorschrift bereitetes Aluminiumchlorid gegeben und die Temperatur nach und nach auf etwa 70° gesteigert. Nach drei Stunden war die Reaction beendigt; die Benzollösung wurde, nach Entfernung der Aluminiumverbindungen mittels Wassers, eingeengt und mit wenig Alkohol zur Krystallisation gestellt; so schied sich die Hauptmenge des gebildeten Triphenylvinylalkohols aus; der Rest wurde durch weiteren, geeigneten Zusatz von Alkohol zur Mutterlauge erhalten. Durch Umkrystallisiren des Products aus Benzol-Alkohol,

[1]) Die Kaliumverbindung ist unzweifelhaft das normale Kaliumalkoholat des Triphenylvinylalkohols; gebildet wird sie nach der von J. W. Brühl und mir (diese Berichte **24**, 649 (1891)) zur Alkoholatdarstellung angegebenen Methode, nämlich durch Erhitzen der Xylollösung des Alkohols mit Kalium. Ihre Constitution ist dadurch klar gelegt, dass sie mit Benzoylchlorid in das bekannte Benzoat des Triphenylvinylalkohols vom Schmp. 153° übergeht.

Destillation und nochmaliges Umkrystallisiren wurde der Körper leicht rein erhalten. Die Ausbeute betrug bis zu 47 g (30 g, Delacre).

Um die Reaction zu Ende zu führen, ist, wie angegeben, ein stärkeres Erwärmen nöthig. Versuche, die Ausbeute durch Milderung der Reactionsbedingungen, wie Bouveault[1]) für Ketondarstellungen empfohlen hat, zu verbessern, führten nur zu einer erheblichen Verschlechterung der Ausbeute.

Die so gewonnene Substanz war in jeder Beziehung identisch mit meinem Triphenylvinylalkohol.

Triphenylvinylbenzoat, $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C\\ \vdots\\ C_6H_5.C.O.CO.C_6H_5\end{matrix}$.

Das Benzoat des Triphenylvinylalkohols wird leicht[2]) gewonnen, wenn ein Theil Triphenylvinylalkohol und ein Theil Benzoylchlorid mit drei Theilen reinen Pyridins[3]) etwa 3½ Stunden am Steigrohre im Sieden erhalten werden. Beim Versetzen der Lösung mit Alkohol scheidet sich der gebildete Ester bald in Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die Krystalle sind flache, meist sternförmig gruppirte Prismen, die bei 153° am kurzen Thermometer schmelzen.

$C_{27}H_{20}O_2$. Ber. C 86.2, H 5.3.
Gef. » 86.3, » 5.8.

Durch Aufkochen mit etwas alkoholischem Kali wird das Benzoat leicht verseift, wobei Triphenylvinylalkohol quantitativ zurückgewonnen werden kann. Säuren gegenüber ist das Benzoat recht beständig; auch bei zweistündigem Kochen mit alkoholischer Salzsäure blieb es unverändert.

Phenylbenzoïn, $(C_6H_5)_2(OH)C.CO.C_6H_5$.

Delacre erhielt das Phenylbenzoïn zuerst und zwar durch Einwirkung von Brom auf Triphenylvinylalkohol unter Bromwasserstoffabspaltung und Zerlegung des Reactionsproducts mit Wasser. Diese Darstellungsmethode zeigte sich aber als wenig empfehlenswerth, da es nur durch mehrfaches Umkrystallisiren gelang, ein halogenfreies Präparat zu erhalten. Bequemer oxydirt man mit Salpetersäure. 6 g reiner Triphenylvinylalkohol werden in 25 g Eisessig gelöst; die Mischung wird mit 9 g concentrirter Salpetersäure etwa fünfzehn Minuten in gelindem Sieden erhalten. Durch Eingiessen in Wasser wird das Reactionsproduct als bald erstarrendes Oel gefällt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Zweck-

[1]) L. Bouveault, Bull. soc. chim. [3] 17, 1020 (1897).

[2]) A. Gardeur erhielt das Benzoat nur durch mehrtägiges Erhitzen von Triphenylvinylalkohol mit Benzoylchlorid im Rohre auf 240°. Er giebt den Schmelzpunkt 151° an.

[3]) A. Einhorn und F. Hollandt, Ann. d. Chem. 301, 95 (1898).

mässig kocht man die alkoholische Lösung zunächst mit Thierkohle, da schon geringe Verunreinigungen die Abscheidung von Krystallen hindern; beim Verarbeiten der Mutterlauge befördert man die Krystallbildung am besten durch Einimpfen.

Das durch mehrfaches Umkrystallisiren völlig gereinigte Präparat besteht aus feinen Nädelchen, die keine deutliche Endausbildung zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 84—85°. In Wasser und Ligroïn ist die Substanz schwer löslich, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform; ausser aus verdünntem Alkohol kann man sie auch aus einem Gemische von Chloroform und Ligroïn umkrystallisiren.

Durch kurzes Kochen der alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge Stannochlorid und Salzsäure wird das Phenylbenzoïn glatt zu Triphenylvinylalkohol reducirt; Phenylhydrobenzoïn bildete sich so nicht.

Phenylbenzoïnhydrazin, $\begin{array}{l}(C_6H_5)_2\dot{C}.OH\\ C_6H_5.C:N:NH_2.\end{array}$

1 g Phenylbenzoïn wurde mit 0.4 g Hydrazinhydrat und 5 g Alkohol während fünf Stunden im Rohre auf 100° erhitzt. Nach dem Oeffnen des erkalteten Rohres begannen sich farblose Krystalle auszuscheiden, die nach einiger Zeit abgesogen wurden. Das Filtrat wurde mit Wasser gefällt und die sich dabei ausscheidenden, weniger reinen Reste des Reactionsproductes durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Thierkohle gereinigt und krystallisirt. Durch Umkrystallisiren der Gesammtmenge aus Alkohol wurde die Substanz gereinigt. So entstanden farblose Nadeln, die bei 167—168° (k. Th.) schmolzen. In kaltem Alkohol und Aether ist die Hydrazinverbindung schwer, in heissem Xylol leicht löslich. Eine Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 9.2 pCt. Stickstoff, ber. 9.3 pCt. Stickstoff.

Aus Triphenylvinylalkohol konnte nach der gleichen Methode kein Condensationsproduct mit Hydrazin erhalten werden; vielmehr wurde das Ausgangsmaterial quantitativ zurückgewonnen.

Phenylbenzoïn-*m*-nitrobenzal-azin,

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2\dot{C}.OH\\ (C_6H_5).\dot{C}:N.N:CH.C_6H_4.NO_2.\end{array}$$

Um die beschriebene Hydrazinverbindung als solche zu charakterisiren, wurde ein Condensationsproduct mit *m*-Nitrobenzaldehyd hergestellt. Gleiche Molekelmengen beider Substanzen wurden fein gepulvert, gemischt und im Oelbade etwa 1½ Stunden auf 130—140° erhitzt. Dabei schmolz die Masse und Wasser destillirte in die höheren Theile des Kölbchens. Nach dem Abkühlen wurde das amorph aussehende Reactionsproduct mit wenig Alkohol verrieben und

nach einiger Zeit abgesaugt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es gereinigt: hellgelbe, durchsichtige, zu Büscheln vereinigte Nädelchen, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 123° schmolzen. Die Analyse ergab 74.2 pCt. C, 4.7 pCt. H, während sich berechnet 74.5 pCt. C, 4.8 pCt. H.

Elektrische Absorption des Triphenylvinylalkohols.

Nach den Drude'schen Untersuchungen absorbiren im Allgemeinen hydroxylhaltige Körper elektrische Wellen von hoher Schwingungszahl, während hydroxylfreie Körper dies nicht thun. Es war von Interesse, das Verhalten des Triphenylvinylalkohols nach dieser Methode zu untersuchen und ihn mit einer Reihe nahe stehender Substanzen zu vergleichen. Letzteres war nöthig, weil mehrfach phenylirte Körper bisher noch nicht in dieser Richtung geprüft sind. Die Untersuchung wurde unter freundlicher Mitarbeit des Hrn. Dr. Apt im physikalischen Institute der hiesigen Universität ausgeführt, wobei der von Drude[1]) beschriebene kleine Apparat Verwendung fand.

Mit sämmtlichen Substanzen wurden Beobachtungen am geschmolzenen und am erstarrten Präparate angestellt. Die Substanzen befanden sich in einem kleinen, unten zu einem Kügelchen aufgeblasenen Röhrchen mit Zuleitungen, wie sie in Fig. 8 (Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 285 (1897)) gezeichnet sind. Durch Unterhalten einer kleinen Gas-Sparflamme wurden sie geschmolzen und die Beobachtungen dicht oberhalb des Schmelzpunktes angestellt.

Dabei absorbirten folgende hydroxylfreie Substanzen: Triphenylmethan, Triphenyläthan (Schmp. 54°), Tetraphenyläthan, Tetraphenyläthylen, Triphenylvinylbenzoat, α- und β-Benzpinakolin[2]) weder im geschmolzenen noch im erstarrten Zustande, verhielten sich also der Drude'schen Regel völlig entsprechend. Ferner zeigten folgende hydroxylhaltige Substanzen im geschmolzenen Zustande sehr starke Absorption: Phenylbenzoïn, Benzoïn, Hydrobenzoïn, während sie erstarrt die elektrischen Schwingungen nicht absorbirten. Ihnen schliesst sich der Triphenylvinylalkohol völlig an. Diese Beobachtung spricht für die Carbinolformel, ist aber natürlich nicht als sicherer Beweisgrund anzusehen, da schon Drude Ausnahmen von dieser Regel constatirt hat. Und auch bei den dem Triphenylvinylalkohol näher stehenden Substanzen fanden sich zwei solche, nämlich das hydroxylhaltige Triphenylcarbinol, das weder im festen, noch im flüssigen Zustande absorbirte, und das hydroxylfreie Phenylbenzoïnäthylat, das im geschmolzenen Zustande deutlich absorbirte.

[1]) P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 270 (1897).

[2]) β-Benzpinakolin zeigte im unterkühlten Zustande geringe Absorption, die beim Erstarren sofort verschwand.

Danach steht das Verhalten des Triphenylvinylalkohols schnell schwingenden elektrischen Wellen gegenüber in vollem Einklange mit den Ergebnissen der chemischen Untersuchung. Für die Methodik ergiebt sich die Regel, das elektrische Verhalten möglichst an der geschmolzenen Substanz zu prüfen[1]).

Kiel, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

[1]) P. Drude, diese Berichte 30, 917 (1897).

Berichtigungen.

Jahrg. 32, S. 355, Z. 2 v. u. muss die Gleichung (3) folgendermaassen lauten:

$$K = \frac{1}{t}\left\{\frac{a+b}{2a^2} \cdot \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2} - \frac{x}{a(a-x)}\right\}.$$

» 32, » 371, » 2 v. o. muss die Gleichung (5a) folgendermaassen lauten:

$$K = \frac{1}{t.c}\left\{2.3\,a \log \frac{a}{a-x} - x\right\}.$$

» 32, » 376, » 7 v. u. lies: »Diäthylanilin« statt »Diäthylamin«.

» 32, » 378, » 8 v. o. » »K« statt »Kalium«.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 13. März 1899.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Der Vorsitzende bedauert, abermals eine schmerzliche Trauerbotschaft mittheilen zu müssen. Am 1. März hat die Gesellschaft durch das Hinscheiden des ordentlichen Professors an der Technischen Hochschule zu München,

Dr. Wilhelm v. Miller,

eines ihrer treuesten Mitglieder verloren. Im Lehrerkreise der Anstalt, welcher er sein Wirken bis in die letzten Lebenstage widmete, wie im Kreise der wissenschaftlichen Fachgenossen wird sein Tod eine schmerzliche Lücke hinterlassen.

W. v. Miller war 1848 zu München als Sohn des Erzgiessers Ferdinand v. Miller geboren. Auf Wunsch seines Vaters studirte er zunächst Jura, wandte sich dann aber, durch Liebig's Vorträge angeregt, der Chemie zu. Seine Lehrer waren E. Erlenmeyer und A. W. v. Hofmann; beider Unterricht genoss er mit Eifer und jugendlicher Begeisterung, besonders war es das in Berlin zugebrachte Jahr, welches einen mächtigen Einfluss auf ihn ausgeübt hat.

W. v. Miller's Thätigkeit ist ausschliesslich der Münchener Technischen Hochschule zu Gute gekommen, an welcher er sich 1876 als Privatdocent habilitirte und sodann von 1883 an als ordentlicher Professor für allgemeine Chemie gewirkt hat. Diese Stellung bot ihm ausgiebige Gelegenheit, sein hervorragendes Lehrtalent sowohl in den Vorlesungen wie im praktischen Unterrichte zu entfalten. Den letzteren förderte er besonders durch das in Gemeinschaft mit H. Kiliani herausgegebene treffliche »Lehrbuch der anorganischen Analyse«, welches vielfache Verbreitung gefunden hat. Ebenso erwarb er sich um das ihm anvertraute Laboratorium viele Verdienste, so namentlich durch die Errichtung einer elektrochemischen Abtheilung, welche zu den erstgeschaffenen Anstalten dieser Art gehört.

Die organische Chemie verdankt W. v. Miller eine grosse Reihe ergebnissreicher und sorgfältiger Untersuchungen. Besonders das Gebiet der Condensationsproducte zwischen Aldehyden und Basen ist

von ihm mit unermüdlicher Ausdauer und schönem Erfolg durchforscht worden. Diesem Gebiete gehört auch die wichtige Entdeckung der »Chinaldin-Synthese« durch Doebner und v. Miller an. Auch praktischen Fragen wandte er sich mit Interesse zu; in Gemeinschaft mit Harz glückte es ihm, die Technik der alten cyprischen Goldfäden wieder aufzufinden.

Miller's eifrige Thätigkeit wurde im Herbst vergangenen Jahres durch das Auftreten eines Darmleidens gehemmt, dessen gefahrdrohender Charakter eine Operation nöthig machte. Nach derselben nahm der Kranke trotz seines bedenklichen Zustandes die Lehrthätigkeit wieder auf und führte sie in heldenmüthiger Weise bis zum 25. Februar durch. Ein sodann vorgenommener abermaliger operativer Eingriff verlief zwar glücklich, aber nach einigen Tagen trat plötzlich Herzschwäche ein, die am 1. März zum Tode führte. Unter imposanter Trauerfeierlichkeit wurde die Leiche W. v. Miller's bestattet; die grosse Theilnahme gab Zeugniss von der allgemeinen Hochachtung und Liebe, welche der Verstorbene sich nicht nur unter den Fachgenossen, sondern auch in weiten Kreisen seiner Vaterstadt erworben hatte.

Der Vorsitzende beschränkt sich für heute auf diesen kurzen Nachruf; einen ausführlichen Nekrolog hat Hr. O. Doebner (Halle), welcher lange Zeit mit dem Dahingeschiedenen durch innige Freundschaft verbunden war, für das Schlussheft des jetzigen Jahrganges der »Berichte« zugesagt.

Die Versammlung ehrt das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von den Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die der Sitzung beiwohnenden auswärtigen Mitglieder, Hrn. Prof. Dr. C. Friedheim aus Bern und Hrn. Prof. Dr. E. Lippmann aus Wien.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Caspari, C. E.,
Frape, G. E.,
Lindley, W. P.,
} Baltimore;

Shepherd, F. I., Cincinnati;
Dunlap, F. L., Worcester;
Otto, H., Wien;
Pregel, Dr. F., Graz;
Glässner, A., Prag;

Nissen, P.,
Babinski, J. v.,
} Riga;

Klappert, E.,
Emmerich, W.,
} Marburg;

Schiess, E., Basel;
Merckens, O., Eschweiler;
Callsen, Dr. F., Berlin;
Ronna, M.,
Preiswerk, E.,
Kraus, P.,
Hollerith, O.,
König, J.,
Talbott, B. E.,
} Strassburg i. E.;
Klünder, T.,
Klünder, U.,
Calov, G.,
Reuter, M.,
Terheggen, A.,
Matz, G.,
Schmidt, H.,
Veit, L.,
Schönherr, P.,
Behn, H.,
Albrecht, H.,
Schramm, Q.,
Vossen, F.,
Friese, O.,
Gross, A.,
} Rostock;
Reichel, I., Heidelberg;
Merkel, E.,
Cassel, J.,
Gember, L. v.,
Voss, F.,
} Erlangen;
Hauser, O., München;
Wieckel, Dr. H., Erkner;
Ebeling, Dr. A.,
Fischer, Dr. O.,
} Hannover;
Paack, Dr. F., Freiburg;
Klein, Dr. I., Proskau;
Kaserer, H.,
Hauser, M.,
Grätz, B.,
Eisenstein, C.,
Biach, O.,
Kaufler, F.,
Liebschütz, J.,
} Wien;
Sicherer, W. v., München;

Ostermeyer, L., Isenburg;
Geiger, T., Padua;
Darzens, } Paris.
Santoz, }

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Gabler, Max, Chem. Inst., Jena (durch P. Duden und P. Rabe);

Schlotterbeck, Fritz, Herrenbergstr. 38, Tübingen (durch C. Bülow und E. Seel);

Karpeles, Josef, Ebendorferstr. 6, Wien I (durch S. Blumenfeld und P. Jacobson);

Lingenbrink, Edmund, Obere Karlstr. 10,
Rigaud, Moritz, Henkestr. 28,
Zeiss, Walter, Südl. Stadtmauerstr. 22,
Petermann, Albert, Theaterplatz 3,
} Erlangen (durch O. Fischer und M. Busch);

Oppenheim, Alfred, Michaelkirchstr. 2, Berlin S.O. (durch S. Gabriel und J. Colman);

Dootson, J. W., M. A. 6 Park side, Cambridge (durch H. J. H. Fenton und W. I. N. Spivey).

Wolffram, Hans, Mittel-Tragheim 24 A, Königsberg i. Pr. (durch W. Lossen und R. Blochmann).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrsggbn. von Felix B. Ahrens. IV. Band, Heft 1—3: M. Dennstedt, Die Entwickelung der organischen Elementaranalyse. Stuttgart 1899.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

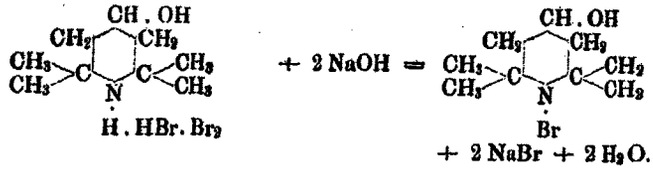
Der Schriftführer:
i. V.
C. Schotten.

Mittheilungen.

86. A. Samtleben: Ueber Perbromide einiger cyclischer Acetonbasen.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Vor Kurzem habe ich über Perhaloïde von fettaromatischen, tertiären Aminen[1]) berichtet und im Anschluss daran die Perbromide vom Triacetonalkamin und *N*-Methyltriacetonalkamin beschrieben. Es zeigte sich, dass das Perbromtriacetonalkaminbromhydrat unter dem Einflusse von Alkalien leicht in *N*-Bromtriacetonalkamin übergeführt wird:



Der letztere Körper ist ebenso wie das von Pauly[2]) beschriebene *N*-Bromtriacetonamin ein Analogon zu den von A. W. Hofmann, Tscherniak und Raschig[3]) dargestellten Halogenalkylaminen, indem er wie diese mit Säuren sein Brom verliert, sich aber gegen Wasser und Alkalien beständig erweist.

Die leichte Ueberführbarkeit des Perbromtriacetonalkaminbromhydrats in *N*-Bromtriacetonalkamin veranlasste mich, auch von einigen anderen, cyclischen Acetonbasen die Perbromide darzustellen und sowohl auf ihr Verhalten gegen Alkalien als auf ihre Veränderungen beim Erhitzen zu prüfen. Die vorliegende Abhandlung enthält die Resultate davon.

Perbrom-*N*-methyltriacetonalkaminbromhydrat,

$$\begin{array}{l} (OH)CH\,.\,CH_2 \text{———} C(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad CH_2\,.\,C(CH_3)_2\,.\,N(CH_3)\,.\,HBr\,.\,Br_2 \end{array}$$

Der orangerothe Körper wurde bereits an anderer Stelle[4]) beschrieben. Die daselbst befindliche Angabe, dass das Perbromid unter dem Einflusse von verdünnter Natronlauge oder Sodalösung in einen gelben, bromhaltigen Körper vom Schmp. 67.5° übergeht, bedarf der Berichtigung.

---

[1]) Diese Berichte 31, 1141. [2]) Diese Berichte 31, 669.

[3]) Diese Berichte 8, 1470; 9, 146; 16, 558; 23, Ref. 386. Ann. der Chem. 230, 222.

[4]) Diese Berichte 31, 1148.

Digerirt man nämlich das frisch bereitete Perbromid mit Sodalösung, so wird zum grossen Theile das Brom abgespalten und Methyltriacetonalkamin zurückgebildet. Mit einer geringeren Menge des Perhaloïds reagirt dagegen das Alkali so, dass ein unlöslicher, hellgelber Körper entsteht, der nach öfterem Umkrystallisiren aus Ligroïn den constanten Schmp. 101° zeigt und in langen Nadeln krystallisirt. Derselbe stimmt im Schmelzpunkt und seinen sonstigen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen *N*-Bromtriacetonalkamin überein. Eine Analyse bestätigte die Identität.

$C_9H_{18}NOBr$. Ber. Br 33.89. Gef. Br 33.78.

Diese in untergeordneter Weise stattfindende Bildung von *N*-Bromtriacetonalkamin aus dem Perbromid des *N*-Methyltriacetonalkaminbromhydrats ist insofern von Interesse, als sie ein Beispiel bietet für die Umwandlung eines tertiären in ein secundäres Amin. Da es leicht gelingt, das *N*-Bromtriacetonalkamin durch Kochen mit verdünnten Säuren in Triacetonalkamin überzuführen, so ist mithin diese Umwandlung auf dem Wege über das Perbromid erreicht.

γ-Bromtetramethylpiperidin, $\begin{matrix} Br.HC.CH_2 \cdots C(CH_3)_2 \\ H_2C.C(CH_3)_2.NH \end{matrix}$.

Pauly und Harries[1]) haben bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Vinyldiacetonalkamin das γ-Bromtrimethylpiperidin erhalten.

Auf gleiche Weise gelangt man zum γ-Bromtetramethylpiperidin, wenn man Triacetonalkamin mit der vierfachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure im Digestionsrohr eine Stunde auf 150° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Bromhydrat der Base in braun gefärbten Nadeln aus. Zur Reinigung kocht man die wässrige Lösung mit Thierkohle und krystallisirt einige Male aus heissem Wasser (Löslichkeit 1 : 10) um. Die Analyse des in schönen Nadeln krystallisirenden Salzes gab folgende Werthe:

$C_9H_{19}NBr_2$. Ber. C 35.88, H 6.31, N 4.65.
Gef. » 35.94, » 6.59, » 5.18.

Die zugehörige Base erhält man leicht beim Verreiben des Bromhydrates mit Sodalösung oder verdünnter Natronlauge als weisses Pulver. Sie löst sich leicht in Ligroïn und Benzol und hinterbleibt beim Verdunsten ihrer methylalkoholischen Lösung in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 45°.

Bei längerem Liegen an der Luft lagert sich das γ-Bromtetramethylpiperidin langsam in Triacetoninbromhydrat um, was man am Steigen des Schmelzpunktes des an der Luft verweilenden Präparates bemerkt.

---

[1]) Diese Berichte 31, 666.

Die Base besitzt die Fähigkeit zu sublimiren, zersetzt sich aber dabei theilweise unter Verbreitung eines Geruches nach Trimethylamin. Die Brombestimmung lieferte folgende Zahlen:

$C_9H_{16}NBr$. Ber. Br 36.36. Gef. Br 36.13.

Perbrom-γ-bromtetramethylpiperidinbromhydrat,

$$\begin{array}{l} Br.HC.CH_2 \quad C(CH_3)_2 \\ H_2C.C(CH_3)_2.NH.HBr.Br_2 \end{array}$$

Wird das Bromhydrat des γ-Bromtetramethylpiperidins in verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst und in der Kälte mit der molekularen Menge Brom versetzt, so scheidet sich das Perbromid als orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus.

Derselbe löst sich sehr leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungsmittel in Gestalt von Nadeln zurück, die keinen Schmelzpunkt zeigen, sondern sich bei Steigerung der Temperatur allmählich zersetzen. Beim Liegen an der Luft zerfällt der Körper in seine Componenten, desgleichen beim Kochen mit Wasser. In Berührung mit Jodkaliumlösung setzt er Jod in Freiheit. Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

$C_9H_{19}NBr_3$. Ber. Br 69.41. Gef. Br 69.11.

***N*-Brom-γ-bromtetramethylpiperidin,**

$$\begin{array}{l} Br.HC.CH_2 \quad C(CH_3)_2 \\ H_2C.C(CH_3)_2.NBr \end{array},$$

wird erhalten, wenn man den vorigen Körper mit verdünnter Sodalösung verreibt. Dabei geht die orangerothe Farbe des Perbromids in eine gelbe über, und man erhält das *N*-bromirte γ-Bromtetramethylpiperidin in nahezu quantitativer Ausbeute. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Benzol und Ligroïn. Aus letzterem krystallisirt es in centimeterlangen, gelben Prismen vom Schmp. 45°. Der Körper riecht stark nach Campher und scheidet aus Jodkalium Jod ab. Ammoniak sowohl wie verdünnte Salzsäure und Bromwasserstoffsäure spalten in der Hitze das am Stickstoff substituirte Brom ab unter Rückbildung von γ-Bromtetramethylpiperidin. Im Gegensatz dazu ist das *N*-Brom-γ-bromtetramethylpiperidin sehr beständig gegen kochendes Wasser und heisse Alkalien.

$C_9H_{17}NBr_2$. Ber. C 36.12, H 5.68, Br 53.51.
Gef. » 36.46, » 6.02, » 53.38.

Perbrom-γ-Jodtetramethylpiperidinbromhydrat,

$$\begin{array}{l} J.HC-CH_2 \quad C(CH_3)_2 \\ H_2C-C(CH_3)_2-NH.HBr.Br_2. \end{array}$$

Das von E. Fischer [1]) durch Anlagerung von Jodwasserstoff an Triacetonin gewonnene γ-Jodtetramethylpiperidin kann analog dem

[1]) Diese Berichte 17, 1791.

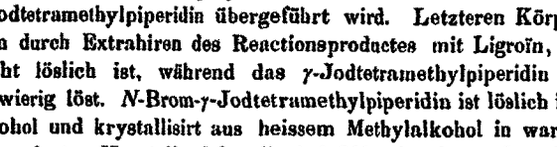
γ-Bromtetramethylpiperidin erhalten werden, wenn Triacetonalkamin mit 4 Theilen rauchender Jodwasserstoffsäure im Einschlussrohr auf 150° etwa eine Stunde lang erhitzt wird.

Durch Verreiben des entstehenden Jodhydrats mit Natronlauge erhält man die Base, welche die von E. Fischer angegebenen Eigenschaften besitzt und bei 90° schmilzt.

Wird das Bromhydrat derselben in viel Wasser gelöst und mit Bromlösung in der Kälte versetzt, so scheidet es sich als Perbromid aus. Das letztere ist orangegelb und zeigt die wesentlichen Eigenschaften eines Perbromids, indem es an der Luft und beim Kochen mit Wasser in seine Componenten zerfällt und aus Jodkaliumlösung augenblicklich Jod frei macht. Es löst leicht in Alkohol und krystallisirt aus der Lösung in Nadeln, die keinen Schmelzpunkt zeigen.

Wegen seiner Unbeständigkeit musste auf eine Analyse verzichtet werden. Da indessen zum vollständigen Ausfällen des γ-Jodtetramethylpiperidinbromhydrats als Perbromid 1 Mol.-Gew. Brom erforderlich ist, so ist es wahrscheinlich den anderen Perbromiden analog zusammengesetzt.

N-Brom-γ-Jodtetramethylpiperidin,



Unterwirft man das eben beschriebene Perbromid der Einwirkung von verdünnter Sodalösung, so entsteht ebenfalls ein *N*-bromirter Körper. Die Reaction verläuft hierbei nicht so glatt wie bei Darstellung des *N*-Brom-γ-Bromtetramethylpiperidins, da die Hauptmenge des Perbromids einfach gespalten und nur ein kleiner Theil in *N*-Brom-γ-Jodtetramethylpiperidin übergeführt wird. Letzteren Körper isolirt man durch Extrahiren des Reactionsproductes mit Ligroïn, worin er leicht löslich ist, während das γ-Jodtetramethylpiperidin sich nur schwierig löst. *N*-Brom-γ-Jodtetramethylpiperidin ist löslich in Aethylalkohol und krystallisirt aus heissem Methylalkohol in warzenförmig angeordneten Krystallnadeln, die bei 98° schmelzen. In seinem Verhalten ist es dem *N*-Brom-γ-Bromtetramethylpiperidin durchaus ähnlich. Es besitzt den an Campher erinnernden Geruch, macht aus Jodkaliumlösung Jod frei und verliert beim Kochen mit Säuren sein Brom. Gegen heisse Alkalien und kochendes Wasser ist *N*-Brom-γ-Jodtetramethylpiperidin sehr beständig. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

$C_9H_{17}NBrJ$.	Ber. (Br + J)	59.82,	N 4.04.
	Gef. »	60.04,	» 4.15.

Perbromtriacetoninbromhydrat,

$$\begin{array}{l} HC = CH - C(CH_3)_2 \\ H_2C - C(CH_3)_2 - NH \,.\, HBr.\, Br_2. \end{array}$$

Bei der Einwirkung von Brom auf Triacetoninbromhydrat sind zwei Fälle von Addition denkbar; entweder lagert sich das Brom unter Aufhebung der Doppelbindung an die zweifach gebundenen Kohlenstoffatome an, oder es wird am Stickstoff addirt. In der Kälte, sowie bei gewöhnlicher Temperatur pflegt nur der letztere Fall einzutreten.

Das Perbromid wird daher erhalten, wenn man Triacetonin in einem Gemisch von Alkohol und verdünnter Bromwasserstoffsäure löst und bei gewöhnlicher Temperatur die molekulare Menge Brom in Bromkalium-Lösung zufliessen lässt. Der orangerothe Niederschlag ist in Aether und Chloroform so gut wie unlöslich, wird dagegen leicht von Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten dieses Lösungsmittels erhält man den Körper in Nadeln, die wenig scharf bei ca. 55° schmelzen. Bei längerem Liegen an der Luft wird das Perbromid unter Bromverlust weiss.

$C_9H_{18}NBr_3$. Ber. Br 63.15.
Gef. » 62.13, 62.06.

Dibromtetramethylpiperidin-bromhydrat,

$$\begin{array}{l} Br\,.\,HC - CH(Br) - C(CH_3)_2 \\ H_2C - C(CH_3)_2 - NH \,.\, HBr. \end{array}$$

Erhitzt man eine grössere Menge des getrockneten Perbromtriacetoninbromhydrats für sich, so tritt zunächst Schmelzung ein; oberhalb des Schmelzpunktes erstarrt die Masse plötzlich, ohne dass Bromverlust stattfindet. Das Reactionsproduct, das nur schwach gelb gefärbt ist, besteht aus bromwasserstoffsaurem Dibromtetramethylpiperidin und bildet sich aus dem Perbromid durch Wanderung der Bromatome vom Stickstoff an die zweifach gebundenen Kohlenstoffatome. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewinnt man den Körper rein (Löslichkeit 1 : 60). Er bildet, unter dem Mikroskop gesehen, kurze, sechsseitige Prismen, die sich bei 170° zersetzen. In organischen Lösungsmitteln ist er, mit Ausnahme von Alkohol, so gut wie unlöslich. Die Analyse ergab folgende Werthe:

$C_9H_{18}NBr_3$. Ber. C 28.42, H 4.73, N 3.68, Br 63.15.
Gef. » 28.75, » 4.51, » 4.19, » 63.22.

Die zugehörige Base konnte nicht isolirt werden, denn beim Verreiben des Bromhydrats mit Sodalösung oder verdünnter Natronlauge wird neben Bromwasserstoff auch Brom abgespalten und Triacetonin zurückgebildet.

Basel, Laboratorium des Prof. Dr. R. Nietzki.

87. Ferdinand Henrich: Ueber die negative Natur ungesättigter Atomgruppen.

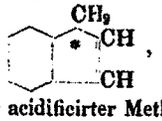
[Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.]

(Eingegangen am 21. Februar.)

Vor Kurzem habe ich an dieser Stelle[1]) eine »Notiz über die negative Natur ungesättigter organischer Radicale« veröffentlicht.

Ganz allgemein hat W. Ostwald[2]) durch die Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens ungesättigter Säuren die negative Natur ungesättigter Kohlenstoffgruppen bewiesen. — Auch A. von Baeyer betont in seinen klassischen Untersuchungen »Ueber die Constitution des Benzols«[3]) den negativen Charakter der Aethylenbindung.

Sodann hat W. Marckwald den negativen Einfluss je zweier doppelt gebundener Kohlenstoffatome auf die Imidgruppe erörtert und damit die schwach basische Natur des Pyrrols, Diphenylamins und Acridins[4]) erklärt. Später[5]) wies er nach, dass die mit dem Sterne gekennzeichnete Methylengruppe des Indens,



»den specifischen Charakter acidificirter Methylengruppen« zeigt. Zwar gelang es nicht, das Inden mit Natriumalkoholat und Jodmethyl zu alkyliren; dagegen condensirte es sich mit Benzaldehyd leicht und glatt. Auch scheint mit Amylnitrit und Natriumalkoholat eine Isonitrosoverbindung zu entstehen.

Endlich hat Claisen in seinen Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen an vielen Beispielen schlagend bewiesen, »dass die Gruppe $X_2C:$ auf ein mit ihr verbundenes Kohlenstoffatom bezw. auf ein am letzteren haftendes Hydroxyl eine ähnliche, wenn auch nicht völlig so starke Wirkung ausübt, wie der vollwerthig gebundene Sauerstoff«[6]):

$O:CH.OH$,	$X_2C:CH.OH$,
Ameisensäure.	kräftige einbasische Säure.

Dabei ist nach Claisen die grössere oder geringere Negativität von X für die Acidität der Verbindung von wesentlichem Einflusse.

Auch wenn in der Salpetersäure eines der Sauerstoffatome durch $X_2C:$ ersetzt wird, bleibt der stark saure Charakter des ganzen

[1]) Diese Berichte 31, 2103 (1898).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 170, 241, 369 (1889).

[3]) Ann. d. Chem. 269, 171 (1892); s. a. V. Villiger, Inaugural-Dissertation, München 1893, S. 9.

[4]) Ann. d. Chem. 279, 9 (1894). [5]) Diese Berichte 28, 1501 (1895).

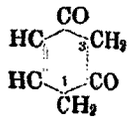
[6]) Ann. d. Chem. 297, 14—16 (1897).

Moleküls erhalten, wie das Beispiel der Nitrobarbitursäure bewies (s. Claisen, l. c.).

$O:N<^{O}_{OH}$, Salpetersäure. $X_2C:N<^{O}_{OH}$, ebenfalls starke Säure.

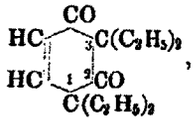
Wie sich Reactionen im Benzolkern selbst, welche bisher nur zum Theil verständlich waren, durch die negative Natur ungesättigter Atomgruppen erklären lassen, das zeigte ich l. c. am Resorcin.

Mit Rücksicht auf die in einer »Notiz« gebotenen Kürze, begnügte ich mich damals mit einem Hinweise auf die interessante und wichtige Untersuchung von Herzig und Zeisel[1]) über die Aethylirung des Resorcins. Um dem Verdienste dieser Forscher vollauf gerecht zu werden, trage ich heute nach, dass Herzig und Zeisel durch den Verlauf ihrer Untersuchungen bereits zu dem Schlusse gekommen sind, dass das Resorcin in seiner vollkommen umgelagerten, secundären Form



äthylirt wird. Den Ersatz des »entocarbonylen« Kohlenstoffatoms 3 hatten sie erwartet; da aber ein dreifach äthylirtes Resorcin auftritt, sind sie »genöthigt zuzugeben«, dass auch das »exocarbonyle« Methylen 1 des secundären Resorcins — »wenigstens in Bezug auf ein Wasserstoffatom« — durch Aethyl ersetzbar ist. Dies dreifach äthylirte secundäre Resorcin ist nach ihrer Ansicht im Stande, sich in die secundär-tertiäre Form umzulagern (siehe l. c.). — Nunmehr habe ich in der negativen Natur der ungesättigten Gruppe im secundären Resorcin die (ihnen räthselhafte) Ursache, warum sich das exocarbonyle Methylen in Bezug auf die Ersetzbarkeit seiner Wasserstoffatome dem entocarbonylen Methylen analog verhalten kann, erkannt und durch das Verhalten des Glutaconsäureesters begründet.

Dass es Herzig und Zeisel nicht möglich war, ein secundäres Tetraäthylresorcin,



darzustellen, lässt sich meines Erachtens vielleicht in folgender Weise erklären. Die mit 2 bezeichnete Carbonyl-Gruppe muss ihren negativen Charakter für die Kohlenstoffatome 1 und 4 zugleich bethätigen. Mit der Einführung jeder positiven Aethylgruppe wird aber

[1]) Wiener Monatshefte 11, 295 (1890).

der negative Charakter der Carbonyl-Gruppe geschwächt. Es ist daher möglich, dass, wenn drei Aethylgruppen in das Molekül des Resorcins eingetreten sind, dass Wasserstoffatom an 1 zwar nicht mehr gegen Alkyl austauschbar, wohl aber noch im Stande ist, an den Sauerstoff des Kohlenstoffatoms 2 zu wandern und sich in die nunmehr stabilere Enolformel umzuwandeln.

Zur Begründung meiner Ansicht über die negative Natur der Aethylengruppe habe ich die Methylengruppe des Glutaconsäureesters auf ihre Reactionsfähigkeit geprüft. Es ist nunmehr mit Sicherheit festgestellt, dass diese Methylengruppe in derselben Weise methylirbar, nitrosirbar und mit Diazokörpern combinirbar ist wie diejenige des Malonesters und Acetessigesters. Ich möchte deshalb vorläufig einen kurzen Auszug aus dem bis jetzt vorhandenen, experimentellen Materiale veröffentlichen, um weitere Speculationen über die negative Natur ungesättigter Radicale anzuschliessen; die ausführliche Publication — durch äussere Umstände verzögert — erfolgt später in den Monatsheften.

Die Reinheit des zu meinen Untersuchungen verwendeten Glutaconsäureesters wurde durch eine Elementaranalyse, eine Bestimmung der Molekularrefraction (gef. 47.27, ber. 46.87) und eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode (gef. 183, 185, 189, ber. 186) controllirt. Glutaconsäureester löst sich mit intensiv goldgelber Farbe in alkoholischem Natriumäthylat auf. Jodmethyl reagirt stürmisch mit dieser Lösung. Nach einander lassen sich so eine und noch eine Methylgruppe in den Ester einführen. — Die Dimethylglutaconsäure krystallisirt aus Toluol in kleinen, weissen, zu Drusen vereinigten Krystallen vom Schmp. 129—130°.

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.13, H 6.39.
Gef. » 52.90, » 6.53.

Die Titration mit Barytwasser ergab Zahlen, welche sehr genau auf Dimethylglutaconsäure stimmen. Dafür, dass die beiden Methyle an einem Kohlenstoffatome sitzen, sprechen folgende Thatsachen:

1. Dimethylglutaconsäure giebt bei der Oxydation mit Permanganat eine Säure (gef. C 45.40, H 6.24), die sich in keiner Eigenschaft von Dimethylmalonsäure aus Malonester (ber. 45.43, H 6.12) unterscheidet.

2. Dimethylglutaconsäure reagirt nicht mit salpetriger Säure (ganz analog wie Dimethylacetessigsäure, diese Berichte 15, 1875).

Glutaconsäureester geht sodann bei der Einwirkung von salpetriger Säure nach der Methode von Conrad-Bischoff (Ann. 209, 211) leicht in Isonitrosoglutaconsäureester über. Letzterer bildet weisse Nädelchen vom Schmp. 81—83°.

$C_7H_{11}O_5N$ Ber. C 50.19, H 6.10, N 6.53.
Gef. » 50.00, » 6.60, » 6.58.

Bei der Einwirkung von Diazobenzolchloridlösung giebt der Glutaconsäureester ein rothes Condensationsproduct. Mit Benzaldehyd und Natriumalkoholat reagirt er ebenfalls sehr lebhaft und zeigt, wenn er mit Acetaldehyd gemischt ist, auf Zusatz von Diäthylamin die Erscheinung der Knoevenagel'schen Condensation. Die Untersuchung der so erhaltenen Verbindungen ist noch nicht ganz abgeschlossen.

Damit ist die negative Natur der Aethylengruppe . CH : CH . an einem weiteren Beispiele bewiesen. Wahrscheinlich wird dieselbe durch die Fernwirkung der Carboxäthylgruppe in ähnlicher Weise verstärkt, wie es Claisen bei den Oxymethylenverbindungen bewiesen hat (Ann. d. Chem. 297, 15). Jedenfalls ist die Gruppe $COOC_2H_5 . CH:CH$. stärker negativ, als die Phenylgruppe, denn Phenylessigester lässt sich nicht methyliren.

Im Anschlusse an diese Untersuchung möchte ich es versuchen, eine grössere Gruppe von bekannten Erscheinungen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte zu betrachten.

Durch zahlreiche Untersuchungen ist bewiesen worden, dass negative Gruppen, wenn sie an ein mit Wasserstoffatomen beladenes Kohlenstoffatom treten, die Reactionsfähigkeit jener Wasserstoffatome erhöhen. Dabei gilt die Regel, dass mit der Stärke der negativen Gruppen auch die Reactionsfähigkeit der Wasserstoffatome zunimmt. Ich recapitulire diese bekannte Gesetzmässigkeit nur an einigen besonders häufigen Reactionen.

Wird ein Wasserstoffatom, z. B. des Methans, durch die nicht sehr stark negative Carboxylgruppe ersetzt, so ist die Methylgruppe der entstehenden Essigsäure im Stande, sich mit Aldehyden und Säureestern zu condensiren, je nachdem man ihr Natriumsalz oder ihren Ester in Reaction bringt. Bei der Substitution eines Wasserstoffatomes durch stärker negative Gruppen ($. COC_6H_5$, $. COCH_3$) ist die beeinflusste Methylgruppe auch im Stande, mit salpetriger Säure Isonitrosoderivate zu bilden. Die sehr stark negative Nitrogruppe endlich macht ein Wasserstoffatom im Methyl bereits so beweglich, dass es gegen Metalle und Alkyle austauschbar ist.

Die letztere Eigenschaft wird fast ganz allgemein in dem Falle, wo zwei Wasserstoffatome durch genügend starke negative Gruppen ersetzt sind. Die Condensationsreactionen verlaufen nunmehr entsprechend leichter und mannigfaltiger. Durch die leichte Beweglichkeit der Wasserstoffatome wird jetzt auch die Erscheinung der Tautomerie hervorgerufen, welche indessen noch nicht leicht realisirbar ist.

Sind endlich an Stelle von drei Wasserstoffatomen im Methan negative Gruppen wie $. COC_6H_5$, $. COCH_3$, . CHO getreten, so ist das vierte Wasserstoffatom bereits so beweglich geworden, dass die

Tautomerie häufig realisirbar, d. h. die desmotropen Formen[1]) existenzfähig werden (z. B. Keto- und Enol-Form beim Acetyldibenzoylmethan[2]) etc., Formylphenylessigester[2]) u. A.). Dabei gilt die Claisen'sche Regel, dass die Bildung der Enolform um so leichter stattfindet, je negativer die substituirenden Gruppen sind (Ann. d. Chem. 291, 37).

Die Gesetzmässigkeit, welche sich beim Methan zeigt, gilt auch für das Ammoniak, wobei sich die Reactionen, der chemischen Natur desselben entsprechend, modificiren. Auch beim Ammoniak werden die Wasserstoffatome durch den Eintritt negativer Gruppen reactionsfähiger, z. B. gegen Metalle und Alkyle austauschbar. Auf diese Thatsache ist schon öfters hingewiesen worden[3]).

Die Analogie zwischen Methan und Ammoniak lässt sich am Besten an der Substituirbarkeit der Wasserstoffatome durch Metalle resp. Alkyle durchführen. Dabei soll die Frage, ob das Metall an Kohlenstoff oder Sauerstoff etc. gebunden ist, offen bleiben.

Das Ammoniak unterscheidet sich nur dadurch vom Methan, dass in ihm die Wasserstoffatome schon durch den Eintritt verhältnissmässig schwach negativer Gruppen »ersetzbar« werden. Während Essigester keine isolirbare Natriumverbindung giebt, ist eine solche vom Urethan leicht erhältlich[4]). Im Folgenden stelle ich einige wenige, correspondirende Derivate des Methans und Ammoniaks zusammen, von denen Metallverbindungen dargestellt sind. Man kann in der Literatur der hierher gehörigen Ammoniakderivate eine grosse Anzahl weiterer Beispiele finden:

$COOC_2H_5$	$COCH_3$	COC_6H_5	CN	CN	
CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	etc.
$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	CN	
Malonester	Acetessigester	Benzoylessigester	Cyanessigester	Malonitril	
$COOCH_3$	$COCH_3$	COC_6H_5	CN	CN	
NH	NH	NH	NH	NH	etc.
$COOCH_3$	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	CN	
Imidodicarbonsäureester	Acetylurethan	Benzoylurethan	Cyanurethan	Dicyanimid.	

[1]) Ueber die Definition der Begriffe Tautomerie und Desmotropie, siehe Knorr, Ann. d. Chem. 303, 133.

[2]) Claisen, Ann. d. Chem. 291, 25; W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 291, 147.

[3]) Bamberger, diese Berichte 27, 2591; siehe auch die Arbeiten von Franchimont, Rec. d. trav. chim. und J. Thiele, Ann. d. Chem. 288, 299; 303, 94 etc.

[4]) Diese Berichte 27, 2785.

Dem Nitromethan würde das Nitramid entsprechen. Letzteres ist nach den Untersuchungen von Thiele und Lachmann[1]) eine ziemlich starke, zweibasische Säure. Die Alkalisalze desselben sind sehr zersetzlich, aber das beständigere Quecksilbersalz, $HgN.NO_2$, wurde analysirt. Durch den Eintritt der stark sauren Nitrogruppe in das Molekül des Ammoniaks, werden also beide Wasserstoffatome ersetzbar; vom Nitromethan ist nur ein einbasisches Salz bekannt. Auch hier zeigt sich wieder, dass die Wasserstoffatome des Ammoniaks viel leichter durch negative Gruppen beeinflusst werden, als die des Methans.

Dass die Gesetzmässigkeit auch für Imidogruppen, welche sich in Ringsystemen befinden, gilt, hat Marckwald[2]) am Beispiele des Pyrrols gezeigt. Weitere Beispiele folgen später.

Betrachtet man die bekanntesten negativen Radicale:

$$.NO,\ .NO_2,\ .CN,\ \begin{matrix}\text{Phenyl}\\ \text{Thiényl,}\\ \text{etc.}\end{matrix}\ \begin{matrix}.CH\\ \vdots\\ .CH\end{matrix},$$

ferner

$$.C\begin{matrix}O\\ H\end{matrix},\ .C\begin{matrix}O\\ OC_2H_5\end{matrix},\ .C\begin{matrix}O\\ C_6H_5\end{matrix},\ .C\begin{matrix}O\\ CH_3\end{matrix},\ .C\begin{matrix}O\\ CO.COOC_2H_5\end{matrix},$$

so bemerkt man, dass bei allen die mehrwerthigen Atome gleicher oder verschiedener Art in mehrfacher Bindung an einander gekettet sind. Je mehr Valenzen die Atome unter einander sättigen, um so stärker negativ ist die entstehende Atomgruppe (Beisp. $.NO_2$, $.CN$). Die mehrfache Bindung der Atome kann aber als ein Ausdruck für einen relativ höheren Gehalt an Energie (vergl. Bildungs- resp. Verbrennungs-Wärme, sowie Molekularrefraction) angesehen werden.

Es scheint somit für ein negatives Radical charakteristisch — ja für sein Zustandekommen bestimmend — zu sein, dass in ihm homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppirung, d. i. doppelt oder dreifach unter einander gebunden, vorkommen.

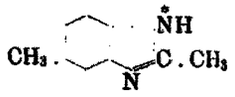
Die Radicale, welche aus ungleichartigen Atomen bestehen, scheinen im Allgemeinen stärker negativ zu sein, als die entsprechenden, aus Atomen gleicher Art.

Was für die Gruppe $.CH:CH.$ gilt, das kann man in erhöhtem Maasse von der Gruppe $.C:C.$ erwarten. Ihre negative Natur ergiebt sich schon aus den schwach sauren Eigenschaften des Acetylens. Entschieden stärker sauer als Acetylen ist aber Cyanwasserstoff. Man kann somit annehmen, dass $.C:\overset{III}{N}$ stärker negativ ist, als $.C:C.$ (vergl. auch D. Mendelejeff, diese Berichte 23, 3470).

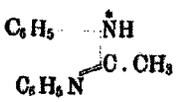
---

[1]) Ann. d. Chem. 288, 299. [2]) Diese Berichte 28, 1501.

Wie der Acetylengruppe das Cyanradical entspricht, so ist offenbar der Aethylengruppe . CH : CH . die Carbimgruppe . CH : $\overset{III}{N}$. analog. An dem negativen Charakter der Aethylengruppe kann nach dem anfangs Ausgeführten nicht gezweifelt werden. Aber auch die Carbimgruppe besitzt nach den Untersuchungen[1]) von Bamberger und seiner Schüler Berlé und Lorenzen entschieden negative Eigenschaften, denn sie bewirkt es, dass in den Verbindungen:

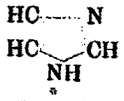


α-m-Dimethylbenzimidazol,



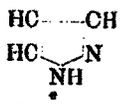
Aethenyldiphenylamidin

und ihren Derivaten, der Wasserstoff der Imidogruppe durch Metalle ersetzbar wird. Meines Erachtens ist der negative Charakter der Gruppe : C : N . durch die engere Gruppirung der Atome C und N hervorgerufen worden. Es scheint mir dies auch daraus hervorzugehen, dass es für die Reactionsfähigkeit der Imidogruppe gleichgültig ist, ob sie mit dem N oder dem C der Gruppe : C : N . zusammenhängt, denn sowohl in



Glyoxalin[2])

als auch in

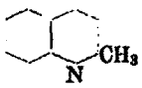


Pyrazol[3])

ist der mit dem Stern bezeichnete Wasserstoff gegen Metalle austauschbar. Möglicher Weise existirt aber hier ein gradueller Unterschied.

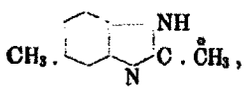
Für die Frage, ob die Gruppe : C : N . ihre negative Natur auch auf die Wasserstoffatome des Methans geltend zu machen im Stande ist, liessen sich unter Berücksichtigung folgender Annahme Anhaltspunkte gewinnen. Wenn der oben versuchte Vergleich zwischen . C : C . und . C : N richtig ist, so wäre zu erwarten, dass auch die Gruppe . CH : CH . schwächer sauer ist, als . CH : N . . Unter dieser Annahme würde sich die bekannte Reactionsfähigkeit der Methylgruppe in den Verbindungen:

α-Picolin und Derivate,



Chinaldin

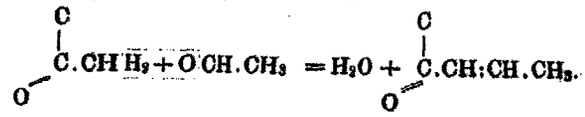
und



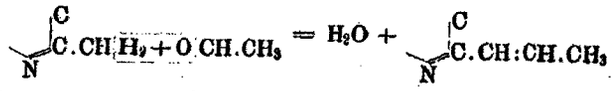
α-m-Dimethylbenzimidazol[4]),

[1]) Ann. d. Chem. 273, 277. [2]) Marckwald, diese Berichte 25, 2362.
[3]) Buchner-Fritsch, Ann. d. Chem. 273, 259.
[4]) Ann. d. Chem. 273, 277.

in einfacher Weise erklären lassen. Bekanntlich condensiren sich Körper, welche die Gruppe $CH_3CO.C$ enthalten, leicht mit Aldehyden etc., sodass folgende Reaction stattfindet:



Wenn nun die Gruppe :C:N. ungefähr so stark wäre, wie die Carbonylgruppe, so könnte sie die Methylgruppe in ähnlicher Weise beeinflussen:



Dies würde ebenfalls gegen die Pyridinformel mit der Parabindung von Stickstoff und Kohlenstoff (Riedel) sprechen, deren Richtigkeit vor Kurzem durch eine Untersuchung von Knoevenagel[1]) sehr fraglich geworden ist. Nun liefert aber das α-α'-Dimethylpyridin beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Chlorzink Dibenzylidenlutidin[2]), neben Monobenzylidenlutidin, während man nach dem oben Vorgetragenen nur das letztere hätte erwarten können. Man müsste sich, um diese Reaction zu erklären, die Atome der Körner'schen Pyridinformel mit den drei doppelten Bindungen entweder in der Weise oscillirend denken, wie dies Kekulé[3]) für die Atome des Benzols vorschlug, oder Knorr's Hypothese[4]) von den »fliessenden Doppelbindungen« anwenden. — Ich gedenke eine Untersuchung über die relative Stärke der negativen Carbimgruppe auszuführen. Aus den wenigen angeführten Beispielen ist die Wichtigkeit der entwickelten Anschauung für die Constitution der Ringsysteme ersichtlich.

Von der Gruppe .CH:CH. waren wir zu .CH:N. übergegangen und wollen als letzte die Azogruppe $.\overset{III}{N}:\overset{III}{N}.$ besprechen. Bamberger weist diese Berichte 27, 2511 auf den entschieden negativen Charakter der Azogruppe[5]) hin. Im Diazoamidobenzol besitzt die Imidogruppe schwach saure Eigenschaften; das Dinitrodiazoamido-

[1]) Diese Berichte 31, 746.

[2]) Beilstein's Handbuch, 3. Aufl., Bd. IV, S. 129.

[3]) Ann. d. Chem. 162, 85. [4]) Ann. d. Chem. 279, 202.

[5]) Nur die Azogruppe mit dreiwerthigem Stickstoff zeigt negativen Charakter; das Phenylazonium, $C_6H_5.\overset{V}{N}:N$, ist ein elektropositives Radical (diese Berichte 28, 446). — Auch die Isocyangruppe hat nicht die negativen Eigenschaften der Cyangruppe (diese Berichte 21, 1329).

Der negative Charakter der Azogruppe und Carbimgruppe geht auch aus den neuesten Untersuchungen von J. Thiele hervor (Ann. d. Chem. 303, 57).

benzol, $NO_2.C_6H_4.N:N.NH.C_6H_4.NO_2$, aber bildet sogar mit verdünnten Alkalien Salze.

An der Ersetzbarkeit der Imidogruppe dieser Verbindungen ist zweifellos die Azogruppe schuld, wenn deren negativer Einfluss auch durch die »Fernwirkung« von Phenyl- und Nitrophenyl-, welche ihre eine Valenz absättigen, verstärkt wird.

Solange die Azogruppe einwerthig reagirt, wirkt sie nur schwach negativ bei der Substitution von Wasserstoffatomen. In der Stickstoffwasserstoffsäure $\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}>NH$ sind aber zwei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch die Azogruppe ersetzt und der bekannte, stark negative Charakter der Gruppe $\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}>N$, welche sogar als Ion beständig ist, wird wenigstens zum Theil durch die zweiwerthig fungirende Azogruppe hervorgerufen. — Curtius[1]) hat gezeigt, dass sich metallisches Kalium und Natrium im Diazoessigester unter Wasserstoffentwickelung auflösen und sagt l. c., dass es den Anschein habe, als ob das Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Metalle vertretbar sei. In Beilstein's Handbuch 3. Aufl., Bd. I, S. 1493 ist für das Natriumsalz die Formel $N_2CNa.COOC_2H_5$ angegeben, aber mit einem Fragezeichen versehen. Nach der entwickelten Ansicht, dass negative Gruppen stets entstehen, wenn Atome in engere Lagerung zusammentreten, war diese Ersetzbarkeit zu erwarten. Es scheint mir deshalb die Formel Beilstein's richtig zu sein.

Durch das Studium der Litteratur besonders der ringförmigen Körper, wird man noch sehr viele Illustrationen für das Vorgetragene finden können. Ich glaube, dass eine Anzahl bekannter Reactionen, von den oben gegebenen Gesichtspunkten aus betrachtet, verständlicher erscheinen wird, und dass diese Ableitungen für die Constitution mancher Ringsysteme von Werth sein können.

---

[1]) Diese Berichte 17, 956; Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 410.

88. William Küster: Ueber den Blut- und den Gallen-Farbstoff.

[Mittheilung aus dem physiologisch-chemischen Institute zu Tübingen.]

(Eingegangen am 8. März.)

Meinen früheren Mittheilungen[1]) über den eisenhaltigen Bestandtheil des Oxyhämoglobins, das Hämatin $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$, habe ich einige wesentliche Berichtigungen zu geben, welche ich im Folgenden darlege.

Wie ich zeigte, zerfällt das Hämatin, wenn es, im frisch gefällten Zustande in Eisessig gelöst, der Einwirkung von Natriumdichromat ausgesetzt wird, in verschiedene Spaltungsproducte, unter denen sich auch ätherlösliche Säuren befinden, welche nach einer qualitativen Prüfung als stickstofffrei betrachtet werden mussten. Aus dem Rohmaterial konnte ich einmal eine Säure isoliren, deren Schmelzpunkt zu 109.5—111.5° angegeben wurde[2]), bei weiteren Versuchen wurde eine bei 94.5° schmelzende Säure erhalten.

Auf Grund einer Analyse (I) wurde der ersteren die Formel $C_8H_{10}O_5$ ertheilt, womit auch das Molekulargewicht übereinstimmte, die Analyse des Silbersalzes ergab einen Gehalt von 2 Atomen Metall. Der Körper wurde als: »zweibasische Hämatinsäure« bezeichnet.

Dieselbe Säure wurde nach der gleichen Abbaumethode auch aus dem Hämatoporphyrin, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, erhalten; die von Hrn. Völter[3]) ausgeführten Analysen (II) stimmten mit den von mir erhaltenen Resultaten überein.

$C_8H_{10}O_5$. Ber. C 51.61, H 5.37,
Gef. » I. 51.68, II. 51.70, II. 51.49, » I. 5.29, II. 5.27, II. 5.14.

$C_8H_8Ag_2O_5$. Ber. C 24.00, H 2.00, Ag 53.84,
Gef. » 24.05, » 2.12, » I. 53.76, II. 53.75.

Die bei 94.5° schmelzende Säure ergab bei der Analyse Werthe, welche — allerdings nicht genau — für die Formel $C_8H_8O_5$ stimmten.

$C_8H_8O_5$. Ber. C 52.17, H 4.35.
Gef. » 51.24, 51.35, » 4.44, 4.50.

Da nun die für das im Vacuum getrocknete Silbersalz gefundenen Zahlen (C 17.79, 17.60, H 1.75, Ag 60.49, 61.09[4])) noch am besten mit der Formel $C_8H_7Ag_3O_6$ (C 18.3, H 1.34, Ag 61.88) in Einklang

[1]) Habilitationsschrift. Tübingen bei Pietzker. 1896. Diese Berichte 29, 823.

[2]) Bei einer weiteren Bestimmung wurde 112—113° beobachtet.

[3]) Diese Berichte 30, 107 und Völter's Dissertation [Tübingen bei Pietzker] pag. 16, 21.

[4]) Die in meiner Habil.-Schrift pag. 43 angegebene Zahl 61.4 beruht auf einem Rechenfehler.

zu bringen waren, wurde $C_8H_8O_5$ als das »Anhydrid« einer dreibasischen Hämatinsäure, $C_8H_{10}O_8$, angesprochen.

Ich will gleich hinzufügen, dass es später gelang, den Körper $C_8H_8O_5$ in reiner Form zu erhalten, er zeigte dann den scharfen Schmelzpunkt 97—98° und ergab bei der Analyse:

Gef. C 52.25, 51.77, 52.15, H 4.55, 4.58, 4.83,

während für das Silbersalz ein Gehalt von $^1/_2$ H_2O festgestellt wurde, welches bei 110° entweicht:

$C_8H_7Ag_3O_6 + {}^1/_2 H_2O$.	Ber. $^1/_2 H_2O$ 1.69.		Ag 60.83.
	Gef.	1.46, 1.99, 1.69,	» 60.35, 60.60, 61.04.

Die »zweibasische Hämatinsäure« wurde noch charakterisirt durch das in Wasser lösliche Calciumsalz, welches aus einer heiss gesättigten Lösung in zu Drusen vereinigten Nadeln krystallisirt.

Der Körper $C_8H_8O_5$ giebt endlich in wässriger Lösung bei der Einwirkung von Calciumcarbonat in der Kälte Calciumsalzlösung, aus der beim Erhitzen basische Salze in mikroskopischen Krystallen ausfallen, welche einen Gehalt von ca. 20—21 pCt. Calcium aufweisen.

Dieses Verhalten leistete für die Abtrennung von $C_8H_8O_5$ treffliche Dienste.

Nach den Untersuchungen Völter's schien auch der Zusammenhang der beiden Säuren erklärt. Durch Oxydation in »alkalischer« Lösung konnte $C_8H_{10}O_5$ in $C_8H_8O_5$ übergeführt werden, in saurer Lösung war es nicht möglich. In alkalischer Lösung ging aber die Ueberführung sehr leicht von Statten, kleine Mengen von $C_8H_8O_5$ fanden sich schon nach längerem Stehen an der Luft vor, sodass eine Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs angenommen wurde.

Zu gleicher Zeit wie diese Untersuchung ausgeführt wurde, hatte ich begonnen, den Gallenfarbstoff einer ähnlichen Spaltung zu unterziehen, um die vermuthete Verwandtschaft desselben mit dem Blutfarbstoff zu prüfen [1]). Ich war dabei, zuerst nur mit sehr geringen Mengen des kostbaren Materials arbeitend, wider Erwarten zu einer Stickstoff haltenden Säure vom Schmelzpunkte 100—101° gekommen, der nach der Analyse die Formel $C_8H_9NO_4$ zukam. Sie wurde Biliverdinsäure genannt, erwies sich gegen $^1/_5$ n-Ammoniak als einbasisch, ihr Silbersalz enthielt aber 2 Atome Metall.

Nachdem ich dann im Verlaufe eines Jahres grössere Mengen von Gallensteinen hatte sammeln und verarbeiten können, sodass im Ganzen 130 g Farbstoff oxydirt wurden, gelang es scheinbar, die Biliverdinsäure besser zu reinigen. Während Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die angenommene Zusammensetzung bestätigten, wurde der Schmelzpunkt bei 110° gefunden, allerdings nicht ganz

[1]) Diese Berichte 30, 1831.

scharf, es fand schon von 108° etwa ein Erweichen statt. Bei der Einwirkung von Natronlauge spaltete nun die Billverdinsäure eine Molekel Ammoniak ab und lieferte hierbei das aus dem Hämatin früher gewonnene Anhydrid, $C_8H_8O_5$ [1]).

Dieses Verhalten veranlasste mich zu einer Controlle der früheren Beobachtungen, welche zunächst ergab, dass die bei der Oxydation des Hämatins erhaltenen ätherlöslichen Rohproducte Stickstoff enthielten.

Allerdings versagte manchmal die Probe oder sie fiel ausserordentlich schwach aus. Weitere Versuche lehrten, dass das primäre Oxydationsproduct des Hämatins zum grossen Theile aus $C_8H_8O_5$ bestehen konnte, z. B. fielen einmal bei der Reinigung über die Calciumsalze durch Erhitzen der in der Kälte bereiteten Lösung $^3/_4$ der vorhandenen Säure als basisches Calciumsalz von $C_8H_8O_5$ aus. In diesem Fall liess sich aus der durch Ausäthern von den Rohsäuren befreiten Lösung eine Menge Ammoniak austreiben, welche mehr als $^2/_5$ des in der angewendeten Hämatinmenge vorhandenen Stickstoffs entsprach.

Dies Ergebniss bestätigte also lediglich die früheren. Andere Portionen von Hämatin und Hämatoporphyrin dagegen lieferten vorwiegend nur Stickstoff haltende Säure, und diese gab ein leicht lösliches, beim Erhitzen nicht ausfallendes Calciumsalz, welches durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte. Die nunmehr regenerirte Säure zeigte den Schmelzpunkt 111—113° [2]).

Das sind aber Eigenschaften der »zweibasischen Hämatinsäure«.

Die Analyse führte nun zur Formel $C_8H_9NO_4$.

$C_8H_9NO_4$.	Ber.	C 52.45,	H 4.92,	N 7.65.
		Ht. (Pferd)	Hp. (Rind)	Hp.[3])
	Gef.	C 52.49, 52.52, 52.12,	» 5.16, 5.30, 5.06,	» 7.59.

Ich bin also durch das einstmalige Versagen der qualitativen Probe auf Stickstoff und die zufällig gut auf $C_8H_{10}O_5$ stimmenden Werthe für den Kohlenstoff zur Aufstellung der falschen Formel $C_8H_{10}O_5$ geführt worden, während alle früheren gefundenen Werthe für den Wasserstoff besser zur richtigen Formel passen. Eine nachträgliche Prüfung der von früher noch vorhandenen als »zweibasische Hämatinsäure« bezeichneten Reste bestätigte den Stickstoffgehalt.

Auch diese Säure geht durch Erwärmen mit Natronlauge unter Abspaltung von Ammoniak in $C_8H_8O_5$ über, der Zusammenhang beider Säuren beruht also nicht auf einer in alkalischer Lösung ein-

---

[1]) Zeitsch. f. phys. Ch. 26, 314, 335.

[2]) Bei anderen Präparaten wurde beobachtet: 110—113°; 111.5—112.5, Erweichen von 103° an.

[3]) Ht. = Hämatin; Hp. = Hämatoporphyrin.

tretenden Oxydation, sondern auf dem Ersatz von Imidgruppe durch Sauerstoff.

Nunmehr versuchte ich die Bedingungen zu ermitteln, unter denen es schon bei der Oxydation des Hämatins zur Bildung der stickstofffreien Säure kommt. Bei der verschiedenartigen Zusammensetzung, welche die auf verschiedenem Wege gewonnenen »Hämine«[1]) zeigen, war es ja nicht unmöglich, dass das Entstehen der in Betracht kommenden Säuren seinen Grund schon im Bau der Hämine fand. Des weiteren konnte die Thierart eine Rolle spielen — ich hatte Hämin aus Pferdeblut und solches aus Rinderblut durcheinander verwerthet, in der Voraussetzung, dass nicht nur die empirische Formel, sondern auch die Structur aller »Hämine« die gleiche ist. Endlich war es möglich, dass die während der Oxydation eingehaltene Temperatur oder die Menge des Oxydationsmittels den Unterschied bewirke, auch starke Belichtung habe ich in Frage gezogen.

Aus einer grossen Zahl von Versuchen, die mit Hämin aus Rinder-, Pferde- und Schaf-Blut, dargestellt nach dem Verfahren von Nencki und Schalfejew, sowie mit Hämatoporphyrin angestellt wurden, scheint nun hervorzugehen, dass bei Einhaltung möglichst niederer Temperaturen bei allen Operationen als erstes Oxydationsproduct die Säure $C_8H_9NO_4$ entsteht und zwar in einer Ausbeute von ca. 40 pCt. des verwendeten Hämatins.

Nur als einmal das Hämin mit der zur Ueberführung in Hämatin nöthigen Natronlauge längere Zeit erhitzt wurde, bestand das Rohproduct der Oxydation zum grossen Theile aus $C_8H_8O_5$[2]).

Endlich dürften die aus Hämatin und die aus dem Gallenfarbstoff erhaltenen Säuren $C_8H_9NO_4$ identisch sein. Beide geben bei der Behandlung ihrer wässrigen Lösung mit Calciumcarbonat in Wasser lösliche Calciumsalze. Wird diese Lösung im Vacuum eingedunstet, so kann das Salz aus der etwa vierfachen Menge Wassers umkrystallisirt werden, wenn man die auf die angegebene Weise bereitete Lösung ausgeäthert hat. Auch bei längerer Einwirkung eines Ueberschusses von Calciumcarbonat kann nämlich die Lösung noch freie

---

[1]) cf. Schalfejew, Diese Berichte 18, 232 c. Nencki, Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 18, 401. 20, 325. Moïta, Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 36, 339. Rosenfeld, Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 40, 136. Mörner, Sonderabdrücke aus dem Nordiskt Medicinskt Arkiv 1896 u. 1897.

[2]) In diesem Fall hatte auch das nach dem Abdestilliren des als Lösungsmittels dienenden Eisessigs und Wiederaufnehmen des Rückstands mit Wasser unlöslich bleibende Oxydationsproduct des Hämatins, welches sich bei Einwirkung von ca. 12 Atomen Sauerstoff auf die Molekol Hämatin in einer Menge von ca. 40 pCt. bildet, eine hellbraune Farbe, während es sonst getrocknet fast wie Hämatin, also schwarz aussah.

Säure enthalten, und diese verhindert dann das Ausscheiden des Calciumsalzes beim Erkalten[1]).

Andererseits genügt bereits die Einwirkung von Calciumcarbonat, um kleine Mengen von $C_8H_8O_5$ zu bilden, und stets bleibt beim Aufnehmen des im Vacuum bei Zimmer-Temperatur eingetrockneten Salzes mit heissem Wasser ein Theil ungelöst, aus dem dann $C_8H_8O_5$ dargestellt werden kann.

Beim Eindampfen der Calciumsalzlösung auf dem Wasserbade findet endlich eine derartige Zersetzung statt, dass ein Umkrystallisiren nicht mehr möglich ist.

Unter Berücksichtigung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln verhalten sich nun die aus Hämatin und die aus Bilirubin unter denselben Bedingungen gewonnenen Säuren gleich, beide geben Calciumsalze, welche aus heisser Lösung in zu Drusen vereinigten Nadeln krystallisiren, welche denselben Krystallwassergehalt und den gleichen Gehalt an Calcium aufweisen

$(C_8H_8NO_4)_2Ca + H_2O$.	Ber.	H_2O 4.27		Ca. 9.90		
		Ht (Pferd)	Br. [2])		Ht	Br.
	Gef.	4.15	4.94.		9.88	9.60.

Bei der Bestimmung des Krystallwassergehalts von Calciumsalzen, welche aus Säuren hergestellt waren, die unter verschiedenen Bedingungen erhalten wurden, bin ich allerdings auf Unterschiede gestossen, insofern manche Salze, über Schwefelsäure zum constanten Gewichte getrocknet, bereits im Vacuum wesentlichen Verlust erlitten.

Ich halte darum die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass die Körper $C_8H_9NO_4$ (zweibasische Hämatinsäure — Biliverdinsäure) keine chemischen Individuen vorstellen, sondern Gemische von isomeren Körpern sind, welche aber in ein und denselben Körper $C_8H_8O_5$ übergehen. Darauf weisen auch das nicht ganz scharfe Uebereinstimmen der gefundenen Schmelzpunkte, darauf weisen ferner die Analysen der Silbersalze. In dem aus Biliverdinsäure erhaltenem Salz fand ich zuerst 53.9 pCt. Silber, das neue Präparat ergab nur 52.0 pCt. Silber. Und Aehnliches gilt für die zweibasische Hämatin-

[1]) Hierdurch findet die gegentheilige Angabe in meiner letzten Arbeit ihre Erklärung. Zeitsch. f. physiol. Chem. 26, 232. Auch das Ausfallen des öfters erwähnten, basischen Calciumsalzes von $C_8H_8O_5$ kann durch die freie Säure beschränkt oder ganz verhindert werden.

[2]) Br. = Bilirubin. Es konnten nur 0.1315 g Calciumsalz analysirt werden, diese verloren, über Schwefelsäure getrocknet, im Vacuum nichts an Gewicht, bei 100—105°, 0.0065 g, d. h. 0.001 g bedingt schon einen Unterschied von 0.8 pCt.

säure, die erhaltenen Werth liegen zwischen 53.94 pCt. und 53.02 pCt. Silber, etwa den Formeln $C_8H_9Ag_2O_6$ und $C_8H_7Ag_2O_5$ entsprechend[1]).

Durch diese Berichtigung meiner früheren Angaben ist nun auch der Zusammenhang der bisher erhaltenen Spaltungsproducte des Hämatins mit letzterem übersichtlicher geworden.

Unter Abspaltung von Eisen und Aufnahme von Wasser zerfällt, wie Nencki[2]) zeigte, das Hämatin (I) in Hämatoporphyrin (II), bei der Oxydation giebt das letztere, wie das isomere Bilirubin, die zweibasische Hämatinsäure = Biliverdinsäure (III), aus diesen endlich entsteht durch Abspaltung von Ammoniak das Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure (IV)

$$\overset{\text{I}}{C_{32}H_{32}N_4FeO_4} \rightarrow \overset{\text{II}}{C_{16}H_{18}N_2O_3} \rightarrow \overset{\text{III}}{C_8H_9NO_4} \rightarrow \overset{\text{IV}}{C_8H_8O_5}.$$

Freilich darf nach den bisherigen Resultaten nicht angenommen werden, dass der Zerfall nur in diesem Sinne verläuft, konnten doch aus dem Hämatin nur 40, höchstens 50 pCt. an ätherlöslichen Säuren, aus dem Bilirubin gar nur 20 pCt. erhalten werden.

Die ungesättigte Verbindung $C_8H_8O_5$ geht endlich bei der Reduction mit Jodwasserstoff in eine gegen Kaliumpermanganat beständige Substanz $C_8H_{12}O_6$ über, welche zwar scharfe Werthe bei der Analyse gab und sich als dreibasische Säure erwies, aber bei verschiedenen Präparaten nicht den gleichen und keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte und daher wohl auch als Gemisch isomerer Körper zu betrachten ist.

Die vorstehenden Resultate habe ich trotz mancher Unvollständigkeit veröffentlicht, weil ich gezwungen bin, die Arbeit auf mehrere Wochen zu unterbrechen.

Es erübrigt nur noch, Hrn. Dr. Kölle für seine Hülfe bei der Darstellung des Hämatoporphyrins und bei der Ausführung mehrerer Analysen bestens zu danken.

Tübingen, den 7. März 1899.

---

[1]) Ein Wassergehalt konnte bisher nicht festgestellt werden, die am Lichte recht beständigen Silbersalze bräunen sich schon bei 100° sehr stark.

[2]) Arch. f. exp. Pathol. u. Therapie 24, 430.

89. Lassar-Cohn: Ueber Oxydationsproducte der Cholalsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. März.)

Die Oxydation der Cholalsäure mit Kaliumpermanganat hat bisher zu keinen brauchbaren Resultaten geführt, es wurden stets nur harzige Producte erhalten. Man kann jedoch auf diesem Wege auch wohlkrystallisirte, noch nicht bekannte Abkömmlinge von ihr erhalten, wenn man die geeigneten Bedingungen einhält. Die Ausbeuten an ihnen sind so zufriedenstellende, dass von ihnen aus der weitere Abbau der Cholalsäure möglich ist. Das Oxydationsmittel lieferte bisher Dehydrocholsäure, Biliansäure und Ciliansäure.

Dehydrocholsäure.

Löst man 2 g alkoholfreie Cholalsäure in wässrigem Natriumcarbonat, giebt eine Lösung von 6 g Permanganat zu, leitet Kohlensäure ein und entfärbt nach 5 Stunden, so erhält man Dehydrocholsäure in einer Ausbeute von 30 pCt. Dehydrocholsäure erhält man ebenfalls, wenn man in ganz neutraler Lösung arbeitet, also etwa 2 g Cholalsäure in Natriumcarbonat löst, zur Lösung 6 g Permanganat und 6 g Magnesiumsulfat, in je 300 ccm Wasser gelöst, setzt, und zwei Tage setzen lässt. Hier beträgt die Ausbeute nur 23 pCt. Da man nun nach Hammarsten's Oxydationsmethode der Cholalsäure mit Chromsäure in Eisessig bis zu einer Ausbeute von 80 pCt. an Dehydrocholsäure kommt, hat die Permanganatmethode für die Gewinnung dieser Säure nur noch theoretisches Interesse.

Biliansäure.

Die Biliansäure ist schon von Mylius[1]) und auch von Latschinoff[2]) erhalten worden. Ihre Darstellung nach dem Verfahren der genannten Autoren ist höchst unbequem, und die Ausbeute ist eine so unbedeutende, dass sie als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen kaum in Betracht kommen konnte. In folgender Art, die sogleich grosse Quantitäten Cholalsäure in Angriff zu nehmen gestattet, und im Gegensatz zu den schwierigen älteren Verfahren als fast mühelos zu bezeichnen ist, kann man aber beliebige Mengen von ihr herstellen. Man löst 100 g vom Krystallalkohol befreite Cholalsäure in Natriumcarbonat und giesst diese Lösung in 15 L einer 2-procentigen Lösung von Kaliumpermanganat. Andere Concentrationsverhältnisse geben weit schlechtere Ausbeuten. Nach zwei Tagen

[1]) Diese Berichte 20, 1982. [2]) Diese Berichte 19, 479.

entfärbt man durch Zugabe von Natriumbisulfit und Schwefelsäure. Nach weiteren 24 Stunden filtrirt man den rein weissen Niederschlag ab, und erhält so 53 pCt. rohe Biliansäure. Die Mutterlaugen kann man, wenn man nicht sehr viel Schwefelsäure genommen hat, eindampfen. Sie bleiben wasserhell, enthalten aber nur noch sehr wenig Biliansäure neben viel saurem Harz. Ein Theil von ihnen wurde einmal mit der eben genügenden Menge titrirter Natriumcarbonatlösung neutralisirt, und sodann in sechs Fractionen hinter einander mit Schwefelsäure angesäuert. Jede Portion wurde mit Essigester ausgeschüttelt, doch nur die erste gab noch sehr wenig rohe Biliansäure nebst viel Harz, sodass eine Verarbeitung der Mutterlaugen auf erstere nicht lohnend ist. Die rohe Biliansäure ist, wie schon Mylius gefunden hat, ein Gemisch von Biliansäure und Isobiliansäure, das niemals zum Krystallisiren zu bringen ist. Die Trennung derselben bewirkte er über ein saures Kaliumsalz oder vermittelst ihrer Ester, Methoden die ganz schlechte Ausbeuten geben. Dagegen lässt sich diese, in Folge ihrer Herstellung schon ziemlich reine Rohsäure leicht folgender Art zerlegen. Man trägt das Material in siedendes Barytwasser ein, von dem man auf 50 g Säure etwa 800 ccm kaltgesättigte Lösung verwendet. Biliansaures Baryum ist in heissem und kaltem Wasser leichtlöslich, isobiliansaures Baryum dagegen in heissem Wasser so gut wie unlöslich. Man filtrirt deshalb siedend an der Pumpe ab. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an. Ausbeute an Biliansäure 88 pCt. der Rohsäure, also etwa 44 pCt. der in Arbeit genommenen Cholalsäure. Um sie krystallisirt zu erhalten, löst man sie in sehr wenig Alkohol und setzt der siedenden Lösung viel Wasser zu. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 269°. Die wichtigsten Eigenschaften der Säure hat bereits Mylius angegeben. Behandelt man sie mit Phosphorpentachlorid, so giebt sie ein krystallisirtes Product, das noch nicht weiter untersucht ist.

Isobiliansäure.

Man trägt das isobiliansaure Baryum in eine heisse Lösung von Natriumcarbonat ein und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Extrahiren mit heissem Wasser liefert eine Lösung von isobiliansaurem Natrium, aus der Salzsäurezusatz die Isobiliansäure ausfällt. Man krystallisirt sie ganz wie die Biliansäure um. Auch sie giebt mit Phosphorpentachlorid ein krystallisirtes Product. Sie liefert ein solches aber nicht, wenn sie entsprechend der Biliansäure behandelt wird, um zu einem der Ciliansäure entsprechenden Abkömmling zu gelangen. Die Ausbeute an ihr beträgt 2 pCt. der in Arbeit genommenen Cholalsäure.

Ciliansäure.

Kocht man Biliansäure längere Zeit mit Natronlauge im Reagensglas, so färbt sich mit zunehmender Concentration die Flüssigkeit

gelb, sie ist also dieser gegenüber nicht ganz beständig. Sie wurde deshalb nunmehr in Gegenwart von starker Natronlauge mit Permanganat behandelt. Nur beim Einhalten der folgenden Bedingungen geht sie in guter Ausbeute auf diesem Wege in eine neue, Ciliansäure genannte, Verbindung über. Man löst 5 g Biliansäure in 40 ccm Natronlauge von 12 pCt. Gehalt, giebt 10 g Permanganat in 250 ccm Wasser gelöst hinzu und kocht im Rundkolben[1]) so stark als möglich. In längstens 20 Minuten ist völlige Entfärbung eingetreten. Man kann ganz gut 10 solcher Portionen neben einander kochen und hernach zusammen weiter verarbeiten. Die entstandene neue Säure hat die Eigenschaft, völlig kleistrig auszufallen, sodass sie nicht filtrirbar ist. Die Flüssigkeit sieht ganz so aus, als ob Stärkemehl in ihr gequollen wäre. Sie wurde deshalb mit Essigester ausgeschüttelt. Im Wasser ist sie verhältnissmässig löslich, aber ganz unlöslich in einer nicht einmal sehr concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natrium. Nachdem dieses erkannt war, konnte das Ausschütteln vermieden werden. Die Säure hat den Namen Ciliansäure erhalten. Zu ihrer Abscheidung verfährt man nunmehr am besten so, dass man die von Mangansuperoxyd erfüllte Flüssigkeit erkalten lässt, und ihr sodann genügend Bisulfit und genügend 20-procentige Schwefelsäure bis zur Entfärbung und Ansäuerung zufügt. Aus der jetzt an Natriumsulfat sehr reichen Lösung setzt sich im Laufe von 24 Stunden die Ciliansäure in spitzen Platten ab. Man löst sie in wenig siedendem Alkohol und giebt reichlich Wasser zu, wodurch man sie rein erhält. Ausbeute 85 pCt. der in Arbeit genommenen Biliansäure. Der Schmelzpunkt der oft umkrystallisirten Säure liegt bei 242°. Die Analysen ergaben:

0.1837 g	Sbst. bei 105° getrocknet:	0.3665 g CO_2, 0.1085 g H_2O.
0.2018 g	Sbst. » 125° »	0.4038 g CO_2, 0.1275 g H_2O.
0.1844 g	Sbst. im Exsiccator getrocknet:	0.3750 g CO_2, 0.1207 g H_2O.
0.1934 g	Sbst. aus dem Ester wieder abgeschieden und im Exsiccator getrocknet:	0.3950 CO_2, 0.1205 H_2O.

$C_{20}H_{30}O_{10}$. Ber. C 55.8, H 6.9.
Gef. » 54.41, 54.55, 55.5, 55.8, » 6.58, 7.03, 7.2, 6.9.

Wir sehen, erst die Analyse der aus ihrem Ester wiedergewonnenen Säure hat Zahlen ergeben, die zur Formel $C_{20}H_{30}O_{10}$ stimmen, deren Berechnung erst mit ihrer Hülfe möglich wurde. Der nur durch Umkrystallisiren gereinigten Säure scheint ein wenig einer

[1]) Schon das Kochen in einer offenen Porzellanschale giebt weit schlechtere Ausbeuten. Zugleich sei bemerkt, dass die vielen, noch sehr nahe liegenden Methoden, nach denen man Permanganat auf Cholalsäure zur Einwirkung bringen kann, nur harzige Producte geben. Arbeiten in der Wärme führten nicht ein einziges Mal zu krystallisirten Producten.

auf diesem Wege kaum entfernbaren Verunreinigung beigemischt zu bleiben. Gründe, die wir sogleich beim Ester kennen lernen, liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass die Säure ein Molekül Wasser sehr fest hält, ihre eigentliche Formel also $C_{20}H_{28}O_9$ sei. Bei 125° blieb jedoch ihr Gewicht noch unverändert, und bei 145° bräunt sie sich schon stark, ohne dass die während 6 Stunden eintretende Gewichtsabnahme an ein Molekül Wasser heranreichte. Die Ciliansäure entsteht nach folgender Gleichung aus der Biliansäure:

$$\underset{\text{Biliansäure.}}{C_{21}H_{31}O_2\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}} + O_{12} = \underset{\text{Ciliansäure.}}{C_{17}H_{27}O_4\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}} + 4CO_2 + 2H_2O\,.$$

Unter den oben angegebenen Bedingungen kann man die Biliansäure auch zur Ciliansäure in der Kälte oxydiren. Der Process erfordert dann aber 14 Tage Zeit. Die Ciliansäure ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Selbst nach vielstündigem Kochen mit Salpetersäure oder Salpetersäure und Kaliumpyrochromat ist noch ein grosser Theil von ihr unverändert, während der andere verharzt.

Ciliansaures Silber.

Löst man Ciliansäure in Barytwasser, filtrirt die Lösung nach dem Einleiten von Kohlensäure und setzt ihr jetzt eine Lösung von Silbernitrat zu, so fällt ein kleisterartiges Silbersalz aus, das nach 24 Stunden filtrirbar wird. Man wäscht es mit Wasser, dann Alkohol und Aether, worauf es nach dem Trocknen ein leichtzerreibliches Pulver darstellt. Sein Silbergehalt wurde zu 45.85 und 46.6 pCt. Silber gefunden. Nun verlangt ciliansaures Silber, wenn man die Säure als dreibasisch betrachtet, 43.1 pCt., betrachtet man sie als vierbasisch, 50.4 pCt. Silber. Das Silbersalz zeigt also keine normale Zusammensetzung.

Ciliansäuremethylester.

Zur Darstellung dieses Esters übergiesst man ciliansaures Silber mit Jodmethyl und erhitzt 6 Stunden am Rückflusskühler. Dann extrahirt man mit Aether, der den Ester aufnimmt. Man erhält ihn gut krystallisirt, wenn man ihn in heissem Alkohol löst, und Wasser bis zur Trübung zusetzt. Die Ausbeute beträgt nur 38 pCt. des Silbersalzes trotz vorsichtigen Arbeitens, was bis zur Aufklärung der Verhältnisse sehr auffällig blieb. Der Schmelzpunkt des Esters liegt für ein Cholalsäurederivat sehr niedrig, nämlich bei 119°. Die Analysen ergaben:

0.1979 g Sbst.: 0.4409 g CO_2, 0.1364 g H_2O.
0.1843 g Sbst.: 0.4103 g CO_2, 0.1240 g H_2O.
$C_{23}H_{34}O_9$. Ber. C 60.79, H 7.5.
Gef. » 60.78, 60.71, » 7.65, 7.43.

Die Formel des Ciliansäuremethylesters weist also 9 Sauerstoffatome auf gegenüber 10 Sauerstoffatomen der Säure. Zieht man von der Formel des Esters 3 Methylgruppen ab, so hat die zugehörige Säure die Formel $C_{20}H_{28}O_9$, während die der Ciliansäure $C_{20}H_{30}O_{10}$ ist. Da sie wohl kein Krystallwasser enthält, muss man annehmen, dass die Säure schon beim Uebergang in's Silbersalz einmal die Elemente des Wassers verliert. Hierauf deuten auch der zu hoch gefundene Silbergehalt des Salzes, und die verhältnissmässig schlechte Ausbeute an Ester nach einem sonst stets gute Ausbeute gebenden Verfahren. Regenerirt man aber die Säure aus dem Ester, so nimmt sie dieses Wasser wieder auf, wie die Analyse ergiebt. Die sichere Aufklärung dieses Vorganges bedarf noch einer weiteren Untersuchung.

Hr. Prof. Muthmann hatte die Güte, Molekulargewichtsbestimmungen dieser neuen Substanzen ausführen zu lassen, die Folgendes ergaben:

Molekulargewichtsbestimmung der Ciliansäure durch Gefrierpunktserniedrigung, in Eisessig.

Angewandte Sbst.	0.2230 g	
Eisessig	18.155 »	berechnetes Molekulargewicht 208.
Erniedrigung	0.230°.	

Molekulargewichtsbestimmung des Ciliansäuremethylesters durch Siedepunkterhöhung im Aether.

Angewandte Sbst.	0.2982 g	0.1617 g	
Aether	39.2 »	32.2 »	berechnete Molekulargewichte 219, 229.
Erhöhung	0.075°	0.040°.	

Diese gefundenen Molekulargewichte sind nur halb so gross wie die den obigen Formeln der Verbindungen entsprechenden. Das Verhalten dieser Verbindungen deutete aber auf ein höheres Molekulargewicht hin, und so wurde auch eine Bestimmung des Molekulargewichts des Esters in Phenol ausgeführt.

Molekulargewichtsbestimmung des Esters durch Gefrierpunktserniedrigung in Phenol.

Angewandte Sbst.	0.1962 g	
Phenol	13.494 »	berechnetes Molekulargewicht 416.
Erniedrigung	0.24°.	

Diese letztere Zahl hat nun etwas viel Wahrscheinlicheres für sich, indem die Formel des Esters 454 verlangt. Auch ist eine einfache Halbirung der Formel $C_{23}H_{34}O_9$ nicht angänglich. Auf sie stimmen die Analysen vorzüglich, während sie zu Formeln mit 4 oder 5 Sauerstoffatomen nicht passen.

Es sei mir gestattet Hrn. Geheimrath v. Baeyer für die so freundliche Unterstützung, die er mir bei der vorliegenden Untersuchung zu Theil werden liess, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszudrücken.

90. Richard Wolffenstein: Zur Oxydation organischer Basen mit Wasserstoffsuperoxyd.

(Eingegangen am 8. März.)

Im letzten Heft dieser Berichte[1]) veröffentlichten Bamberger und Tschirner eine experimentelle Untersuchung »Zur Oxydation aromatischer Basen«, die die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Basen behandelt.

Diese Reaction ist im vorigen Jahre[2]) von Wernick und mir am Methyl- und Aethyl-Piperidin studirt worden und dahin aufgeklärt, dass ein Sauerstoffatom an den fünfwerthig gewordenen Stickstoff herantritt.

In dieser von uns festgestellten Weise verläuft, wie Bamberger *selbst* angiebt, die Reaction auch bei seiner Untersuchung.

Bamberger führt nun in einer Fussnote an, dass seine Versuche schon »längst« im Gange waren, als die Wernick-Wolffenstein'sche Publication erschien. Unsere Versuche wurden am 14. Februar 1898 in der Deutschen chemischen Gesellschaft vorgetragen und erschienen am 27. Juni 1898 gedruckt. Selbst wenn Bamberger also von der mündlichen Veröffentlichung unserer Arbeit keine Kenntniss hatte, so erschien doch seine erste Publication erst *acht Monate* nach unserer gedruckten Mittheilung.

Ist es auch sehr befremdend, dass Bamberger, ohne sich vorher mit mir ins Einvernehmen gesetzt zu haben, diese ganz analog verlaufende Reaction studiren liess, so ist es völlig unbegreiflich, dass er daraus für sich Prioritätsrechte herleiten will, wie er dies am Schluss seiner Arbeit dadurch thut, dass er sich die weitere Untersuchung über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf alkylirte Anilinbasen vorbehält.

Die Reaction, die Wernick und ich in der Piperidinreihe studirten, hat selbstverständlich allgemeine typische Bedeutung, wie dies auch Hantzsch und Hilland[3]) in dankenswerther Weise anerkannt haben, als sie die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Fettamine — obgleich dieselbe eng im Rahmen ihrer Arbeit lag — doch mit besondrem Hinweis auf unsere Publication unterliessen. Die Anwendung auf aromatische Verbindungen hielt ich für ein mir um so gesicherteres Gebiet, als schon Merling in seiner Arbeit[4]), von der die unsrige ihren Ausgangspunkt nahm, besonders hervorhob, dass auch das Δ 3,5-Dihydrobenzyldimethylamin mit Wasserstoffsuperoxyd in analoger Weise wie die tertiären Piperidinbasen reagirt.

[1]) Diese Berichte 32, 342. [2]) Diese Berichte 31, 1553.
[3]) Diese Berichte 31, 2058. [4]) Diese Berichte 25, 3123.

Ich muss mir daher das Weiterarbeiten mit dieser Reaction vorbehalten, da ich bereits seit Jahren auf diesem Gebiete zusammenhängende experimentelle Untersuchungen publicirt habe, die Art und den Zusammenhang der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf secundäre und tertiäre Basen erkannt habe und nun auch die allgemeinen Schlussconsequenzen selbst daraus ziehen werde.

Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

91. Felix Schneider: Notiz über Paradioxydiphenylamin.

(Eingegangen am 11. März.)

Als ich letzthin gelegentlich einer technischen Untersuchung Paradioxydiphenylamin, die Leukoverbindung des einfachsten Indophenols, $N<\begin{smallmatrix}C_6H_4:O\\C_6H_4.OH\end{smallmatrix}$, erhielt, fiel mir auf, dass dasselbe in der wissenschaftlichen Literatur noch garnicht beschrieben ist, und demnach auch im Beilstein fehlt. In technischen Publicationen (Vidal, Moniteur scientifique 1897, 655—657) ist es erwähnt, jedoch fehlen jegliche Angaben über seine Eigenschaften. Die folgenden Zeilen sollen diese Lücke ausfüllen.

Das Dioxydiphenylamin bildet sich bei verschiedenen Arbeitsweisen:

1. 10 g Hydrochinon, 4 g Chlorammonium und 6 g Natronlauge von 40° Bé wurden im Rohr 7 Stunden lang erst auf 160°, dann auf 180° erhitzt. Das Rohr zeigt beim Oeffnen sehr geringen Druck. Die Reactionsmasse wurde mit verdünnter Salzsäure (1 pCt.) aufgekocht und die braune Lösung heiss vom schwarzen Rückstand abfiltrirt. Diese saure Flüssigkeit wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether vom unveränderten Hydrochinon befreit. Dann wurde die vorhandene Base durch Natriumacetat aus der Lösung als flockiger Niederschlag gefällt. Derselbe lässt sich gut aus Wasser umkrystallisiren und zeigt nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation den Schmp. 174.5°. Der so erhaltene Körper war nicht diazotirbar und kuppelbar, wodurch er sich von dem als Nebenproduct in Spuren erhaltenen Paraamidophenol, welches der salzsauren Lösung durch Aether entziehbar ist, wesentlich unterscheidet. Ein gutes Charakteristicum ist auch das Eintreten einer tiefblauen Färbung bei seiner Auflösung in verdünnter Natronlauge.

0.2003 g Sbst.: 12.8 ccm feuchten N (16°, 748 mm).

0.1791 g Sbst.: 0.4716 g CO_2, 0.0906 g H_2O.

$C_{12}H_{11}NO_2$. Ber. C 71.64, H 5.47, N 6.97.
Gef. » 71.81, » 5.62, » 7.32.

2. 11 g *p*-Amidophenol, 11 g Hydrochinon und 40 g Chlorcalcium (geschmolzen) wurden im Rohr 5 Stunden auf 160—180° erhitzt. Das Rohr zeigte beim Oeffnen wenig Druck. Die Schmelze, ein grau-bläuliches Pulver, wurde mit Wasser versetzt, wobei Ammoniakgeruch und tiefblaue Färbung auftrat (Bildung von Indophenol). Die durch Zusatz weniger Tropfen Salzsäure entfärbte Lösung wurde aufgekocht und von einem schwarzen Rückstand abfiltrirt. Beim Erkalten schied sich ein krystallinischer, brauner Niederschlag von *p*-Dioxydiphenylamin aus, das nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmp. 174.5° zeigte. Zur sicheren Feststellung der Identität wurde noch eine Stickstoffbestimmung vorgenommen, welche folgendes Resultat lieferte:

0.2015 g Sbst.: 11.9 ccm feuchten N (17°, 751 mm).

Ber. N 6.97. Gef. N 6.76.

Eigenschaften des *p*-Dioxydiphenylamins: In verdünnten Säuren löst sich das *p*-Dioxydiphenylamin auffallend leicht. In Alkalien, in kaustischen leichter als in kohlensauren, wobei es zweifellos zu Indophenol oxydirt wird, ist es mit blauer Farbe löslich. In Aether ist es bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, bei Siedetemperatur leichter löslich. In absolutem und ebenso in wässrigem Alkohol löst es sich unschwer. Benzol oder Ligroïn lösen dasselbe kaum, Eisessig dagegen leicht mit brauner Farbe. Charakteristisch ist, dass es mit concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe in Lösung geht und dass die Färbung beim Verdünnen mit Wasser in Braun umschlägt. — In Benzollösung wird es durch Quecksilberoxyd zu Indophenol oxydirt. — Beim Verschmelzen mit Schwefel bei 180° entsteht ein schwarzbraunes Reactionsproduct, welches sich nicht in Säuren löst, wohl aber in Alkalien und zwar mit blauer Farbe. Diese Lösung färbt ungebeizte Baumwolle direct schön blau, aber sehr säureunecht.

Ein Triacetyldioxydiphenylamin wurde wie folgt erhalten: 1 g *p*-Dioxydiphenylamin wurde mit 6 g Acetanhydrid und 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erhitzt. Beim Giessen auf Eis schied sich die Acetylverbindung nach einiger Zeit fest ab und wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie zeigte den Schmp. 128.5°. Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1832 g Sbst.: 7.3 ccm feuchten N (19°, 750 mm).

$C_{18}H_{17}NO_5$. Ber. N 4.28. Gef. N 4.50.

Der Körper ist demnach ein Triacetyldioxydiphenylamin von der Form: $CH_3CO . N<\begin{matrix}C_6H_4 . O . COCH_3\\C_6H_4 . O . COCH_3.\end{matrix}$

Weiter wurden noch Versuche angestellt, ob analog der Bildung von *p*-Dioxydiphenylamin sich auch Amidooxydiphenylamin durch Einwirkung von *p*-Phenylendiamin auf Hydrochinon bei Gegenwart

wasserentziehender Mittel bildet; die Untersuchung hierüber ist aber noch nicht abgeschlossen. Auch hier erhält man ein Reactionsproduct, das sich in Wasser blau löst unter allmählicher Oxydation; bei Zugabe von wenig Salzsäure ist es braungelb löslich. Aus der heissen Lösung krystallisiren braune Nädelchen, welche aus Wasser umkrystallisirt wurden und dann über 190° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz ist chlorhaltig.

Zwei Stickstoffbestimmungen des 2 Mal und des 4 Mal aus Wasser mit wenig Alkohol umkrystallisirten Körpers ergaben folgenden Stickstoffgehalt:

0.1984 g Sbst.: 22.8 ccm feucht. N (17°, 744 mm).
0.1713 g Sbst.: 19.4 ccm feucht. N (16°, 749 mm).
Gef. N 13.03, N 13.00.

Der Stickstoffgehalt entspräche der Formel eines salzsauren Salzes der Form: $\left(NH < \begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.OH \end{matrix}\right) 2\ HCl$, welche 12.85 pCt. Stickstoff enthält.

Ich gedenke die Untersuchungen hierüber fortzusetzen.

Aachen, Färbereiabtheilung der Kgl. Webeschule.

92. Otto Diels: Zur Kenntniss der Cyanurverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 13. März.)

Wie Emil Fischer[1]) bereits hervorgehoben hat, besteht zwischen den Cyanurverbindungen und Purinkörpern sowohl in der Structur, wie in den Metamorphosen eine grosse Aehnlichkeit, und man durfte deshalb erwarten, dass auch die zur Reduction der Halogenpurine aufgefundenen Methoden in der Cyanurgruppe Anwendung finden könnten. Auf Veranlassung von Hrn. Professor Emil Fischer habe ich deshalb versucht, aus dem Cyanurchlorid durch geeignete Reductionsmittel den Cyanurwasserstoff zu bereiten, ohne aber dabei das gewünschte Resultat zu erhalten; dagegen gelang es mir, die Reaction bei einigen Aminoderivaten durchzuführen. — So wird das bereits von Liebig dargestellte, sogenannte Chlorocyanurdiamin, $C_3N_3(NH_2)_2Cl$, durch Reduction mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium in Diaminocyanurwasserstoff, $C_3N_3H(NH_2)_2$, umgewandelt, und auf dieselbe Weise erhielt ich aus dem bisher unbekannten Cyanuraminodichlorid, $C_3N_3(NH_2).Cl_2$, welches durch vorsichtige Behandlung des Cyanurchlorids mit Ammoniak entsteht, den entsprechenden Monaminocyanur-

[1]) Diese Berichte 31, 3273.

wasserstoff, $C_3N_3H_2 . NH_2$. Im letzten Falle ist allerdings die Ausbeute wenig befriedigend.

Die Cyanurverbindungen werden bekanntlich als symmetrische Triazine mit folgendem Kohlenstoff-Stickstoffring aufgefasst:

Aber ein Beweis für die Symmetrie des Moleküls ist bisher nicht geliefert worden. Ich habe deshalb geglaubt, für diesen Zweck die oben erwähnte Beobachtung, dass das Cyanurchlorid bei vorsichtiger Behandlung mit Ammoniak nur 1 Halogenatom gegen Amid austauscht, verwerthen zu sollen. Dies ist auf folgende Weise gelungen: In dem Cyanuraminodichlorid lässt sich ein zweites Halogenatom durch Methylamid und das dritte durch Aethylamid ersetzen, und ich habe durch abwechselnde Einführung dieser Substituenten aus dem Cyanurchlorid folgende 3 Reihen von Verbindungen dargestellt.

I.

$C_3N_3Cl_2(NH_2)$
$C_3N_3Cl(NH_2)(NH . CH_3)$
$C_3N_3(NH_2)(NH . CH_3)(NH . C_2H_5)$

II.

$C_3N_3Cl_2 . (NH . C_2H_5)$
$C_3N_3Cl . (NH_2)(NH . C_2H_5)$
$C_3N_3 . (NH . C_2H_5)(NH_2)(NH . CH_3)$

III.

$C_3N_3Cl_2(NH . CH_3)$
$C_3N_3Cl(NH . CH_3)(NH . C_2H_5)$
$C_3N_3(NH . CH_3)(NH . C_2H_5)(NH_2)$

Die 3 Endproducte, welche dem Melamin entsprechen, erwiesen sich nun als identisch, und man kann daraus mit grosser Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, dass der Cyanurring in der That symmetrisch gebaut ist.

Darstellung des Cyanurchlorids.

Die erste bequeme Methode zur Darstellung grösserer Mengen von Cyanurchlorid hat Peter Klason[1]) angegeben. Seine Vorschrift lautet mit einigen kleinen Auslassungen folgendermaassen: »In 325 g Chloroform wird unter Abkühlung durch Eis und Kochsalz 85 g trocknes Blausäuregas (aus 500 g Kaliumferrocyanid) geleitet. In diese Mischung wird ebenfalls unter Abkühlung trocknes Chlor ein-

[1]) Klason, Journ. prakt. Chem. [2] 34. 154.

geleitet. Wenn die Flüssigkeit eine gelbe Farbe hat, ist aller Cyanwasserstoff verschwunden. Chlor wird jedoch noch in bedeutenden Mengen absorbirt, und es ist zweckmässig, das Einleiten von Chlor noch eine Zeit fortzusetzen. Man lässt nachher den Kolben etwa 12 Stunden stehen, kocht am Rückflusskühler, bis Chlorwasserstoff, überschüssiges Chlor und noch nicht polymerisirtes Cyanchlorid entfernt sind. Dann wird die Lösung von dem unlöslichen Rückstand abgegossen und Cyanurchlorid und Chloroform durch Destillation von einander getrennt. Die Ausbeute ist bei anscheinend gleich geleiteter Operation verschieden. Sie schwankt zwischen 80 und 130 g.«

Ich arbeitete zuerst genau nach dieser Vorschrift, erhielt jedoch gar kein Cyanurchlorid, sondern nur das einfache Chlorcyan. Die Polymerisation trat auch nicht ein, als das Durchleiten von Chlor noch etwa 7–8 Stunden fortgesetzt wurde. Nach zahlreichen, gänzlich vergeblichen Versuchen, die von der Voraussetzung geleitet wurden, dass vielleicht Verunreinigungen der Blausäure und des Chlors die Polymerisation besorgten, kam ich schliesslich auf den Gedanken, dass das von Klason benutzte Chloroform Alkohol enthalten habe, und setzte deshalb dem reinen Chloroform 1 pCt. Alkohol zu. Ein in dieser Weise angestellter Versuch lieferte ohne Weiteres die von Klason erhaltene Ausbeute an Cyanurchlorid. Bald nach diesem Resultat ging mir von Hrn. Klason die gütige Privatmittheilung zu, dass er bei seiner Darstellungsweise des Cyanurchlorids stets Chloroformium germanicum, das bekanntlich 1 pCt. Alkohol enthält, aus Billigkeitsrücksichten angewendet habe.

Aus obigem Versuche folgt also, dass der Alkohol, respective seine Chlorirungsproducte, die Polymerisation veranlassen.

Auf Grund meiner Erfahrungen halte ich folgendes Verfahren, welches im Wesentlichen mit der von Fries[1]) modificirten Methode Klason's zusammen fällt, für praktisch:

In 400 g Chloroform, welches 1 pCt. Alkohol enthält, leitet man unter sehr guter Kühlung durch eine Kältemischung zunächst Chlor bis zur Sättigung ein, wozu eine grosse Menge nöthig ist[2]) und lässt dann aus einem capillar ausgezogenen Tropftrichter 100 g wasserfreie Blausäure unter gleichzeitigem Chloreinleiten so langsam zutropfen, dass die gelbe Farbe der Lösung niemals verschwindet und Chlor immer im Ueberschuss vorhanden ist. Leitet man den Versuch in der richtigen Weise, so dauert er für die angegebenen Mengenverhältnisse etwa 4—5 Stunden. Dann überlässt man den Kolben in der Kältemischung, ohne diese zu erneuern, 12—14 Stunden sich selbst. Man findet nach Ablauf dieser Zeit eine grosse Menge

[1]) Fries, diese Berichte 19, 2056.
[2]) ebenda.

des Cyanurchlorids in oft 7—8 cm grossen, stark glänzenden, monoklinen Prismen ausgeschieden. — Die weitere Behandlung geschieht nach der Klason'schen Vorschrift. Aus 100 g wasserfreier Blausäure erhielt ich 110 g, 105 g, 110 g, 120 g Cyanurchlorid.

Diaminocyanurwasserstoff, $C_3N_3H.(NH_2)_2$.

4 g Chlorocyanurdiamin, welches nach der Vorschrift von Liebig[1]) bereitet ist, werden mit 20 g rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) und 4 g gepulvertem Jodphosphonium bei gewöhnlicher Temperatur kräftig geschüttelt. Die zuerst dunkelbraune Lösung wird nach etwa ¾ Stunden fast farblos, und nach 1 Stunde, manchmal aber auch erst später, beginnt die Abscheidung des Jodhydrats der neuen Verbindung. Nach etwa 3-stündigem Schütteln vermehrt sich das ausgeschiedene Product nicht mehr. Die gelblich-weisse, dickliche Mischung wird nun bis zur Lösung mit Wasser verdünnt und mit überschüssiger Natronlauge versetzt, wobei das bei der Reaction gleichzeitig reichlich entstehende Ammelin in Lösung geht, während der nicht mehr saure Diaminocyanurwasserstoff in farblosen, biegsamen Nädelchen ausfällt. Die Ausbeute beträgt 60—65 pCt. der Theorie.

Nur wenig löslich in kaltem Wasser, bedarf die Substanz ungefähr 20 Theile siedendes Wasser zur Lösung und krystallisirt beim Erkalten in langen, glänzenden, doch sehr zarten Nadeln. Zur Analyse wurde sie zweimal aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

I. 0.1311 g Sbst.: 72,25 ccm N (16°, 745 mm).
II. 0.1710 g Sbst.: 0.2012 g CO_2, 0.0732 g H_2O.

$C_3N_5H_5$. Ber. C 32.43, H 4.50. N 63.06.
Gef. » 32.09, » 4.75. » 62.98.

Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr beginnt der Körper bei etwa 320° zu erweichen und schmilzt bei 325° (corr. 329°) unter Zersetzung. Er ist eine ausgesprochene Base, die schöne Salze bildet: Das Hydrochlorat ist in heisser, concentrirter Salzsäure recht leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten als körnige Masse ab. Auch in heisser, verdünnter Salzsäure löst sich die Base leicht, und beim Erkalten krystallisirt das Hydrochlorat in sternförmig vereinigten Nadeln. Es ist in Wasser leicht löslich. — Das Nitrat scheidet sich aus der Lösung der Base in heisser, verdünnter Salpetersäure beim Erkalten als farnkrautartige Krystalle aus. — In wenig heisser, verdünnter Schwefelsäure löst sich die Base ebenfalls leicht, und beim Erkalten scheidet sich das Sulfat in sternförmig vereinigten Nadeln wieder ab.

Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base zunächst keinen Niederschlag, doch nach einigen Stunden beginnt die Ab-

[1]) Ann. d. Chem. 10, 43.

scheidung des in derben, gelbrothen Prismen krystallisirenden Chloroplatinats. — Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid, so fällt nach einiger Zeit das Aurochlorat in dicken, braungelben, nicht sehr gut ausgebildeten Krystallblättern aus.

Quecksilberchlorid giebt in der warmen, wässrigen Lösung der Base einen weissen, flockigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als kleine, flache Nadeln erscheint, in viel heissem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in denselben Krystallen ausscheidet. — Silbernitrat erzeugt in der kalten, wässrigen Lösung der Base einen weissen, amorphen Niederschlag, der sich beim Kochen dunkel färbt. Er löst sich in warmer, sehr verdünnter Salpetersäure und krystallisirt beim Erkalten in eigenthümlich gezackten Spiessen.

Diacetyldiaminocyanurwasserstoff, $C_3N_3H(NH.COCH_3)_2$.

2 g Diaminocyanurwasserstoff werden in siedendem Essigsäureanhydrid gelöst und 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wird die Hauptmenge des Anhydrids abdestillirt und der Rest auf dem Wasserbade, schliesslich unter Zusatz von Alkohol, entfernt. Es hinterbleiben 3.2 g eines weissen, krystallinischen Körpers. Dieser ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich jedoch in siedendem Wasser und fällt beim Erkalten in nicht deutlich krystallinischen Flocken wieder aus. Ebenso verhält er sich gegen siedendes Aceton. Zur Analyse wurde die aus Aceton umgelöste und bei 100° getrocknete Substanz verwendet.

0.1956 g Sbst.: 62.8 ccm N (21°, 752.5 mm).
0.1930 g Sbst.: 0.3024 g CO_2, 0.0883 g H_2O.
$C_7N_5H_9O_2$. Ber. C 43.07, H 4.62, N 35.89.
Gef. » 42.84, » 5.08, » 36.15.

Eine den aromatischen Anhydrobasen entsprechende Verbindung habe ich nicht erhalten können.

Cyanur-amino-dichlorid, $C_3N_3Cl_2.NH_2$.

5 g reines Cyanurchlorid werden in 100 g absolutem Aether gelöst, auf 0° abgekühlt, und in diese Lösung unter beständigem Umschütteln so lange trocknes Ammoniakgas eingeleitet, bis nach einigem Schütteln der Geruch desselben bestehen bleibt, wobei man indessen jeden grösseren Ueberschuss zu vermeiden hat. Der bei dieser Operation ausfallende Niederschlag besteht bei rationellem Arbeiten fast ausschliesslich aus Salmiak. Er wird sofort abgesaugt und das Filtrat ebenfalls gleich im Vacuum verdunstet. Der zurückbleibende, weisse Körper wird zur Reinigung nochmals in Aether gelöst, von dem geringen Rückstand filtrirt und das Filtrat abermals verdunstet. Man erhält so kleine, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche schwachen Geruch besitzen und heftig zum Niesen reizen. Ausbeute etwa 90 pCt. der Theorie.

Zur Analyse wurde der Körper aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.2161 g Sbst.: 61.5 ccm N (19.5°, 760 mm).
0.2517 g Sbst.: 0.2083 g CO_2, 0.0406 g H_2O.
0.1620 g Sbst.: 0.2842 g AgCl.

$C_3N_4Cl_2H_2$. Ber. C 21.82, H 1.22, N 33.94, Cl 43.03.
Gef. » 21.70, » 1.72, » 34.15, » 43.38.

Beim Erhitzen im Capillarrohr zeigt die Verbindung von etwa 250° ab leichte Braunfärbung, doch schmilzt sie noch nicht bei 400°. — Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton und bleibt beim Verdunsten aller dieser Lösungsmittel in hübschen, glänzenden Nadeln zurück. In kaltem Wasser nahezu unlöslich, löst sie sich in ca. 24 Theilen kochenden Wassers und scheidet sich beim Erkalten unverändert in hübschen, langen, nach dem Trocknen seidegläuzenden Nadeln ab. Sie lässt sich also bei schneller Operation aus Wasser umkrystallisiren. Kocht man dagegen die wässrige Lösung am Rückflusskühler, so entsteht schon nach etwa 1/4 Stunde Trübung, weiterhin Fällung eines weissen, sandigen Pulvers, und nach etwa 1 1/2 Stunden ist die Zersetzung vollständig: Das ausgeschiedene Product ist reine Melanurensäure, $C_3N_3(NH_2)(OH)_2$. Diese Verbindung entsteht auch beim Auflösen des Chlorkörpers in warmen Alkalien oder heissen Mineralsäuren. In Schwefelalkalien löst er sich ebenfalls, und durch Essigsäure wird hieraus eine weisse, amorphe Substanz gefällt, die durch ihre Reactionen als Dithiomelanurensäure, $C_3N_3(SH)_2NH_2$, identificirt wurde.

Monaminocyanurwasserstoff, $C_3N_3H_2 . NH_2$.

1 g des eben beschriebenen Körpers wird unter Kühlung in 5 g rauchende Jodwasserstoffsäure (specif. Gew. 1.96) eingetragen, mit 0.7 g gepulvertem Jodphosphonium versetzt und auf einer Maschine recht kräftig geschüttelt. Die Lösung wird zuerst dunkelbraun, dann fast ganz farblos, und bei weiterem Schütteln scheidet sich meistens das jodwasserstoffsaure Salz der chlorfreien Base als gelblich-weisses Product ab, doch tritt diese Abscheidung zuweilen erst nach längerem Stehen der klaren Lösung in einer Kältemischung ein. Wenn der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, wird er auf Glaswolle filtrirt, in ganz wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge schwach übersättigt. Dabei scheidet sich die Base in farblosen, sehr zarten Nadeln ab, die schon in kaltem Wasser erheblich, in heissem Wasser sehr leicht löslich sind. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in langen, dünnen, nach dem Trocknen seidegläuzenden Nadeln. Die Ausbeute an reinem Product beträgt leider nur 10 pCt. der Theorie, und ich habe in Folge dessen auf die ausführliche Untersuchung der Verbindung verzichten müssen. Zur Analyse wurde die aus Wasser umkrystallisirte und bei 100° getrocknete Verbindung verwendet.

0.1547 g Sbst.: 79.3 ccm N (19°, 752 mm).
0.2134 g Sbst.: 0.2937 g CO_2, 0.0801 g H_2O.
$C_3N_4H_4$. Ber. C 37.5, H 4.17, N 58.33.
Gef. » 37.55, » 4.19, » 58.29.

Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt die Base bei ca. 215° sich schwach bräunlich zu färben und zu erweichen. Sie schmilzt dann unter Zersetzung bei 225° (corr. 228°). Sie löst sich leicht in verdünnten Säuren. In der salzsauren Lösung erzeugt Goldchlorid zunächst keinen Niederschlag, dagegen scheidet sich bei etwa 12-stündigem Stehen das Aurochlorat in prächtigen, langen, gelben Nadeln ab.

Cyanur-amino-methylamino-chlorid, $C_3N_3Cl(NH_2)(NH.CH_3)$.

5 g feingepulvertes Cyanuraminodichlorid wird mit einem Gemisch von 5 g wässrigem Methylamin (33-proc.) und 10 g Wasser übergossen, wobei sich das Reactionsgemisch ziemlich stark erwärmt. Es wird dann noch etwa 10 Minuten geschüttelt, filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ. — Zur Analyse wurde der Körper aus Aceton umkrystallisirt, woraus er sich in kleinen Täfelchen abscheidet, und bei 100° zur Constanz getrocknet. Das Product enthält dann aber noch ½ Molekül Wasser, welches erst bei 130° entweicht.

I. 0.1684 g Sbst.: 61.6 ccm N (20°, 749 mm).
II. 0.1463 g Sbst.: 55 ccm N (22°, 740 mm).
III. 0.1355 g Sbst. verloren bei 130°: 0.0076 g H_2O.
$C_4N_5H_6Cl + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. N 41.54, H_2O 5.34.
Gef. » 41.33, 41.29, » 5.60.

Die bei 130° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0.1186 g Sbst.: 0.1309 g CO_2, 0.0461 g H_2O.
II. 0.2145 g Sbst.: 0.2163 g AgCl.
$C_4N_5H_6Cl$. Ber. C 30.09, H 3.79, Cl 22.25.
Gef. » 30.10, » 4.31, » 21.87.

In kaltem Wasser ist der Körper fast unlöslich, löst sich dagegen in ziemlich viel heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in undeutlich krystallinischen Flocken wieder aus. Er löst sich ferner verhältnissmässig leicht in siedendem Alkohol und Aceton. Bestes Lösungsmittel ist Eisessig. Er löst sich hierin in der Siedehitze reichlich und fällt beim Erkalten in zu Aggregaten angeordneten rhombischen Täfelchen wieder aus.

Die Verbindung löst sich in verdünnter Salzsäure erst in der Wärme, verliert aber dabei das Halogen und verwandelt sich in ein Product, das zwar nicht analysirt wurde, aber aller Wahrscheinlichkeit nach ein Methylammelin $[C_3N_3(NH_2)(NH.CH_3).(OH)]$ ist. Beim Neutralisiren mit Alkali fällt dasselbe erst heraus, löst sich aber im Ueberschuss leicht und wird dann durch Essigsäure als weisses,

amorphes Pulver gefällt. Sein Chloroplatinat ist in der Kälte ziemlich schwer löslich und bildet derbe, gelbrothe Krystallaggregate.

Methyl-Aethyl-Melamin [Cyanur-amino-methylamino-äthylamid], $C_3N_3(NH_2)(NH.CH_3)(NH.C_2H_5)$.

2 g des eben beschriebenen Chlorkörpers werden mit 5 g wässrigem Aethylamin (33 pCt.) im Einschlussrohr 3—4 Stunden bei 100—110° erhitzt. Der nach dem Erkalten klare Röhreninhalt wird auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich die Base zunächst ölig abscheidet. Man giebt nun mehrmals kleine Portionen von Natronlauge hinzu, wobei die Oeltropfen fest und krystallinisch werden. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Wasser verrührt, filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute ca. 70 pCt. der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz aus ziemlich viel Chloroform zweimal umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

I. 0.1548 g Sbst.: 66.8 ccm N (15°, 750 mm).
II. 0.2228 g Sbst.: 0.3529 g CO_2, 0.1458 g H_2O.
$C_6N_6H_{12}$. Ber. N 50.00, C 42.85, H 7.14.
Gef. » 49.88, » 43.18, » 7.27.

Die Base ist schwer in kaltem, dagegen schon in 2—3 Theilen siedenden Wassers löslich. Diese wässrige Lösung lässt trotzdem die Verbindung erst nach etwa 12-stündigem Stehen in ganz kleinen, harten, undeutlichen Kryställchen ausfallen. Durch Alkalien wird sie aus der wässrigen Lösung sofort als Oel gefällt, welches nach einiger Zeit erstarrt. In Alkohol sowie in Aceton ist sie sehr leicht löslich und scheidet sich daher erst beim Abdunsten der Lösungsmittel wieder ab. Am leichtesten krystallisirt sie aus Chloroform. Sie löst sich hierin in der Siedehitze ziemlich schwer und fällt nach dem Erkalten und einigem Stehen in kleinen, undeutlichen Kryställchen aus.

Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt sie bei ca. 169° zu sintern und schmilzt unzersetzt bei 174° (corr. 176°).

Sie löst sich leicht in warmen, verdünnten Mineralsäuren und bildet damit hübsche Salze: Das Hydrochlorat scheidet sich aus der Lösung der Base in wenig heisser, verdünnter Salzsäure langsam in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab. Aehnliche Eigenschaften hat das in hübschen Nadeln krystallisirende Nitrat, welches bei 166° (corr.) schmilzt. Aus der Lösung der Base in warmer, verdünnter Schwefelsäure scheidet sich das Sulfat in der Kälte in hübschen, fächerförmig vereinigten Nadeln ab. Das Oxalat ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten in farnkraut- oder wedel-artig angeordneten Krystallen. (Schmelzpunkt 227°, corr. 230°.) In der salzsauren Lösung der Base erzeugt Platinchlorid das ziemlich schwer lösliche Chloroplatinat, welches lange, orangegelbe Nadeln oder Prismen

bildet, während Goldchlorid das schwer lösliche, oft ölförmig, oft gleich in prachtvoll gelben, zu Sternen vereinigten Nadeln sich ausscheidende Aurochlorat giebt. In der wässrigen Lösung der Base bewirkt Silbernitrat einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich leicht in verdünnter Salpetersäure löst. Auch in viel heissem Wasser löst sich die Silberverbindung und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, zweigartig verwachsenen Blättchen ab.

Quecksilberchlorid giebt in der wässrigen Lösung ebenfalls einen weissen, flockigen Niederschlag, der in viel heissem Wasser löslich ist und beim Erkalten wieder in undeutlich krystallinischen Flocken ausfällt. —

Cyanur-äthylamino-dichlorid, $C_3N_3Cl_2 . (NH . C_2H_5)$.

5 g Cyanurchlorid werden in 150 g absolutem Aether gelöst und in einer Kältemischung auf —20° abgekühlt. Hierzu lässt man eine Lösung von etwas mehr als 2 Molekülen wasserfreiem Aethylamin in absolutem Aether, die ebenfalls auf — 20° abgekühlt ist, zutropfen. Um jede Erwärmung zu vermeiden, muss man hierbei den Kolben beständig in der Kältemischung umschütteln. Von dem weissen Niederschlag, der fast durchweg aus Aethylaminchlorhydrat besteht, wird sofort an der Pumpe filtrirt, mit abgekühltem Aether nachgewaschen und das Filtrat, wie bei dem Cyanuraminodichlorid angegeben, weiter behandelt. Ausbeute fast quantitativ.

In kaltem Wasser nahezu unlöslich, löst sich die Verbindung ziemlich leicht in heissem Wasser, nachdem sie vorher geschmolzen ist. Bei schnellem Erkalten scheidet sie sich als Oel ab, das nach wenigen Augenblicken zu hübschen Nadeln erstarrt. Bei langsamer Abkühlung dagegen fällt sie in langen, dünnen, nach dem Trocknen seidegläuzenden Nadeln aus. Zur Analyse wurde sie aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

I. 0.2350 g Sbst.: 59.8 ccm N (23°, 767 mm).
II. 0.2897 g Sbst.: 0.3355 g CO_2, 0.0901 g H_2O.
III. 0.3046 g Sbst.: 0.4562 g AgCl.
IV. 0.3191 g Sbst.: 0.4740 g AgCl.

$C_5N_4H_9Cl_2$. Ber. N 29.02, C 31.07, H 3.11, Cl 36.78.
Gef. » 28.91, » 31.57, » 3.45, » 37.06, 36.67.

Die Substanz löst sich analog der schon besprochenen Monoamino-Verbindung leicht in kaltem Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungsmittel in weissen, glänzenden Nadeln von schwachem Geruche zurück.

Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert die Verbindung von 100° ab und schmilzt unzersetzt bei 107° (corr. 107.5°). Bei weiterem Erhitzen sublimirt sie nur theilweise unzersetzt, ein anderer Theil zersetzt sich unter Braunfärbung.

Cyanur-amino-äthylamino-chlorid, $C_3N_3.(NH.C_2H_5)(NH_2).Cl$.

4 g der vorhergehenden Verbindung werden mit überschüssigem, concentrirtem, wässrigem Ammoniak bei 60—70° etwa 20 Minuten digerirt. Bei dieser Temperatur wird die Masse zunächst weich, verwandelt sich aber nach kurzer Zeit in ein schweres Pulver. Dieses wird filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus heissem Eisessig umgelöst und bei 100° getrocknet.

I. 0.1853 g Sbst.: 65.3 ccm N (20°, 756 mm).
II. 0.1377 g Sbst.: 0.1160 g AgCl.
III. 0.1992 g Sbst.: 0.2553 g CO_2, 0.0874 g H_2O.

$C_5N_5H_8Cl$. Ber. N 40.31, Cl 20.46, C 34.59, H 4.61.
Gef. » 40.09, » 20.76, » 34.95, » 4.87.

In kaltem Wasser ist der Chlorkörper fast unlöslich, dagegen löst er sich relativ leicht in heissem Wasser und fällt beim Erkalten wieder in amorphen Flocken aus. Auch in Alkohol, Aceton und Chloroform ist er in der Siedehitze ziemlich löslich. Bestes Lösungsmittel ist heisser Eisessig. Er löst grosse Mengen der Verbindung und lässt sie bei schnellem Abkühlen in kleinen, zu Kügelchen, bei langsamem Erkalten in grösseren, zu Büscheln vereinigten, glänzend weissen Nadeln wieder ausfallen.

Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt die Substanz etwa bei 170° zu sintern und schmilzt unzersetzt bei 176° (corr. 177°).

Wird diese Chlorverbindung mit der $2^1/_2$-fachen Menge wässriger Methylaminlösung (33 pCt.) im Einschlussrohr 3—4 Stunden auf 120—125° erhitzt, so entsteht eine klare Flüssigkeit, aus welcher durch Eindampfen unter Zusatz von Alkali das Methyl-Aethyl-Melamin isolirt wurde. Die Ausbeute betrug 65 pCt. der Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform zeigte die Base den Schmelzpunkt 176° (corr.), der Schmelzpunkt des Nitrats wurde bei 166° (corr.), der des Oxalats bei 230° (corr.) gefunden, und da auch alle sonstigen Eigenschaften mit denjenigen des früher beschriebenen Methyl-Aethyl-Melamins übereinstimmen, so ist an der Identität beider Producte nicht zu zweifeln. Zur weiteren Charakterisirung wurde noch das Chloroplatinat analysirt, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und lange, gelbe Nadeln oder Prismen bildet.

0.2084 g Sbst.: 0.0542 g Pt.

$C_{12}N_{12}H_{26}Cl_6Pt$. Ber. Pt 26.13. Gef. 26.01.

Cyanur-methylamino-dichlorid, $C_3N_3.(NH.CH_3).Cl_2$.

Die Einwirkung des Methylamins auf das Cyanurchlorid erfolgt noch energischer, als die des Ammoniaks und Aethylamins. Es ist deshalb nöthig, für vorzügliche Kühlung Sorge zu tragen: 10 g Cyanurchlorid werden in 250 g Aether gelöst, auf — 20° abgekühlt und

dazu eine verdünnte, ebenfalls stark gekühlte, ätherische Methylaminlösung unter beständigem Umschütteln zugetropft. Man unterbricht die Operation, sobald der Geruch des Methylamins nicht mehr verschwindet und verarbeitet die sofort filtrirte Lösung in derselben Weise, wie bei der Darstellung des Amino- und Aethylamino-Dichlorkörpers. Die Ausbeute beträgt 85 pCt. der Theorie. Das farblose, krystallinische Product wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und für die Analyse bei 100° getrocknet.

I. 0.1720 g Sbst.: 46.9 ccm N (19°, 760 mm).
II. 0.2467 g Sbst.: 0.2428 g CO_2, 0.0543 g H_2O.
III. 0.4198 g Sbst.: 0.6695 g AgCl.

$C_4N_4H_4Cl_2$. Ber. N 31.39, C 26.81, H 2.33, Cl 39.66.
Gef. » 31.35, » 26.84, » 2.44, » 39.49.

Wie die anderen Monoaminoverbindungen löst die Substanz sich leicht in kaltem Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungsmittel in weissen Nadeln zurück. Am besten lässt sie sich aus heissem Wasser reinigen. Sie löst sich hierin in der Hitze ziemlich leicht und fällt bei langsamer Abkühlung in langen, dünnen, seideglänzenden Nadeln wieder aus. Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert sie von 156° ab und schmilzt unzersetzt bei 161° (corr. 163°).

Cyanur-methylamino-äthylamino-chlorid, $C_3N_3.(NH.CH_3).(NH.C_2H_5).Cl$.

5 g des eben beschriebenen, feingepulverten Dichlorkörpers werden mit einem Gemisch von 10 g wässrigem Aethylamin (33-proc.) und 10 g Wasser übergossen. Das Reactionsgemisch, welches sich spontan ziemlich stark erwärmt, wird noch etwa 10 Minuten geschüttelt, dann filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute nahezu quantitativ.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Eisessig umgelöst und bei 100° getrocknet.

I. 0.2047 g Sbst.: 67.0 ccm N (20°, 751 mm).
II. 0.2072 g Sbst.: 0.2908 g CO_2, 0.1013 g H_2O.
III. 0.2253 g Sbst.: 0.1771 g AgCl.

$C_6N_5H_{10}Cl$. Ber. N 37.33, C 38.40, H 5.32, Cl 18.93.
Gef. » 36.99, » 38.28, » 5.46, » 19.38.

Sie ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich und fällt beim Erkalten in amorphen Massen aus. Leichter löst sie sich in heissem Alkohol, Aceton, Benzol und Xylol. Bestes Lösungsmittel ist auch hier Eisessig. Dieser löst in der Wärme grosse Mengen, und beim Erkalten fällt die Verbindung in hübschen, zu sternförmigen Aggregaten angeordneten, spindelförmigen Krystallen aus. Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt sie bei etwa 225° zu sintern und schmilzt unter geringer Gelbfärbung bei 235° (corr. 238°).

Erhitzt man 2 g dieser Substanz mit 8 g conc. wässrigem Ammoniak bei 110° 3—4 Stunden, so resultirt klare Lösung, aus der in bekannter Weise das Methyl-Aethyl-Melamin isolirt wird. In gereinigtem Zustande hat es genau dieselben Eigenschaften, wie das auf den zwei verschiedenen Wegen erhaltene, schon beschriebene Methyl-Aethyl-Melamin, sodass auch hier an der Identität nicht zu zweifeln ist.

---

93. S. Tanatar: Zur Frage betreffs der Umwandlung des Trimethylens in Propylen.

(Eingegangen am 13. März.)

Im Jahre 1896 habe ich gefunden, dass Trimethylen beim Erhitzen in Propylen übergeht[1]). Nun erschien am Ende des vorigen Jahres eine Untersuchung dieser Frage von den HHrn. B. Menschutkin und A. Wolkoff[2]). Die Verfasser behaupten, dass reines Trimethylen durch Wärme allein in Propylen nicht übergeht, und erklären meine Resultate dadurch, dass das von mir angewandte, nach Gustavson's Vorschrift dargestellte Trimethylen von vorn herein viel Propylen enthielt. Die Autoren haben nämlich gefunden, dass ungereinigtes Trimethylen 13—39.5 pCt. Propylen enthält, je nach dem Wassergehalte des bei der Darstellung angewandten Alkohols. Es wäre kein Wunder in solchem Trimethylen das Propylen wiederzufinden. Ist aber die Methode der Verfasser, den Propylengehalt des Trimethylens zu bestimmen, einwurfsfrei? Nach meinen Beobachtungen glaube ich, dass die Verfasser den Propylengehalt nach ihrer Methode viel zu hoch geschätzt haben. Uebrigens haben die Autoren selbst jüngst einen Umstand gefunden[3]), der die quantitative Bestimmung des Propylens nach ihrer Methode unzuverlässig macht. Sie haben nämlich gefunden, dass bei Anwendung von Wasser statt Alkohol zur Darstellung des Trimethylens viel Propan gebildet wird und dass Propan mit Brom in der Eiskälte Propylenbromid bildet. Indessen haben die Autoren bei der Berechnung des Propylengehaltes nach der Quantität des Propylenbromids angenommen, dass dieses Bromid nur aus dem Propylen gebildet wird. Bildet sich denn kein Propan bei der üblichen Darstellungsweise des Trimethylens? Auf die Frage über den Gehalt des Trimethylens an Propylen werde ich noch zurückkommen; hier will ich jetzt die Versuche beschreiben, die beweisen sollen, dass Trimethylen durch Einwirkung der Wärme allein in Propylen übergeht.

[1]) Diese Berichte 29, 1296. [2]) Diese Berichte 31, 3067.
[3]) Protocoll der Sitzung der Russ. Chem. Gesellsch. am 7. Januar 1899.

In der citirten Untersuchung habe ich angegeben, dass im letzten Versuche Trimethylen vor dem Erhitzen durch 400 ccm 4-procentiger Chamäleonlösung streichen musste, um von möglicher Weise beigemischtem Propylen befreit zu werden. Die HHrn. Menschutkin und Wolkoff haben aber gefunden, dass dem Trimethylen auch nach dauernder Einwirkung des Chamäleons hartnäckig etwas anhängt, das fortwährend verdünnte Chamäleonlösung entfärbt. Die Verfasser schreiben diese Wirkung dem Propylen zu. Es ist wahr, dass nach dem langsamen[1]) Durchleiten des Trimethylens durch 4-procentige Chamäleonlösung das Gas noch die Eigenschaft hat, sehr schwache (0.1-procentige) Chamäleonlösung bei längerer Einwirkung zu entfärben; aber ob dies sicher nur vom Propylengehalt herrührt, konnte ich nicht ermitteln. Jedenfalls enthält ein solches Gas sehr wenig, vielleicht nur Spuren, Propylen. Das schliesse ich aus folgenden Versuchen:

1. 4.5 L des durch Chamäleonlösung gereinigten Gases liess ich ziemlich rasch durch erkaltetes Bromwasser im Dunklen passiren. Darauf wirkte das Gas auf verdünnte Chamäleonlösung garnicht; sogar nach 24 Stunden war gar keine Veränderung des Chamäleons merkbar. Die Menge des Broms im Bromwasser war aber so berechnet, dass diese Menge genügen sollte, um Propylenbromid zu bilden, falls der Gehalt des Gases an Propylen 5 pCt. nicht übersteigen sollte. Nun war thatsächlich beinahe 40 pCt. vom Brom verbraucht, ungeachtet, dass Brom sich nicht nur mit Propylen, sondern auch mit Trimethylen verbindet. Die Menge der gebildeten Bromide war so klein, dass man an Siedepunktsbestimmungen nicht denken konnte.

2. 4.5 L eines ebenfalls mit Chamäleonlösung gereinigten Trimethylens leitete ich direct in Schwefelsäure ein, ohne vorher zu erhitzen. Bei der üblichen weiteren Behandlung zur Abscheidung der Alkohole habe ich nur normalen Propylalkohol bekommen und konnte keine Fraction vom Siedepunkte bis 95° erhalten. Ich muss bemerken, dass ich jetzt wie früher zur Darstellung des Trimethylens nach Gustavson's Vorschrift 95-proc. Alkohol nehme. In dem Seite 1299 (Ber. 29) beschriebenen Versuche habe ich aus 7.2 L ebenso gereinigten Trimethylens 6.5 g Alkohol vom Siedepunkte 81—87° bekommen. Das ist ein Ergebniss, das man nicht dem geringen Propylengehalte des Trimethylens zuschreiben kann.

Doch musste ich ebenso verfahren wie Menschutkin und Wolkoff und das Trimethylen nur dann für rein genug halten, wenn es Chamäleonlösung garnicht angriff. Ein solches Trimethylen

[1]) Wie es in dem Seite 1299 (Ber. 29) beschriebenen Versuche selbstverständlich ist.

bekommt man nach Menschutkin und Wolkoff, unter Verlust fast der Hälfte des Gases, indem man Trimethylen durch Brom streichen lässt. Mit dem so gereinigten Trimethylen habe ich zwei Versuche ausgeführt:

1. 9 L Trimethylen hinterlassen nach Reinigung mit Brom 5 L Gas, das 0.1-procentige Chamäleonlösung sogar nach 24 Stunden nicht angreift. 4.5 L dieses Gases wurden erhitzt und unmittelbar durch Schwefelsäure absorbirt. Vor dem Eintritt in die Erhitzungsröhre musste das Gas eine Waschflasche mit 50 ccm 0.1-procentiger Chamäleonlösung, dann ein U-Rohr mit $CaCl_2$ und KOH passiren. Am Ende der Operation hatte sich die Chamäleonlösung garnicht verändert. Bei der üblichen Behandlung der schwefelsauren Lösung habe ich nach dem Trocknen mit Pottasche $2^1/_2$ g Alkohol vom Sdp. 81—90° erhalten. Die Fraction habe ich mit Chromsäure oxydirt und in den Producten der Oxydation Aceton nachgewiesen.

2. Die HHrn. Menschutkin und Wolkoff sammeln das aus dem Erhitzungsrohre austretende Gas zuerst im Gasometer, um es dann durch Schwefelsäure zu absorbiren. Das habe ich in allen meinen Versuchen vermieden, weil Propylen im Wasser beträchtlich löslich ist: 1 L Wasser löst mehr als $^1/_3$ L Propylen[1]). Darum habe ich es auch in dem B. 29, S. 1299 beschriebenen Versuche vorgezogen, das aus dem Erhitzungsrohre austretende Gas so abzukühlen, wie es dort angegeben ist. Sonst wäre es ja einfacher, das Gas zuerst in einem Gasometer aufzusammeln. Diesmal verfuhr ich aber so, um den Versuchsbedingungen der HHrn. Menschutkin und Wolkoff möglichst nahe zu stehen. Doch habe ich das abfliessende Gasometerwasser aufgesammelt. Es wurden auch diesmal 4.5 L mittels Brom gereinigten Trimethylens verarbeitet, die vorgelegten 50 ccm Chamäleonlösung blieben ganz unverändert und doch habe ich 2 g trocknen Alkohol vom Sdp. 81—90° erhalten, in dessen Oxydationsproducten Aceton nachgewiesen wurde. Es ist wichtig zu bemerken, dass das im Gasometer aufgesammelte Gas energisch auf Chamäleon einwirkte, während vor dem Erhitzen das Gas Chamäleon garnicht angriff. Das aufgesammelte Gasometerwasser habe ich ausgekocht, das entweichende Gas in Schwefelsäure eingeleitet und Alkohole erhalten, deren flüchtigerer Antheil nach der Oxydation auch Aceton lieferte.

Zuletzt muss ich bemerken, dass in beiden, hier beschriebenen Versuchen, so wie früher, ein dünner Anflug von Kohle im Erhitzungsrohre entstand und daneben einige kleine Tropfen einer öligen gelben Flüssigkeit (Polypropylene?), die in Alkohol und Aether löslich

[1]) Beilstein, Handbuch.

in Wasser aber unlöslich ist. Niemals habe ich aber eine Spur von Polyoxymethylen im Erhitzungsrohre aufgefunden. Bei den Versuchen der Hrn. Menschutkin und Wolkoff hat sich Oxymethylen im Erhitzungsrohre abgesetzt; sie glauben daher, dass ich das flüchtige Oxymethylen mit Kohle verwechselt habe. Die HHrn. Menschutkin und Wolkoff erklären die Bildung des Oxymethylens bei ihren Versuchen durch die Beimischung der Luft zum erhitzten Trimethylen. Natürlich trage ich Sorge, das Trimethylen möglichst luftfrei zu bekommen, und verdränge die Luft im Erhitzungsrohre mit Trimethylen vor dem Erhitzen.

Ich glaube, dass die Verschiedenheit meiner Resultate von denen der HHrn. Menschutkin und Wolkoff hauptsächlich von dem verschiedenen Grade der Erhitzung des Trimethylens abhängt. Da ich die Temperatur, bis zu welcher das Gas erhitzt wird, nicht bestimmen kann, so gebe ich hier einige Dimensionen an, die bei der Wiederholung meiner Versuche als Anhaltspunkte und Fingerzeige dienen können: Der Ofen ist 50 cm lang, die beiderseits ausgezogene, nicht schwer schmelzbare Glasröhre ist 70—75 cm lang, der Ofen besteht aus 12 Brennern, der Abstand der Brenneröffnungen von der Rinne des Ofens beträgt 4 cm. Die Flamme wird so regulirt, dass sie die Rinne wenig berührt; der Luftzutritt in die Brenner ist so regulirt, dass die Flamme eben nicht russt; die Erhitzungsröhre wird mit den zum Ofen gehörigen Ziegeln zugedeckt.

Odessa, Chem. Laboratorium der Neurussischen Universität,
25. Februar.
9. März.

94. Eduard Buchner: Ueber Δ^1-Cycloheptencarbonsäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 16. März; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Gemeinschaftlich mit A. Jacobi[1]) habe ich vor etwa einem Jahr auf die grosse Uebereinstimmung zwischen Suberencarbonsäure (Δ^1-Cycloheptencarbonsäure), Schmp. 51—53°, und der isomeren, sog. Δ^1-Aethylcyclopentencarbonsäure von Einhorn und Willstätter, Schmp. 47—50°, aufmerksam gemacht; das Amid des gesättigten Hexahydroproducts beider Säuren zeigt gleichen Schmelzpunkt; ferner steht *p*-Tolylsäure zu beiden Säuren in genetischem Zusammenhang. Da aber Suberencarbonamid bei 125—126° schmilzt, während das Amid der Säure von Einhorn und Willstätter nach deren Angabe

[1]) Diese Berichte 31, 400.

den Schmp. 134—135° zeigt, »scheinen«, so folgerten wir, »beide Substanzen doch nicht identisch zu sein«. Ohne unsere Verbindung in Händen gehabt zu haben und ohne die Differenz in den Schmelzpunkten zu erklären, äussert sich R. Willstätter[1]) in derselben Sache einige Monate später: »Ich bin davon überzeugt, dass sich bei der angekündigten weiteren Untersuchung die volle Identität ergeben wird«.

Bei einer inzwischen erfolgten Darstellung des Suberencarbonamids nach A. Spiegel in etwas grösserem Maassstab konnten nun die früheren Angaben von Jacobi und mir bestätigt werden; der Körper schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus 10-procentigem Sprit bei 126°, welcher Schmelzpunkt sich nach weiterem dreimaligem Umkrystallisiren, gemäss meiner persönlichen Beobachtung, nicht ändert. Folgende Analysen hat Dr. W. Braren ausgeführt:

0.1310 g Sbst.: 0.3813 g CO_2, 0.1130 g H_2O.

0.1105 g Sbst.: 9.7 ccm N (17°, 768 mm).

$C_8H_{13}NO$. Ber. C 69.07, H 9.35, N 10.07.

Gef. » 68.96, » 9.59, » 10.35.

Falls demnach das Amid von Einhorn und Willstätter überhaupt eine einheitliche Substanz vom Schmp. 134—135° vorstellt — was nicht bezweifelt werden soll, obwohl die neueste Nachprüfung durch Willstätter[2]), welche bei zweimaligem Umkrystallisiren den Schmp. 130—131° ergab, nicht sehr überzeugend wirkt —, sind also die beiden Säuren nicht identisch. Wie die Synthese mit hoher Wahrscheinlichkeit annehmen lässt, stellt die Suberencarbonsäure die Δ^1-Cycloheptencarbonsäure vor. Von dieser sind zwei Stereoisomere denkbar, nach Art der Maleïn- und Fumar-Säure[3]); es ist aber fraglich, ob die fumaroïde Form überhaupt beständig ist, da zu ihrer Bildung eine erhebliche Verzerrung des Kohlenstoffsiebenringes nöthig wäre und die Carboxylgruppe oder wenigstens ein Wasserstoffatom innerhalb des Ringsystemes zu lagern käme. Eher ist wohl zu vermuthen, dass die Säure von Einhorn und Willstätter eine Cycloheptencarbonsäure mit anderer Stellung der Doppelbindung repräsentirt; es soll versucht werden darüber Aufschluss zu erlangen.

Noch in einem andern Punkt sehe ich mich genöthigt, Hrn. Willstätter entgegenzutreten. In seiner »zur Geschichte des Nachweises des Kohlenstoffsiebenringes in den Alkaloïden der Tropingruppe« betitelten Mittheilung[4]) findet sich der Satz: »Die ersten Bemerkungen über die Aehnlichkeit zwischen den *p*-Methylendihydrobenzoësäuren und den isomeren Säuren Buchner's ... äusserte ich in der Dis-

[1]) Diese Berichte 31, 1547. [2]) Diese Berichte 31, 2506.

[3]) Darauf hat bei der Discussion in der Gesellschaftssitzung auch J. H. van't Hoff hingewiesen.

[4]) Diese Berichte 31, 2498.

cussion ... auf der Frankfurter Naturforscherversammlung 1896«. Diese Behauptung ist irrthümlich. Die bezügliche Stelle in den gedruckten Verhandlungen[1]) lautet: Hr. Willstätter »weist auf die Analogie der Pseudophenylessigsäure mit der von A. Einhorn untersuchten *p*-Methylendihydrobenzoësäure hin«. Mit »Analogie« war damals gemeint, dass beide Säuren gleich zusammengesetzt und ungesättigt sind und durch Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen in gesättigte Derivate übergehen. Hätte Hr. Willstätter damals von »Aehnlichkeit« im Sinne von engster Zusammengehörigkeit bezw. Constitutionsgleichheit sprechen wollen, so hätte er seine Säure schon mit der Isophenylessigsäure vergleichen müssen, denn mit der Pseudophenylessigsäure besteht eine Aehnlichkeit weder im Verhalten, z. B. gegenüber concentrirter Schwefelsäure, noch in der Constitution. Eine Aehnlichkeit im Sinne von Zusammengehörigkeit konnte man 1896 überhaupt noch nicht vermuthen, da damals in beiden Reihen von Verbindungen noch nicht zwei Derivate von nur annähernd gleichem Schmelzpunkt bekannt geworden waren. Falls endlich Hr. Willstätter schon 1896 von der Constitutionsgleichheit meiner Isophenylessigsäure mit der *p*-Methylendihydrobenzoësäure überzeugt gewesen wäre, ist es unbegreiflich, dass er, ein Jahr später, bei einer ausführlichen Discussion der für Tropin in Betracht kommenden Formeln diejenige mit dem Kohlenstoffsiebenring verwirft[2]), obwohl ich doch bereits 1896 die Isophenylessigsäure als Cycloheptatriëncarbonsäure bezeichnet hatte, ohne Widerspruch zu finden. Erst nachdem Jacobi und ich[3]) 1898 ausführlich auf die grosse Uebereinstimmung zwischen Suberencarbonsäure und der sog. Δ^1-Aethylcyclopentencarbonsäure hingewiesen hatten, gelingt abermals drei Monate später[4]) Hrn. Willstätter der Nachweis des Kohlenstoffsiebenringes in den Cocaalkaloïden.

Bemerkt sei noch, dass die Reaction mit Diazoessigester, welche vom Benzol verhältnissmässig leicht zu Cycloheptanderivaten führt, auch auf andere aromatische Verbindungen ausgedehnt werden soll. Bei Toluol[5]), Benzoësäureester und Naphtalin ist es bisher entweder überhaupt noch nicht, oder nur mit sehr geringer Ausbeute gelungen, krystallisirende Producte zu erzielen; es besteht die Vermuthung, dass daran das Auftreten von Stellungsisomeren Schuld trägt. — Hrn. Dr. W. Braren danke ich bestens für seine Unterstützung.

[1]) Leipzig 1897, II. Theil S. 85. [2]) Diese Berichte 30, 2690.
[3]) Diese Berichte 31, 399. [4]) Diese Berichte 31, 1534.
[5]) Vgl. F. Lingg, Dissertation, Tübingen 1898, S. 14.

95. Bohuslav Brauner: Ueber die Gase des Argon-Helium-Typus und das periodische System.

(Eingeg. am 2. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.

Bald nach der Entdeckung des Argons sind Dewar, Mendelejeff, Lothar Meyer, Berthelot, Nasini und andere Chemiker, darunter der Schreiber dieser Zeilen, der Ansicht von Lord Rayleigh und Ramsay, welche das neuentdeckte Gas für ein neues Element erklärten, entgegengetreten. Nach der Entdeckung des Heliums waren diese Stimmen verstummt und der Verfasser stand mit seiner Ansicht[1]), dass es sich bei diesen beiden neuen Gasen nicht um neue, in das periodische System einzureihende Elemente handelt, fast ganz vereinzelt[2]).

Wie wenig auch hervorragende Theoretiker daran zweifeln, dass die neuen Gase neue Elemente sind, beweist der Umstand, dass das Argon und das Helium in alle neuesten Tabellen der Atomgewichte der Elemente Aufnahme gefunden haben.

In der letzten Zeit ist die Reihe der Gase des neuen Typus durch H. Ramsay und seine Mitarbeiter bedeutend vermehrt worden, sodass sie jetzt folgende Glieder zählt: Helium (Mol.-Gew. = 4), Neon (Mol.-Gew. = 20), Argon (Mol.-Gew. = 39.92), Metargon (Mol.-Gew. = ca. 40), Krypton (Mol.-Gew. = ca. 40) und Xenon (Mol.-Gew. = ca. 65).

Mit Rücksicht auf den glänzenden Erfolg, den der Vortrag des genialen englischen Experimentators[3]) vor dieser Gesellschaft bildete, und auf die in demselben scheinbar nachgewiesene Uebereinstimmung der für diese neuen Gase ermittelten »Atomgewichte« mit dem periodischen System könnte es wohl als ein eitles Unternehmen angesehen werden, Zweifel in Bezug auf eine so »allgemein anerkannte Wahrheit« — dass alle genannten Gase neue Elemente sind — aussprechen zu wollen. Und doch liegen zwei wichtige Umstände vor, welche dem Verfasser Muth einflössen, seine Fachgenossen

---

[1]) Brauner, Chem. News (1895) 71, 271 und (1896) 74, 223.

[2]) In ähnlicher Weise fast ganz vereinzelt stand der Verfasser, als er im Jahre 1878 (diese Berichte 11, 872) den Schlussfolgerungen von Nilson und Pettersson, welche das Beryllium für dreiwerthig erklärten und daraufhin eine wesentliche Modification des periodischen Systems vorschlugen, entgegentrat und die zweiwerthige Natur des Berylliums vertheidigte. Eine wiederholte Hervorhebung der Grundsätze des periodischen Systems (diese Berichte 14, 53) veranlasste neue Versuche der HHrn. Nilson und Petterson (diese Berichte 17, 987), welche die zweiwerthige Natur des Berylliums endgültig bewiesen, sodass das periodische System aus dem langjährigen Kampfe siegreich hervorgegangen ist.

[3]) Ramsay, diese Berichte 31, 3111—3121.

nochmals darauf aufmerksam zu machen, dass das vorliegende Problem der Betrachtung von einem — von dem allgemein angenommenen abweichenden — Standpunkte nicht unwerth ist.

Der erste Umstand ist das Erscheinen der sehr beachtenswerthen Abhandlung von Augusto Piccini: »Das periodische System der Elemente von Mendelejeff und die neuen Bestandtheile der atmosphärischen Luft«[1]). Der italienische Forscher, welcher — wie nur Wenige — tief in das innerste Wesen der grossartigen Generalisation Mendelejeff's eingedrungen ist, führt hochwichtige Argumente an, zum Beweise, dass die neuen Gase keine Verbindungen liefernden Elemente sind und deshalb zu dem periodischen System der Elemente in keiner Beziehung stehen.

Ich glaube, dass jetzt der Augenblick gekommen ist, wo es mir erlaubt sein dürfte, die Ansichten, zu denen ich beim Studium dieses Gegenstandes gekommen bin, und welche von denen Piccini's theilweise abweichen, auszusprechen.

Der zweite hochwichtige Umstand ist die Entdeckung des Metargons. Das Spectrum dieses verhältnissmässig wenig flüchtigen Gases wurde von Baly studirt und die Wellenlängen der Linien wurden von ihm annähernd gemessen, aber Schuster[2]) zeigte, dass dieses Spectrum mit dem sogenannten Swan'schen Spectrum des Kohlenstoffs identisch ist. Daraus ergiebt sich für jeden Chemiker der einzig mögliche, streng logische Schluss: dass im Metargon eine Verbindung des Kohlenstoffs vorliegt.

Alle bisher untersuchten Gase des neuen (Argon-Helium) Typus zeigen für den Factor von Laplace $\left(\frac{c}{c_1}\right)$ den Werth von 1.66. Dies bedeutet, dass ihre Moleküle nur translatorische und keine innere Energie besitzen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass Systeme von Atomen, welche unter Bedingungen, bei welchen ein Maximum der Entropie erreicht wurde, *zusammengetreten sind*, sich kinetisch gerade so, wie einatomige Moleküle, verhalten werden, und mit der grossen Energieabgabe bei ihrer Bildung würde auch der Umstand zusammenhängen, dass die neuen Gase nicht reactionsfähig sind.

Wenn Hr. Ramsay auf den gefundenen Factor $\frac{c}{c_1} = 1.66$ seine Ansicht basirt, dass alle Gase des neuen Typus einatomig sind, und — da sie auch ein eigenthümliches Spectrum besitzen — dass sie aus freien Atomen neuer Elemente bestehen, so wird diese Theorie stark erschüttert, wenn wir bedenken, dass auch das Metargon den Factor $\frac{c}{c_1} = 1.66$ besitzt. Da das Molekulargewicht des

[1]) Piccini, Zeitschr. anorg. Chemie 19, 295—305.
[2]) Schuster, Nature 58, 119, 296.

Metargons ca. 40 beträgt und darin wenigstens ein Atom Kohlenstoff (= 12) enthalten ist, so muss es daneben noch ein oder mehrere Atome von Elementen enthalten, welche das Gewicht von zusammen 28 ausmachen[1]). Daraus folgt aber streng logisch: »Nicht alle Gase, welche den Factor $\frac{c}{c_1} = 1.66$ besitzen, sind nothwendiger Weise einatomig.«

Im Lichte dieser Erwägung gewinnen aber andere Argumente gegen die einatomige, elementare Natur der neuen Gase eine viel grössere Wahrscheinlichkeit, als sie für sich allein besitzen würden. Die neuen Gase zeigen keine chemische Reactionsfähigkeit, und damit hängt der Umstand zusammen, dass sie mit aus wahren Element-Atomen gebildeten einfachen Körpern die Unzerlegbarkeit gemeinschaftlich haben. Alle bisher bekannten aus Element-Atomen gleicher Art bestehenden einfachen Körper sind reactionsfähig. Man nimmt allgemein an, dass die Vermehrung der Atome gleicher Art im Molekül eines einfachen Körpers — die Polymerisation — unter positiver Wärmetönung vor sich geht. Damit erklärt sich, dass der rothe Phosphor weniger leicht reagirt als weisser Phosphor und dieser weniger leicht als Phosphordampf. Umgekehrt muss also ein freies Atom leichter reagiren und über mehr Energie verfügen, als ein im Molekül gebundenes, woraus sich eine Menge Reactionen erklärt, welche der nascirende Wasserstoff oder Sauerstoff eingeht, nicht aber die zu Molekülen H_2 und O_2 vereinigten Elemente[2]).

Die grosse Reactionsfähigkeit des freien Fluors suchte ich unter Hinweis auf die durch Moissan bedeutend geringer gefundene Gasdichte, als sie sich für F_2 berechnet, dadurch zu erklären, dass das Fluorgas theilweise aus freien Fluoratomen besteht. Da nun den neuen Gasen die Grundeigenschaft der Elementaratome, sich mit anderen Atomen zu verbinden, abgeht, so ist die Annahme, dass die Moleküle der neuen Gase aus freien Atomen bestehen, höchst unwahrscheinlich, wenn nicht geradezu unzulässig.

Die »Instanz« des Metargons erlaubt wiederum den streng logischen Schluss:

»Nicht alle Gase, welche keine Reactionsfähigkeit zeigen und welche die damit zusammenhängende Unzerlegbarkeit besitzen, bestehen aus freien Elementaratomen.«

---

[1]) Nur beiläufig bemerke ich, dass das Molekulargewicht eines C_2O : 40, d. i. gleich dem des Metargons sein würde. Ist es ferner ein blosser Zufall, dass das Molekül des Heliums = 4 genau zweimal so schwer ist, als das Molekül des Wasserstoffs?

[2]) Das endothermische Ozon O_3 ist in Uebereinstimmung mit dem Gesagten reactionsfähiger als O_2.

Aus dem von Piccini (l. c.) und in den obigen Zeilen Gesagten ergiebt sich, dass es unnöthig ist, die Einreihung von chemischen Individuen in das periodische System zu erörtern, welche keine selbstständigen Elemente solcher Art sind, die die Grundlage dieses Systems bilden, sondern viel wahrscheinlicher höcht exothermische Verbindungen von Element-Atomen gleicher oder ungleicher Art, die unter uns ganz unbekannten Bedingungen entstanden sind. — Trotzdem sei doch noch bemerkt, dass auch — angenommen es wären wirklich neue Elemente, welche keine Verbindungen liefern — am Ende der unpaaren Reihen (und der Reihe der typischen Elemente) in der achten Gruppe des Mendelejeff'schen Systems für dieselben kein Platz vorhanden ist. Aus dem Wesen des periodischen Systems ergiebt sich, dass die achte Gruppe einen Uebergang von den paaren Reihen, welche mit Schwermetallen enden, zu den unpaaren Reihen, welche mit Schwermetallen beginnen, bildet; dagegen ändern sich bei dem Uebergang von Fluor zum Natrium, von Chlor zum Kalium, von Brom zum Rubidium und von Jod zum Cäsium die Eigenschaften sprungweise. Diese Elementenpaare (und die unmittelbar darauf folgenden Calcium, Strontium und Baryum) besitzen die grössten Werthe des Atomvolums unter allen Elementen, das nach Mendelejeff eine Function der Entfernung ihrer Atomcentra von einander und der damit innig zusammenhängenden, grossen Reactionsfähigkeit bildet. Auf den höchsten Theilen der Lothar Meyer'schen Curve, wo die genannten Elemente stehen, können unmöglich inactive Elemente ihren Platz finden, denn die Werthe für die Atomvolumina an den entsprechenden Stellen der Curve würden 18, 35, 44 und 50 betragen, während inactive Elemente wenig mehr als Null betragende Werthe für Atomvolumina besitzen müssten.

Auch die Siedepunkte der neuen Gase sind durchwegs viel niedriger, als sie nach der Regel von Carnelley für Elemente, die zwischen Fluor und Natrium, Chlor und Kalium, Brom und Rubidium etc. liegen würden, zu erwarten wären.

Es ist zu beachten, dass das periodische System der Elemente keine blosse Atomgewichtstafel ist; das Einreihen eines Argons mit dem »Atomgewicht« = 40 zwischen das Chlor (35.5) und das Kalium (39.1) ist ebenso unzulässig wie das Einreihen desselben zwischen das Kalium und Calcium (40) oder zwischen das letztere und das Scandium (44). Ebenso absurd wäre das Einreihen des Tellurs mit dem von mir gefundenen[1]) abnormalen Atomgewicht von 127.7 zwischen das Jod (126.9) und das Cäsium (132.9).

Die Wissenschaft ist Hrn. Ramsay für die Aufklärung der Natur des von Cavendish aus der Luft erhaltenen Residuums und

[1]) Brauner, Monatsh. f. Chem. 10, 411—457.

die mühevolle Trennung und Untersuchung seiner Bestandtheile zum grössten Danke verpflichtet, und sieht besonders dem weiteren Studium des Metargons mit dem grössten Interesse entgegen; doch bleiben seine Verdienste gleich gross, wenn es sich bei den neuen Gasen nicht um die Entdeckung einer Reihe neuer Elemente, sondern um eine hochinteressante Reihe inactiver Verbindungen (oder allotroper Modificationen) ganz neuer Art handelt.

Prag, am 28. Februar 1899

96. W. Marckwald und S. Axelrod: Ueber die optisch-active α-Methyläpfelsäure (2-Methyl-2-butanoldisäure).

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

(Eingegangen am 13. März.)

In einer Mittheilung über die optisch-active Valeriansäure haben O. Schütz und W. Marckwald[1]) auf die Thatsache hingewiesen, dass, abgesehen von einigen Verbindungen, deren Constitution nicht als ganz feststehend anzusehen ist, nur solche optisch-activen Verbindungen bekannt geworden sind, bei welchen das asymmetrische Kohlenstoffatom mit einem Wasserstoffatom neben drei anderen Atomen oder Radicalen verbunden ist. Versuche, solche optisch-activen Verbindungen synthetisch darzustellen, deren asymmetrisches Wasserstoffatom nicht direct mit Wasserstoff verbunden ist, hat der Eine von uns damals in Aussicht gestellt.

Inzwischen hat Fréd Swarts[2]) die Chlorbromfluoressigsäure in ihre Bestandtheile zu zerlegen versucht, ohne indessen über die ersten Versuchsstadien hinaus zu gelangen.

Schütz und Marckwald hatten bereits versucht, die active Valeriansäure zu bromiren, waren dabei aber nur zur inactiven Brommethyläthylessigsäure gelangt, indem Racemisirung eingetreten war. Wir hofften, durch Oxydation der activen Valeriansäure mittels Kaliumpermanganat, also durch die gleiche Reaction, durch welche Miller[3]) die inactive Methyläthylessigsäure in die entsprechende α-Oxysäure: $C_2H_5 . C(OH)(CH_3) . CO_2H$, umgewandelt hat, zu der activen α-Oxymethyläthylessigsäure zu gelangen. Aber obwohl die Reaction in ganz

[1]) Diese Berichte 29, 52. Wir hatten bei Veröffentlichung dieser Untersuchung übersehen, dass H. J. Taverne (Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 18, 187) die reine *d*-Methyläthylessigsäure als ein Spaltungsproduct des Convolvulins erhalten hatte. O. Schütz und W. Marckwald.

[2]) Mémoires publ. d. l'académie royale de Belgique. — 1896.

[3]) Ann. d. Chem. 200, 282.

verdünnter wässriger Lösung bei möglichst wenig erhöhter Temperatur vorgenommen wurde, so trat doch völlige Racemisirung ein. Es resultirte, übrigens in vorzüglicher Ausbeute, völlig inactive α-Oxymethylessigsäure mit allen Eigenschaften dieser wohlbekannten Verbindung.

Dieses überraschende Ergebniss liess es in noch höherem Maasse erwünscht erscheinen, eine ähnlich constituirte Verbindung in activer Form darzustellen. Es galt nunmehr, dieses Ziel durch Spaltung einer inactiven Verbindung in die activen Componenten zu erreichen.

Die überaus interessanten Untersuchungen Walden's über die Derivate der Aepfelsäure veranlassten uns, unser Augenmerk zunächst auf die α-Methyläpfelsäure, die sogenannte Citramalsäure,

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ CH_3 . C . OH \\ CH_2 . CO_2H \end{array} ,$$

zu lenken. Für die Aufklärung der eigenthümlichen Uebergänge, die Walden von der *d*-Aepfelsäure zur *l*-Aepfelsäure durch die Chlorbernsteinsäure hindurch beobachtet hat, dürfte ein im ähnlichen Sinne durchgeführtes Studium der α-Methyläpfelsäure, in welcher der wohl leichter bewegliche Wasserstoff der Aepfelsäure durch die Methylgruppe ersetzt ist, vielleicht manches beitragen.

Das Ausgangsmaterial für unsere Versuche stellten wir nach der Vorschrift von Michael und Tissot[1]) durch Einwirkung von Blausäure auf Acetessigester und nachfolgende Verseifung des Nitrils mit Salzsäure dar. Es gelang uns, die Ausbeute dadurch etwas zu ververbessern, dass wir, anstatt die berechnete Menge Cyanwasserstoff vierzehn Tage lang auf den Acetessigester wirken zu lassen, nach achttägigem Stehen noch ein zweites Molekül Blausäure in der Form von Cyankalium und Salzsäure zufügten und wiederum eine Woche stehen liessen. Im Uebrigen folgten wir im Wesentlichen der Vorschrift der genannten Autoren.

Die Abscheidung der rechtsdrehenden Citramalsäure aus der racemischen Verbindung gelingt überraschend leicht durch Ueberführung der Säure in's saure Brucinsalz. Das Salz der Rechtssäure ist nämlich in kaltem Wasser sehr schwer, das der Linkssäure dagegen leicht löslich. Am bequemstem verfährt man so, dass man die racemische Säure in der zehnfachen Menge Wasser löst und in die siedende Lösung das anderthalbfache Gewicht Brucin einträgt, d. h. noch etwas weniger Base, als zur Bildung des sauren Salzes der Rechtssäure allein erforderlich wäre. Beim Erkalten krystallisirt saures rechtscitramalsaures Brucin in einer Menge von etwa drei Viertel der Theorie völlig rein in schönen, weissen Krystallen aus.

[1]) Journ. f. pr. Chem. 46, 287.

Da das Salz in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem sehr wenig löslich ist, kann man es fast ohne Verlust aus der anderthalbfachen Menge Wasser umkrystallisiren, doch ist bei sorgfältigem Arbeiten das Salz auch ohne dies rein, sodass das Drehungsvermögen der daraus gewonnenen Säure durch Umkrystallisiren des Salzes nicht mehr erhöht wird.

In der Mutterlauge bleibt, zum kleinen Theil an Brucin gebunden, ein Gemisch von etwa gleichen Theilen Links- und racemischer Säure.

Das Brucinsalz der Rechtssäure wurde in verdünnter, warmer, wässriger Lösung mit Natronlauge so umgesetzt, dass das Brucin abgeschieden wurde, während *d*-citramalsaures Natrium in Lösung blieb. Aus dieser Lösung wurde durch Zusatz von Bleiessig das unlösliche basische Bleisalz der Säure ausgefällt. Diese Fällung wird am besten bei 50—60° vorgenommen, weil der Niederschlag dann krsytallinisch ausfällt und sich gut absetzt. Das Bleisalz wurde in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung hinterlässt beim Eindampfen einen schwach gelblichen Syrup, der im Exsiccator krystallinisch erstarrt, die *d*-Citramalsäure.

Die Rechtssäure unterscheidet sich, auch abgesehen von den optischen Eigenschaften, von der racemischen Verbindung in ganz ähnlicher Weise, wie die active Aepfelsäure von der racemischen. Die *r*-Citramalsäure schmilzt bei 119° und ist nicht zerfliesslich, während die active Säure bei 95° schmilzt und höchst zerfliesslich ist. Das Drehungsvermögen der optisch-activen α-Methyläpfelsäure ist auffallend gross im Vergleich zu demjenigen der Aepfelsäure. Aus den folgenden Tabellen ist das Drehungsvermögen bei constanter Temperatur (14°) für wechselnde Concentration[1]) der Lösung und zugleich die Rotationsdispersion, welche mit Hülfe der Landolt-schen Farbenfilter bestimmt wurde, ersichtlich. Die Bezeichnungen sind in der üblichen Weise gewählt, also α = Drehungswinkel, l = Länge des Rohres, d = Dichte der Lösung, p = Concentration der Lösung, $[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}$ = specifisches Drehungsvermögen, λ = Wellenlänge des Lichtes. Die höchst concentrirte Lösung (p = 74.2 pCt.) konnte nur für Natriumlicht geprüft werden, da sie stark gelb gefärbt war. Es ergab sich für l = 0.5 dm; d^{14} = 1.3207; p = 74.2 der Drehungswinkel α_D = 17.00°, also $[\alpha_D]$ = 34.67°.

[1]) Dieselbe wurde wegen der Zerfliesslichkeit der Säure stets titrimetrisch controllirt.

Für p = 60.0 pCt.; d^{14} = 1.2538; l = 0.5 dm.

Roth	λ = 665.9 $\mu\mu$	α = 9° 32'	[α] = 25.34°
Gelb (Na)	λ = 589.2 »	α = 12° 15'	[α] = 32.57°
Grün	λ = 533.0 »	α = 15° 8'	[α] = 40.23°
Hellblau	λ = 488.5 »	α = 17° 47'	[α] = 47.26°
Dunkelblau	λ = 448.2 »	α = 19° 10'	[α] = 50.96°

Für p = 49.3 pCt.; d^{14} = 1.2067; l = 0.5 dm.

Roth	α = 7° 6'	[α] = 23.7°
Gelb (Na)	α = 9° 15'	[α] = 31.1°
Grün	α = 11° 24'	[α] = 38.33°
Hellblau	α = 13° 58'	[α] = 46.97°
Dunkelblau	α = 14° 30'	[α] = 48.75°

Für p = 35.5 pCt.; d^{14} = 1.1634; l = 0.5 dm.

Roth	α = 5° 12'	[α] = 23.80°
Gelb (Na)	α = 6° 43'	[α] = 30.80°
Grün	α = 8° 17'	[α] = 37.95°
Hellblau	α = 9° 52'	[α] = 45.20°
Dunkelblau	α = 10° 44'	[α] = 49.22°

Für p = 26.5 pCt.; d^{14} = 1.1065; l = 1.0 dm.

Roth	α = 6° 15'	[α] = 21.29°
Gelb (Na)	α = 8° 6'	[α] = 27.50°
Grün	α = 10° 0'	[α] = 34.06°
Hellbau	α = 11° 45'	[α] = 40.08°
Dunkelblau	α = 12° 46'	[α] = 43.50°

Für p = 14.47 pCt.; d^{14} = 1.0592; l = 1.0 dm.

Roth	α = 3° 15'	[α] = 21.14°
Gelb (Na)	α = 4° 15'	[α] = 27.73°
Grün	α = 5° 10'	[α] = 33.73°
Hellblau	α = 6° 8'	[α] = 39.99°
Dunkelblau	α = 6° 42'	[α] = 43.69°

Für p = 7.89 pCt.; d^{14} = 1.0295; l = 2.0 dm.

Roth	α = 3° 10'	[α] = 19.45°
Gelb (Na)	α = 4° 6'	[α] = 25.25°
Grün	α = 5° 6'	[α] = 31.33°
Hellblau	α = 6° 1'	[α] = 37.00°
Dunkelblau	α = 6° 35'	[α] = 40.50°

Für p = 4.04 pCt.; d^{14} = 1.0154; l = 2.0 dm.

Roth	α = 1° 39'	[α] = 20.11°
Gelb (Na)	α = 2° 6'	[α] = 25.59°
Grün	α = 2° 34'	[α] = 31.32°
Hellblau	α = 3° 4'	[α] = 37.41°
Dunkelblau	α = 3° 22'	[α] = 41.07°

Bei der graphischen Darstellung der Veränderlichkeit der Drehungsgrössen, auf deren Wiedergabe an dieser Stelle wir verzichten wollen, stellt sich die Ab- und Zunahme der specifischen Drehung weder als eine gerade Linie, noch als eine Parabel oder Hyperbel

dar, sondern zeigt eine bemerkenswerthe Unregelmässigkeit. Es ergiebt sich aber, dass die Curven für alle Lichtarten beinahe parallel verlaufen.

Es wird dies auch aus den vorstehenden Tabellen ersichtlich, in so fern sich für alle Lichtarten mit abnehmender Concentration der Lösung bis zu einem Gehalt von 26.5 pCt. eine Verminderung der specifischen Drehung zeigt. Demgegenüber zeigt sich zwischen der 26.5- und der 14.47-procentigen Lösung fast völlige Uebereinstimmung des Drehungsvermögens, bei der 7.89-procentigen Lösung wiederum Abnahme und gegenüber dieser bei der 4.04-procentigen Lösung eine geringe Zunahme der specifischen Drehung.

Schliesslich wurde noch das Drehungsvermögen des Natriumsalzes ebenfalls bei 14° und wechselnder Concentration bestimmt. Dabei wurde auf die specifische Gewichtsbestimmung verzichtet und also der Werth von $[\alpha]$ nach der Formel $\frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$ berechnet, in welcher c die in 100 ccm Lösung enthaltenen Gramme Salz bedeutet. Innerhalb der beobachteten Concentrationen zeigte sich hier das Drehungsvermögen ziemlich constant.

$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot c}$; $l = 2.0$ dm; $c = 20$.

Roth	$\alpha = 11^0\ 55'$	$[\alpha] = 29.79^0$
Gelb (Na)	$\alpha = 15^0\ 12'$	$[\alpha] = 38.00^0$
Grün	$\alpha = 19^0\ 15'$	$[\alpha] = 48.12^0$
Hellblau	$\alpha = 22^0\ 33'$	$[\alpha] = 56.37^0$
Dunkelblau	$\alpha = 24^0\ 24'$	$[\alpha] = 61.00^0$

$c = 12$; $l = 2.0$ dm.

Roth	$\alpha = 7^0\ 13'$	$[\alpha] = 30.07^0$
Gelb (Na)	$\alpha = 9^0\ 16'$	$[\alpha] = 38.61^0$
Grün	$\alpha = 11^0\ 36'$	$[\alpha] = 48.33^0$
Hellblau	$\alpha = 13^0\ 39'$	$[\alpha] = 56.87^0$
Dunkelblau	$\alpha = 14^0\ 56'$	$[\alpha] = 62.21^0$

$c = 7.2$; $l = 2.0$ dm.

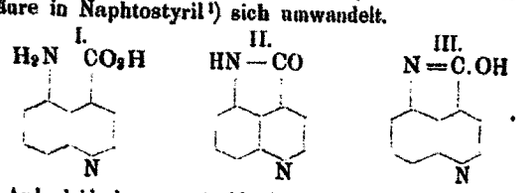
Roth	$\alpha = 4^0\ 17'$	$[\alpha] = 29.72^0$
Gelb (Na)	$\alpha = 5^0\ 34'$	$[\alpha] = 38.65^0$
Grün	$\alpha = 6^0\ 59'$	$[\alpha] = 48.49^0$
Hellblau	$\alpha = 8^0\ 11'$	$[\alpha] = 56.83^0$
Dunkelblau	$\alpha = 9^0\ 4'$	$[\alpha] = 62.97^0$.

97. Wilhelm Koenigs und Emil Lossow: Ueber *ana*-Nitro- und *ana*-Amidocinchoninsäure.

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

(Eingegangen am 15. März.)

Durch Behandlung von Cinchoninsäure (γ-Chinolincarbonsäure) mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure erhielten wir eine Nitrocinchoninsäure, welche mit Silberpulver erhitzt Kohlensäure abspaltet und *ana*-Nitrochinolin liefert. Bei Reduction mittels Schwefelammonium entsteht die zugehörige *ana*-Amidocinchoninsäure (Formel I), welche das Carboxyl und die Amidogruppe in der Peri-Stellung enthält, und welche mit ähnlicher Leichtigkeit in ihr inneres Anhydrid (Formel II oder III) übergeht wie die Peri-Amidonaphtoësäure in Naphtostyril[1]) sich umwandelt.



Das Anhydrid der *ana*-Amidocinchoninsäure löst sich mit rother Farbe in fixen Alkalien sowie in Barytwasser von gewöhnlicher Temperatur und fällt aus diesen Lösungen durch Kohlensäure wieder aus. Kocht man aber einige Zeit mit überschüssigem Alkali, so wird die Farbe hellgelb, indem unter Aufnahme von Wasser der Peri-Ring aufgespalten und ein Salz der Amidosäure gebildet wird, welches durch Kohlensäure nicht zersetzt wird.

Zur Nitrirung der Cinchoninsäure trägt man je 5 g der bei 120° getrockneten und gepulverten Säure in 15 ccm eines Gemisches von 5 Vol. reiner Schwefelsäure und 6 Vol. rauchender Salpetersäure ein und erwärmt diese Lösung zwei Stunden auf 60—70°. Nach dem Abkühlen giesst man dieselbe in viel Wasser und stumpft die Säuren zum Theil ab. Die Nitrosäure scheidet sich als gelblich-weisses, krystallinisches Pulver ab. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird dieselbe in heisser concentrirter Salzsäure gelöst und durch Eingiessen in viel Wasser wieder abgeschieden. Sie enthält selbst nach längerem Digeriren mit heissem Wasser noch Spuren von Salzsäure, welche aber bei 100° völlig entweichen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1543 g Sbst.: 18 ccm Stickstoff (15°, 720 mm).
0.0803 g Sbst.: 0.1612 g CO_2, 0.0245 g H_2O.

$C_{10}H_6N_2O_4$. Ber. C 55.05, H 2.75, N 12.84.
Gef. » 54.75, » 3.39, » 12.93.

[1]) Ekstrand, diese Berichte 18, 73 u. 2883; 19, 1131.

Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen beginnt die Nitrocinchoninsäure gegen 232° dunkel zu werden, und bei 275—278° schmilzt dieselbe unter völliger Zersetzung. In Wasser und in stark verdünnten Säuren ist dieselbe sehr schwer löslich, ebenso im Alkohol und in anderen, indifferenten, organischen Lösungsmitteln. Von concentrirter Salzsäure sowie von Eisessig wird sie in der Hitze leicht gelöst.

Das Baryumsalz krystallisirt aus concentrirter, wässriger Lösung in gelben Nadeln, das Ammonium- und das Calcium-Salz sind ebenfalls leicht löslich und krystallinisch. Durch Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Baryumsalzes wurde das in Wasser und in Alkohol kaum lösliche Silbersalz als gelblicher Niederschlag gefällt. Da dasselbe ebenso wie die anderen Salze beim Erhitzen schwach verpufft, so wurde die Silberbestimmung durch Fällen mit Salzsäure ausgeführt. Das Salz war bei 110° getrocknet worden.

0.2087 g Sbst.: 0.0923 g AgCl.

$C_{10}H_5AgN_2O_4$. Ber. Ag 33.23. Gef. Ag 33.28.

Während die Nitrocinchoninsäure — selbst in kleinen Mengen — vorsichtig für sich erhitzt stark verkohlt und nur wenig krystallinisches Sublimat liefert, erfolgt die Abspaltung der Kohlensäure ohne erhebliche Verkohlung, wenn man je 1—2 g der Säure mit dem zehnfachen Gewicht Silber-Pulver innig mischt und dann im Reagirrohr vorsichtig erhitzt. Dabei setzen sich an den kälteren Stellen des Rohrs gelbliche Tropfen ab, die beim Erkalten zu weissen Krystallen erstarren. Dieselben sind unlöslich in Alkalien, lösen sich aber leicht in verdünnten Säuren, in Aether und in Benzol, etwas schwieriger in Ligroïn. Das Destillationsproduct wurde in Benzol aufgenommen, das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand in das in kaltem Wasser schwer lösliche Nitrat übergeführt. Die aus demselben in Freiheit gesetzte Base wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt und im Vacuum-Exsiccator getrocknet. Dieselbe stimmte im Schmp. 71° und in der Zusammensetzung überein mit dem *ana*-Nitrochinolin, welches ja ebenfalls ein schwer lösliches, salpetersaures Salz bildet.

0.1708 g Sbst.: 0.3881 g CO_2. 0.0556 g H_2O.

$C_9H_6N_2O_2$. Ber. C 62.07, H 3.45.

Gef. » 61.96, » 3.62.

Bei der Destillation der Nitrocinchoninsäure mit Silber trat nur das *ana*-Nitrochinolin auf, sodass man jene Säure wohl als eine einheitliche Substanz, als *ana*-Nitrocinchoninsäure betrachten darf.

Zur Abspaltung von Kohlensäure aus organischen Säuren hat der Eine von uns früher wiederholt die Destillation[1]) der Silbersalze angewandt. Bei solchen Säuren, die nicht unzersetzt flüchtig sind und

[1]) Koenigs, diese Berichte 24, 3589 und 26, 719.

die für sich erhitzt verkohlen, empfiehlt sich zu diesem Zweck vielleicht ebenso wie bei der Nitrocinchoninsäure das Erhitzen derselben mit dem die Wärme so vorzüglich leitenden Silber-Pulver. Mit Hülfe desselben mag es wohl auch gelingen, schwer flüchtige Substanzen ohne Zersetzung zu vergasen, was z. B. bei der V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmung von Wichtigkeit sein würde.

Die Reduction der Nitrocinchoninsäure hatten wir zuerst ausgeführt durch Kochen mit concentrirter Salzsäure und der berechneten Menge (3 Mol.) Zinnchlorür. Nach Verjagen der Salzsäure, Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff, Eindampfen und Fällen des in kaltem Wasser gelösten, dunkelrothen, krystallisirten Rückstandes mit überschüssigem Natriumbicarbonat erhielten wir das Anhydrid der Amidocinchoninsäure, welches, aus heissem Wasser wiederholt umkrystallisirt, bei 254—255° schmolz. Indessen war die Ausbeute wenig befriedigend, da das Schwefelzinn viel organische Substanz zurückhielt.

Mit bedeutend besserem Erfolge wandten wir die Methode der Reduction mittels Schwefelammonium an. 5 g Nitrocinchoninsäure werden in viel überschüssigem Ammoniak gelöst und in diese Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbad während mehrerer Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Lösung wird zur Trockne verdampft. Zur Ueberführung in das Anhydrid wird nur der Trocken-Rückstand, welcher das Ammoniumsalz der Amidocinchoninsäure enthält, in viel Salzsäure gelöst, welche durch Verdünnen von 1 Vol. Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht mit zwei Volumen Wasser hergestellt war, von Schwefel abfiltrirt und dann etwa 15 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Darauf wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, von einer geringen Ausscheidung abfiltrirt und das Filtrat mit überschüssigem, festem Ammoniumcarbonat versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Anhydrid der Amidocinchoninsäure als braungelber Niederschlag ab, der, durch Umkrystallisiren aus Sprit gereinigt, bei 254—255° schmolz. Die orangefarbigen Krystalle erwiesen sich als völlig schwefelfrei. Zur Analyse wurden dieselben bei 110° getrocknet.

0.2520 g Sbst.: 0.6524 g CO_2, 0.0858 g H_2O.
0.2028 g Sbst.: 30.1 ccm N (14°, 719 mm).

$C_{10}H_6N_2O$. Ber. C 70.59, H 3.53, N 16.47.
Gef. » 70.61, » 3.78, » 16.51.

Das Anhydrid der *ana*-Amidocinchoninsäure löst sich in Essigester, Aether, Alkohol und in heissem Wasser, aus welchem es in gelben, feinen Nädelchen krystallisirt. Das Verhalten desselben gegen fixe Alkalien und gegen Barytwasser ist schon oben beschrieben worden. Behufs Ueberführung in die Amidocinchoninsäure kochten wir das Anhydrid 3—4 Stunden mit überschüssigem Barytwasser

unter Rückfluss. Die ursprünglich rothe Farbe der Lösung schlägt in Gelb um. Nach Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure scheidet sich aus dem eingeengten Filtrat auf Zusatz von Alkohol das Baryumsalz der Amidosäure als krystallinischer, gelblicher Niederschlag aus. Silbernitrat fällt aus der heissen, verdünnten, wässrigen Lösung des Baryumsalzes das in Wasser und in Alkohol kaum lösliche Silbersalz der Amidocinchoninsäure in Form gelber Flocken. Das im Toluolbad getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2624 g Sbst.: 0.3896 g CO_2, 0.0625 g H_2O.
0.2513 g Sbst.: 0.0922 Ag.
0.3086 g Sbst.: 0.1133 Ag.

$C_{10}H_7AgN_2O_2$. Ber. C 40.68, H 2.37, Ag 36.61.
Gef. » 40.49, » 2.64, » 36.69, 36.71.

Die zweite Silberbestimmung rührt von einem Präparat anderer Darstellung her.

Durch Zersetzen des Silbersalzes mittels Schwefelwasserstoff wird die freie Amidocinchoninsäure erhalten, welche aus nicht zu viel heissem Wasser in rubinrothen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Mit der Untersuchung derselben sowie mit Versuchen, das Anhydrid in die sauerstofffreie Base $C_{10}H_6N_2$ überzuführen, sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

98. Wilhelm Traube und E. Lehmann: Ueber eine neue Additionsreaction der Alkylenoxyde.

[Aus der chem. Abtheilung des pharmakol. Instituts zu Berlin].

(Eingegangen am 14. März.)

Die Alkylenoxyde documentiren ihre Fähigkeit, Additionsreactionen einzugehen, auch gegenüber den Körpern vom Typus des Malonsäureesters und Acetessigesters.

Bringt man z. B. zu Natrium-Malonsäureester, der in absolutem Alkohol suspendirt ist, eine äquimolekulare Menge Aethylenoxyd, so tritt nach kurzer Zeit eine heftige Reaction ein, in deren Verlauf der Alkohol häufig in's Sieden geräth. Der Natrium-Malonsäureester löst sich auf, und an seiner Stelle scheidet sich nach dem Wiedererkalten der Flüssigkeit ein neues, farbloses Natriumsalz aus. Dieses kann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden, es ist aber so hygroskopisch, dass es nicht in analysenreinem Zustande gewonnen werden konnte.

Verdünnte Säuren scheiden aus ihm ein unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirendes, fast farbloses Oel ab. Bringt

man letzteres in eine concentrirte alkoholische Lösung von Ammoniak, so erstarrt diese nach einiger Zeit zu einem Brei farbloser Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus 94-procentigem Alkohol bei 150° schmelzen. Sie besitzen der Analyse nach die Zusammensetzung $C_5H_{10}N_2O_3$, sind demnach das Amid der von Fittig und Röder[1]) auf anderem Wege dargestellten Oxäthylmalonsäure.

$C_5H_{10}N_2O_3$. Ber. C 41.09, H 6.84, N 19.18.
Gef. » 41.43, 41.65, 40.52, » 6.58, 7.02, 7.39, » 19.37.

Die Reaction zwischen Aethylenoxyd und Natrium-Malonsäureester erfolgt offenbar in der Weise, dass sich das Alkylenoxyd direct an letzteren anlagert, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>O + \begin{matrix}Na\\H\end{matrix}>C(COOC_2H_5)_2 = CH_2(OH).CH_2.CH.(COOC_2H_5)_2$$

In ganz ähnlicher Weise scheint das Aethylenoxyd auch mit dem Natrium-Acetessigester zu reagiren.

Andererseits scheint die Fähigkeit, in dieser Weise sich mit Körpern vom Typus des Malonsäureesters umzusetzen, den Alkylenoxyden ganz allgemein zuzukommen.

Wir haben in dieser Beziehung zunächst noch das Epichlorhydrin untersucht. Es reagirt ebenfalls lebhaft mit Natrium-Malonsäureester und zwar tritt hierbei, gleichgültig ob man ein oder zwei Moleküle des Natriumsalzes anwendet, sofern man nur nicht längere Zeit kocht, hauptsächlich die $\begin{matrix}CH\\CH_2\end{matrix}>O$-Gruppe des Epichlorhydrins und nicht dessen Chloratom in Reaction.

Der Natriummalonester verwandelt sich in kurzer Zeit unter lebhafter, freiwilliger Erwärmung in ein neues Natriumsalz, aus dem durch Säuren ein chlorhaltiger Ester in Freiheit gesetzt wird.

Durch alkoholisches Ammoniak wird dieser in ein Diamid der Zusammensetzung $C_6H_{11}ClN_2O_3$ übergeführt. Dieses hinterbleibt nach dem Verdampfen des überschüssigen alkoholischen Ammoniaks als bald fest werdender Syrup. Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man die Substanz in farblosen, derben Krystallen, deren Schmp. bei 117—118° liegt.

$C_6H_{11}ClN_2O_3$. Ber. C 37.03, H 5.66, N 14.43, Cl 18.20.
Gef. » 37.35, » 5.89, » 14.36, » 18.52.

Die Verbindung ist als Amid der Chlor-oxy-propyl-Malonsäure aufzufassen.

Die eingehende Untersuchung dieser letzteren Säure, sowie die weitere Verfolgung der hier vorstehend kurz geschilderten Additionsreaction der Alkylenoxyde gegenüber Malonsäureester und ähnlichen Verbindungen behalten wir uns vor.

[1]) Liebig's Annalen 227, 21.

99. Edgar Wedekind: Ueber das fünfwerthige asymmetrische Stickstoffatom.

III. Das Piperidiniumessigsäureoxydhydrat.

[Dritte, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

Im Anschluss an die im vorigen Heft beschriebenen Versuche W. Marckwald's und A. v. Droste-Huelshoff's[1]) über die Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumbase seien in Kürze Angaben gemacht über die bisherigen Ergebnisse, welche ich bei analogen Versuchen in der aromatischen Reihe erhalten habe.

Seitdem Le Bel[2]) die Activität des Isobutyl-propyl-äthyl-methylammoniumchlorids behauptet hat, sind keine weiteren Fälle von activen asymmetrischen Stickstoffverbindungen bekannt geworden, sodass die Analogie mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom[3]) experimentell sehr einseitig gestützt erscheint.

Es lag daher nahe, die schön krystallisirenden, asymmetrischen Ammoniumsalze, welche ich in den vorigen Mittheilungen beschrieben habe, sämmtlichen Spaltungsmethoden zu unterwerfen, welche für die Activirung asymmetrischer Kohlenstoffverbindungen bisher mit Erfolg verwandt worden sind.

Mit Rücksicht auf die basischen Eigenschaften der Untersuchungsobjecte kamen zunächst nur diejenigen Methoden in Betracht, welche auf der spontanen Spaltung durch Krystallisation, auf der Pilzwucherung und auf der Anwendung von activen Säuren beruhen.

Die zuletzt genannte Methode bot am wenigsten Aussicht auf Erfolg, da es bisher, wie schon früher erwähnt, nicht gelang, die

---

[1]) Diese Berichte 32, 560.

[2]) Compt. rend. 112, 725. Vergl. auch Le Bel, Revue scientifique 48, 609 (C. A. Bischoff, Handbuch der Stereochemie, S. 413): »bei Stickstoffverbindungen gelingt der Nachweis des Drehvermögens und zuweilen der Isomerie nur, wenn die Molekel des mit vier kohlenstoffhaltigen Radicalen gebundenen Stickstoffs eine genügende Stabilität erlangt hat.« .... Der asymmetrische Kohlenstoff oder der asymmetrische Stickstoff entspricht der optischen Activität.«

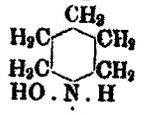
[3]) Den inzwischen eingetretenen Meinungswechsel charakterisirt eine Aeusserung van 't Hoff's in einem Vortrage, gehalten im naturwissenschaftlichen Ferienkurs zu Berlin: »Vollständigkeitshalber sei in Bezug auf Stickstoff- und Kohlenstoff-Derivate noch erwähnt, dass Le Bel die Verbindung $N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)Cl$ optisch-activ erhalten haben will, dass jedoch die Drehung sich verlor und seitdem die betreffende Form nicht mehr erhalten werden konnte«. (Zeitschr. für d. physik. u. chem. Unterricht XI (1898), Heft I, S. 28.)

sauren weinsauren bezw. camphersauren Salze des Benzyl-allyl-methyl-phenyl-ammoniums in krystallisirtem Zustande zu erhalten.

Eine grössere Reihe von Versuchen, welche bezweckte, verdünnte wässrige Lösungen des α-Benzyl-allyl-methyl-phenyl-ammoniumbromids mit Hülfe von Pilzculturen zu activiren, kann noch nicht als abgeschlossen gelten, zumal Hr. Geheimrath Prof. Ludimar Hermann in Königsberg noch damit beschäftigt ist, die eventuellen toxischen Eigenschaften des »α-Bromids« zu ermitteln. Zur Anwendung gelangten — bisher mit negativem Erfolg — Penicillium glaucum, Mucor mucedo, Aspergillus fumigatus und Sacharomyces ellipsoidens[1]). Ein deutliches Wachsthum von Penicillium gl. konnte erst bei sehr starker Verdünnung (ca. 3 promille) beobachtet werden.

Ich beschränke mich daher für diese Mittheilung auf die Beobachtungen, welche ich an dem Piperidiniumessigsäureoxydhydrat gemacht habe.

Dieser Körper ist zuerst von K. Kraut[2]) durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf wässriges Piperidin dargestellt worden und soll mit Rücksicht auf die Thatsache, dass er bei vorsichtigem Erhitzen unverändert sublimirt, folgende Constitution besitzen:



Später hat C. A. Bischoff[3]) denselben Körper durch Verseifung des Piperidyloessigsäureäthylesters, $(CH_2)_5N.CH_2.COOC_2H_5$, mit Barythydrat dargestellt, constatirte aber, dass das »Constitutionswasser« beim Trocknen bis zum constanten Gewicht bei 125° entweicht und erhielt so die wasserfreie Piperidyloessigsäure vom Schmp. 215—217°.

Da letztere aber äusserst leicht wieder ein Molekül Wasser aufnimmt und das gebildete Hydrat bei gelindem Erhitzen unverändert sublimirt, so erscheint es nicht ausgeschlossen, dass der Kraut'sche Körper die erwähnte Constitution und damit ein asymmetrisches[4]) Stickstoffatom besitzt.

[1]) Sämmtliche Mikroorganismen wurden in vorzüglichen Reinculturen vom Král'schen bacteriologischen Institut in Prag bezogen und in starken Sätzen, welche auf Würze-Gelatine oder Kartoffel gezogen waren, zur Verwendung gebracht.

[2]) Annal. d. Chem. und Pharmac. 157, 66—71.

[3]) Diese Berichte 31, 2840.

[4]) Die Asymmetrie ist am Besten am Modell erkennbar, da der Piperidinring nicht in einer Ebene liegt.

Da nun die genannte Substanz einerseits zugleich basische und saure Eigenschaften aufweist, somit auch Salze mit activen Basen geben konnte, andererseits nach Guthe's [1]) Angaben in hemiëdrischen Prismen krystallisiren soll, so wurde dieselbe einer erneuten chemischen, krystallographischen und physiologischen Untersuchung unterworfen.

Die Darstellung des Piperidiniumessigsäureoxydhydrats geschah nach beiden erwähnten Methoden; für grössere Mengen ist aber die in letzter Linie genannte entschieden vorzuziehen, zumal die Verseifung des Piperidyloessigsäureäthylesters schon durch 1—2-stündiges Kochen mit 20-procentigem Barytwasser erreicht wird: 10 g Ester lieferten durchschnittlich 6—7 g Säure. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf und hängt ganz von der Schnelligkeit des Erhitzens ab: bei sehr langsamem Erhitzen beobachtet man von ca. 125° ab ein deutliches Sintern (beginnende Abspaltung des Hydratwassers), während ein vollständiges Schmelzen erst zwischen 211—216° erfolgte. Bei schnellem Erhitzen schmilzt die Substanz bei 208—209°, durch gelindes Erwärmen auf dem Sandbade zwischen zwei Uhrgläsern lässt sie sich unverändert sublimiren. Die Substanz ist nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol analysenrein:

0.1244 g Sbst.: 0.2372 g CO_2, 0.1082 g H_2O.
0.1346 g Sbst.: 10.6 ccm N (20°, 755 mm).

$C_7H_{15}NO_3$. Ber. C 52.17, H 9.32, N 8.69.
(bei 100° getrocknet) Gef. » 52.01, » 9.25, » 8.95.

Schöne wohlausgebildete Krystallindividuen erhält man durch langsame Verdunstung einer absolut-alkoholischen Lösung in nicht allzu flachen Schalen; dieselben erreichen oft eine Länge von 1 cm und sind vollständig durchsichtig und glänzend.

Hr. Dr. A. Fock hatte auf meine Bitte die Freundlichkeit, dieselben einer erneuten krystallographischen Untersuchung zu unterziehen, namentlich in Hinsicht auf die eventuell zu erwartende Hemiëdrie und Enantiomorphie; das Ergebniss war:

Krystallsystem: rhombisch, sphenoïdisch, hemiëdrisch.

$$a : b : c = 0.9462 : 1 : 0.5887.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\ \infty P$, $b = \{010\}\ \infty \breve{P}\ \sigma$,

und $o = k\ \{013\}\ \frac{P}{2}$.

Die farblosen Krystalle sind meist prismatisch nach der Verticalaxe, seltener tafelförmig nach einer Fläche des Prismas. Das Pinakoïd b {010} tritt nur untergeordnet auf oder fehlt auch häufig ganz.

[1]) Ann. d. Chem. 157, 67, cf. diese Berichte 31, 2840.

In dem Präparat finden sich rechte und linke Krystalle neben einander.

	Beobachtet	Berechnet
m : m = (110) : $(1\bar{1}0)$ =	86° 50′	—
o : o = (111) : $(\bar{1}\bar{1}1)$ =	81° 10′	—
o : m = (111) : $(1\bar{1}0)$ =	88° 6′	87° 56′

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach m {110}.

Ebene der optischen Axen = {001}.

Erste Mittellinie = Axe b.

Durch jede Prismenfläche tritt eine optische Axe aus und zwar scheinbar um ca. 12° geneigt gegen die zugehörige Normale in der Richtung zur Axe b.

Das Piperidiniumessigsäureoxydhydrat krystallisirt demzufolge wirklich in enantiomorphen Formen, welche man durch Auslese trennen musste, um jede Modification auf Activität prüfen zu können.

Da der Prismenwinkel aber angenähert 90° beträgt, nämlich 86° 50′, so stiess eine Auslese nach dem blossen Ansehen in Hinsicht auf die Grösse der Krystalle auf Schwierigkeiten; Herr Dr. Fock hatte jedoch auf meine Bitte die Freundlichkeit auch diese Operation auszuführen. Zur Untersuchung gelangte ein Material, welches durch langsame Krystallisation in drei aufeinander folgende Fractionen zerlegt war, um zu erfahren, ob sich vielleicht eine Modification in einer Fraction allein ansammelt. Das unerwartete Resultat war, dass alle Fractionen fast ausschliesslich linke Krystallformen aufwiesen: in der ersten Fraction fand sich ein rechter Krystall, in der zweiten zwei und in der dritten keiner; wahrscheinlich werden sich in dem nicht ausgelesenen Restbestand, dessen Verarbeitung wegen Unvollkommenheit des Materials nicht mehr möglich war, noch einige Rechtskrystalle befunden haben. Dieser auffallende Befund liess schon vermuthen, dass auf eine Activität der ausgelesenen Modificationen nicht zu rechnen sei.

0.824 g Links-Krystalle wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und im 2 dm-Rohr in einem Landolt'schen dreitheiligen Polarisationsapparat auf Activität geprüft; die Lösung erwies sich als inactiv.

Die Gegenprobe mit Rechtskrystallen konnte bei der geringen, zur Verfügung stehenden Menge nicht ausgeführt werden; Schmelzpunkte und sonstige physikalische Eigenschaften waren natürlich bei beiden Modificationen dieselben.

Nach diesen Ergebnissen erübrigte noch, einen Spaltungsversuch mit Hülfe von Mikroorganismen vorzunehmen. Vorher aber war es wünschenswerth zu wissen, ob dem Beobachtungsobject keine toxischen Eigenschaften zukommen. Herr Dr. O. Weiss, der im physiologischen

Institut des Herrn Geheimraths L. Hermann in Königsberg diese Untersuchung auf meine Bitte hin ausführte, theilt mir hierüber freundlichst mit, dass selbst Dosen von 1/4 g des Piperidiniumessigsäureoxydhydrats auf Frösche ohne jeden Einfluss sind. Nach der bacteriologischen Seite ergab sich, dass eine 1-procentige Lösung im Blute die Fäulniss desselben nicht zu behindern vermag.

Auf Grund dieser Angaben wurde eine fünfprocentige wässrige Lösung des Piperidiniumessigsäureoxydhydrats während 3 Wochen der Wirkung eines kräftigen Satzes von Penicillium glaucum, der auf Würze-Gelatine gezüchtet war, ausgesetzt.

Der Pilz war in dieser Zeit gut gediehen, während die wässrige Lösung eine bräunliche Farbe angenommen hatte; nach dem Concentriren und Entfärben durch Kochen mit Blutkohle erwies sich auch diese Lösung im 2 dcm-Rohr als inactiv.

Was nunmehr die merkwürdige Thatsache des Auftretens von enantiomorphen Formen ohne optische Activität betrifft, so scheint hier ein ähnlicher Fall vorzuliegen, wie in dem Propyl-äthyl-piperidiniumbromid von C. de Brereton Evans,[1]) welches auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt, stets ein Gemisch von enantiomorphen Krystallen liefert. Das Piperidiniumessigsäureoxydhydrat krystallisirt demnach nach Art des Natriumchlorats, nur mit dem Unterschied, dass eine Form (die Links-Modification) als die begünstigtere erscheint, denn nach Pope soll eine Natriumchloratlösung gleiche Mengen rechter und linker Formen geben, und erst durch den Zusatz einer activen Substanz zur Lösung eine Verschiebung zu Gunsten der einen Form bewirkt werden. Möglicherweise könnte das vorwiegende Auftreten der einen Modification durch die Natur des ersten Krystalls bestimmt werden, der die Uebersättigung aufhebt und so die Bildung einer grösseren Anzahl von Individuen einleitet. Ob beim Stickstoff, speciell bei Piperidinderivaten, besondere, bisher nicht bekannte Factoren mitwirken, konnte nicht festgestellt werden, zumal es bei den geringen Mengen Rechts-Modification vorläufig aussichtslos ist, dieselben mit Sicherheit durch Umkrystallisiren in die Antipoden zu verwandeln.

Dass aber Piperidinabkömmlinge besondere Neigung zeigen, in der angegebenen Art zu krystallisiren, geht u. A. daraus hervor, dass auch das Piperidinbromhydrat, welches augenblicklich von Dr. Fock[2]) in dieser Richtung untersucht wird, höchst wahrscheinlich hemiëdrische Flächen aufweist.

Die Homologen der Piperidyloessigsäure sind von C. A. Bischoff dargestellt worden, das α-Propionsäurederivat, $(CH_2)_5N.CH.(CH_3).COOH$, enthält lufttrocken 3 Moleküle Krystallwasser, das Buttersäurederivat scheint 1/2 Molekül Wasser zu binden.

[1]) Journal. of the chemical Society 71, 522.

[2]) Diese Berichte 31, 2341.

Die Piperidyl-α-Isobuttersäure und -α-Isovaleriansäure sind ohne Weiteres wasserfrei mit zunehmender Kohlenstoffzahl bezw. beginnender Verzweigung sinkt also die Tendenz zur Hydratbildung. In der Hoffnung, noch eine dem Piperidiniumessigsäureoxydhydrat analog krystallisirende Säure zu gewinnen, wurde wässriges Piperidin nach dem Kraut'schen Verfahren mit β-Jodpropionsäure erwärmt und dann der Reihe nach mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff behandelt, ohne dass es gelang, ein krystallisirbares Piperidinium-β-propionsäureoxydhydrat zu gewinnen. Ebenso versagte die Verseifung des zu diesem Zweck hergestellten

Piperido-β-propionsäureäthylesters,

$(CH_2)_5N.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$.

29.8 g Piperidin wurden in Benzol gelöst und langsam mit 40 g β-Jodpropionsäureäthylester, der vorher mit demselben Volumen Benzol verdünnt war, versetzt. Durch Filtriren und Waschen des ausgeschiedenen Jodhydrats, sowie Abdestilliren des Benzols wird der rohe Ester erhalten, derselbe siedet unter gewöhnlichem Druck von 217—219° und bildet nach zweimaliger Rectification ein farbloses, analysenreines Oel von basischem Geruch.

0.1129 g Sbst.: 7.2 ccm N (21°, 775 mm).

$C_{10}H_{19}O_2N$. Ber. N 7.06. Gef. N 7.39.

Werden 17 g Ester 8 Stunden mit 30 g Barythydrat in wässriger Lösung gekocht, so erhält man nach dem Einleiten von Kohlensäure, Abfiltriren des Baryumcarbonats und Eindampfen zur Trockne einen nicht krystallisirbaren Syrup.

Versucht man nach der Kraut'schen Methode aus 25 g Tetrahydrochinolin und 9 g Chloressigsäure ein Tetrahydrochinoliniumessigsäureoxydhydrat darzustellen, so lässt sich aus dem Reactionsgemisch nur ein fester Körper isoliren: derselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen gelben Nadeln und schmilzt bei 181—182°. Er wird bei 100° getrocknet und ist der Analyse nach Tetrahydrochinolinchlorhydrat.

0.0978 g Sbst.: 0.229 g CO_2, 0.065 g H_2O.

$C_9H_{12}NCl$. Ber. C 65.71, H 7.06.

Gef. » 63.87, » 7.38.

Versucht man das letzte Wasserstoffatom am Stickstoff des Piperidiniumessigsäureoxydhydrats durch ein Alkyl zu ersetzen, um zu einer stabileren, asymmetrischen Verbindung zu gelangen, so bildet sich stets das einfache Salz des Ammoniumhydrats mit der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure. Als das Piperidoessigsäureoxydhydrat z. B. in der Druckflasche 2 Stunden bei 100° mit Jodmethyl erwärmt wurde, hatte sich das Jodhydrat gebildet; nach successiver Behandlung mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff wurde das Ausgangsmaterial vom

Schmp. 208—209° zurückerhalten. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Benzylchlorid:

2 g Piperidiniumessigsäureoxydhydrat werden mit 1.6 g Benzylchlorid während $1\frac{1}{2}$ Stunden bis zum beginnenden Sieden des letzteren erhitzt, die anfängliche Lösung ist zu einem Krystallkuchen erstarrt, der ausgepresst und zweimal aus Alkohol-Aether umkrystallisirt wird: glänzende, weisse Blättchen, die bei 215—216° schmelzen. Die Analyse ergab, dass das schon von Kraut erwähnte Chlorid des Piperidiniumhydrats vorlag:

0.101 g Sbst.: 0.173 g CO_2, 0.0685 g H_2O.
0.109 g Sbst.: 0.1876 g CO_2, 0.0752 g H_2O.
$C_7H_{14}NO_2Cl$. Ber. C 46,79, H 7.79.
Gef. » 46.73, 47.02, » 7.53, 7.62.

Behandelt man die wässrige Lösung mit Silberoxyd, so wird das Piperidiniumessigsäureoxydhydrat zurückgewonnen. Der ganze Vorgang ist jedenfalls auf die zersetzende Wirkung des Hydratwassers in der Hitze zurückzuführen:

$$(CH_2)_5N\begin{cases}CH_2.COOH\\H\\OH\end{cases} + Cl.CH_2.C_6H_5$$
$$= (CH_2)_5N\begin{cases}CH_2.COOH\\H\\Cl\end{cases} + OH.CH_2.C_6H_5.$$

Es besteht überhaupt offenbar eine geringe Neigung zur Bildung eines Benzylpiperidiniumessigsäureoxydhydrats, da auch auf dem umgekehrten Wege — durch Verseifung des zugehörigen Esters $(CH_2)_5N\begin{cases}CH_2.COOC_2H_5\\CH_2.C_6H_5\\Hlg\end{cases}$ — die Isolirung eines einheitlichen Productes nicht gelang.

Die Piperidyloessigsäure bildet auch mit Basen Salze: z. B. mit Kupferoxyd blaue glänzende Blätter des Kupfersalzes[1]), welches sich aber von der wasserfreien Säure ableitet; wohlcharakterisirte Salze mit organischen Basen, namentlich mit Strychnin, herzustellen, war bisher nicht möglich.

Schliesslich möchte ich auch an dieser Stelle den HHrn. Dr. A. Fock, Geheimrath Prof. L. Hermann und Dr. O. Weiss für ihre liebenswürdige Beihülfe meinen herzlichen Dank ausdrücken.

[1]) Ann. d. chem. 157, 68.

100. Ludwig Knorr: Ueber den Einfluss des Wassers auf die Addition des Aethylenoxyds an Ammoniak und Amine.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. März.)

Bei Gelegenheit eines Versuches zur Darstellung des Oxäthylacetalamins wurde die Beobachtung gemacht, *dass ganz wasserfreies, über Baryumoxyd getrocknetes Acetalamin mit Aethylenoxyd bei Zimmertemperatur nicht reagirt.*

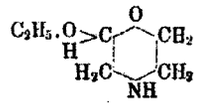
Ein Gemisch gleicher Moleküle beider Verbindungen liess sich nach ca. 20-stündigem Stehen bei ca. 12° durch fractionirte Destillation wieder vollkommen in Aethylenoxyd (Sdp. 15°) und Acetalamin (Sdp. 165°) zerlegen. Es war keine Spur eines höher siedenden Productes gebildet worden.

Bei Gegenwart von Wasser addirt sich das Acetalamin dagegen leicht an Aethylenoxyd.

Ein Gemisch gleicher Moleküle Acetalamin, Aethylenoxyd und Wasser enthielt nach 10-stündigem Stehen bei 12° kein Aethylenoxyd mehr.

Die Reactionsmasse enthielt, neben Wasser und etwas unverändertem Acetalamin, als Hauptbestandtheil das Oxäthylacetalamin, welches bei der ersten Destillation *unter Abspaltung von Alkohol* etwa zwischen 200° und 300° überging.

Durch wiederholte Destillation konnte eine Base von der Zusammensetzung $C_6H_{13}NO_2$ gewonnen werden, welche bei Atmosphärendruck bei 253—255° übergeht und vermuthlich als das cyclische Acetal

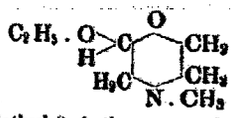


aufzufassen ist, welches man zweckmässig als 3-Aethoxymorpholin bezeichnen könnte.

Ich werde auf diese Verbindung, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, bei anderer Gelegenheit zurückkommen.

Diese Beobachtung veranlasste mich, *den Einfluss des Wassers auf die Addition des Aethylenoxydes an Basen* an einer Reihe weiterer Beispiele zu prüfen.

Zunächst wurde festgestellt, dass auch das *Methylacetalamin* (Sdp. 167°), welches neben Methyldiacetalamin (Sdp. 220 - 222° bei 244 mm Druck) beim Erhitzen von Chloracetal und Methylaminlösung erhalten wird, sich an Aethylenoxyd nur bei Anwesenheit von Wasser addirt, wobei das Oxäthylacetalmethylamin resultirt, das bei der Destillation ebenfalls Alkohol abspaltet und in eine Base von der Zusammensetzung $C_7H_{15}NO_2$; vermuthlich das cyclische Acetal



1-Methyl-3-Aethoxymorpholin,

übergeht.

$C_7H_{15}NO_2$. Ber. C 57.93, H 10.34, N 9.66.
Gef. » 57.43, » 10.76, » 9.72.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass das Aethylenoxyd, das mit Ammoniak-, Methylamin- und Aethylamin-Lösungen unter explosionsartiger Heftigkeit reagirt[1]), auf trocknes Ammoniak oder die trocknen Amine garnicht oder nur äusserst träge einwirkt.

Eine Probe des Oxydes, welche während einiger Stunden mit sorgfältig getrocknetem *Ammoniakgas* bei 0° und mässigem Ueberdruck in Berührung gewesen war, verflüchtigte sich nach dem Oeffnen des Apparates ohne Hinterlassung eines höher siedenden Rückstandes.

Es hatte also keine Einwirkung stattgefunden.

Ein Gemisch von Aethylenoxyd und *Aethylamin*, das einige Stunden im verschlossenen Gefäss bei Eiskühlung gestanden hatte, verflüchtigte sich vollkommen bei Zimmertemperatur.

Es waren also Hydramine auch nicht in Spuren gebildet worden.

Aehnliche Beobachtungen sind auf meine Veranlassung auch mit kohlenstoffreicheren Aminbasen von Herrn Dr. Matthes gemacht worden.

25 g *Diisobutylamin* (Sdp. 137—140°) und 8.5 g Aethylenoxyd wurden im Einschlussrohr einige Stunden auf 85° erhitzt.

Es hatten sich nach dieser Zeit keine höher siedenden Basen gebildet.

Darauf wurde dem gleichen Gemisch ein Molekül Wasser zugefügt. Nach einigen Tagen war die Addition der Componenten zu Aethanoldiisobutylamin *bei Zimmertemperatur* eingetreten.

Bei höherer Temperatur reagiren die Amine mit dem Aethylenoxyd auch bei Ausschluss von Wasser.

Die Addition erfolgt aber dann ziemlich träge.

25 g *Diamylamin* (Sdp. 186—190°) und 8.5 g Aethylenoxyd reagirten nicht bei mehrstündigem Erhitzen auf 85°.

Nach sechsstündigem Erhitzen auf 150° konnten beim Ausfractioniren 8 g Aethanoldiamylamin nachgewiesen werden.

Dieser merkwürdige Einfluss des Wassers auf die Addition des Aethylenoxyds an die Basen ist, im Lichte der Ionentheorie betrachtet, recht interessant.

[1]) Wurtz, Ann. d. Chem. 114, 52; Knorr, diese Berichte 30, 910; Knorr u. Matthes, diese Berichte 31, 1069; Knorr u. Schmidt, ebenda 1072.

Da das Aethylenoxyd mit Wasser bei den gewählten Versuchstemperaturen nicht reagirt[1]), so muss der Einfluss des Wassers in seiner Wirkung auf die Basen gesucht werden.

Es liegt nahe, anzunehmen, dass das Wasser als Lösungsmittel durch seine dissociirende Kraft die Addition der Basen an Aethylenoxyd vermittelt.

Das Ammoniak bildet nach der gebräuchlichen Annahme in wässriger Lösung die Ionen

$$\overset{+}{N}H_4 \quad \text{und} \quad \overset{-}{O}H.$$

Bei der Addition von Ammoniak mit Aethylenoxyd bei Gegenwart von Wasser vereinigt sich das Oxyd aber nicht[2]) mit NH_4 und OH, sondern mit den Resten H und NH_2

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2.O \end{matrix}\Big\rangle + \frac{NH_2}{H} = \begin{matrix} CH_2 . NH_2 \\ CH_2 . O . H \end{matrix},$$

oder H und $NH_3.OH$

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2.O \end{matrix}\Big\rangle + \frac{NH_3.OH}{H} + \begin{matrix} CH_2 . NH_3 . OH \\ CH_2 . O . H \end{matrix}\ ^{3)}.$$

Da aber Wasserstoffionen in Ammoniaklösung nicht in grösserer Concentration vorhanden sein können als im Wasser, weil sie sich mit den Hydroxylionen der Ammoniaklösung vereinigen, so wird man zu der Annahme gedrängt, dass in Ammoniaklösungen, den positiven Ionen $\overset{+}{N}H_4$ nicht nur $\overset{-}{O}H$ Ionen, sondern, wenn auch in untergeordnetem Masse, auch die negativen Ionen $\overset{-}{N}H_2$ oder $\overset{-}{NH_3.OH}$ gegenüberstehen.

Die Bildung des Aethanolamins aus Aethylenoxyd und Ammoniak in wässriger Lösung würde dann durch die folgenden Gleichungen zu illustriren sein:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 . O \end{matrix}\Big\rangle + \frac{\overset{-}{N}H_2}{\overset{+}{N}H_4} = \begin{matrix} CH_2 . NH_2 \\ | \\ CH_2 . O . NH_4 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 . NH_2 \\ | \\ CH_2 . OH \end{matrix} + NH_3,$$

oder

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 . O \end{matrix}\Big\rangle + \frac{\overset{-}{NH_3 . OH}}{\overset{+}{N}H_4} = \begin{matrix} CH_2 . NH_3 . OH \\ | \\ CH_2 . O . NH_4 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} CH_2 . NH_3 . OH \\ | \\ CH_2 . OH \end{matrix} + NH_3.$$

---

[1]) Es hatte sich bei keinem der zahlreichen Versuche Glykol gebildet.

[2]) Bei der Addition von NH_4 u. OH müsste Glykol entstehen:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 . O \end{matrix}\Big\rangle + \frac{OH}{NH_4} = \begin{matrix} CH_2 . OH \\ CH_2 . O . NH_4 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 . OH \\ CH_2 . OH \end{matrix} + NH_3 .$$

[3]) Das Verhalten des Aethanolamins bei der Destillation macht es wahrscheinlich, dass die Base bei niederer Temperatur ebenso wie Aethylendiamin und Hydrazin ein Hydrat bildet (vgl. diese Berichte 30, 912).

Zur Mittheilung dieser Ueberlegungen veranlasst mich der Wunsch, dass die hier angeführten Beobachtungen über den Einfluss des Wassers auf die Addition des Aethylenoxyds an Ammoniak und Amine zu einem genaueren Studium der Ionenspaltung des Ammoniaks auf physikalisch-chemischem Wege Anregung geben möchten.

---

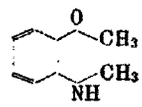
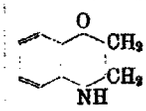
101. Ludwig Knorr: Ueber die Aufspaltung des Phenmorpholins durch erschöpfende Methylirung.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. März.)

Ebenso wie das Morpholin[1]) dem Piperidin im gesammten Verhalten überaus ähnlich ist, so gleichen auch das Phenmorpholin und 1-Methylphenmorpholin, wie ich früher[2]) bereits angedeutet habe, in ihrem chemischem Charakter vollkommen dem Tetrahydrochinolin und Kaïrolin. Gleich diesen[3]) besitzen sie *die ausgesprochene Natur aromatischer Basen.*

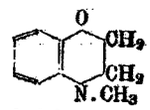
Diese Analogie tritt deutlich hervor in den folgenden Tabellen, in denen die Methylderivate des Anisidins, welche von allen aromatischen Basen den Phenmorpholinen der Constitution nach am nächsten stehen, zum Vergleich dienen.

	 Methylanisidin	 Phenmorpholin
Reaction auf Lakmus	neutral	ebenso
Gegen Oxydationsmittel	sehr empfindlich	»
Eisenchlorid oder Chromsäurelösung färben die wässrige Lösung der Base	braunroth	»
Goldchloridlösung wird in der Kälte .	reducirt	»
Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme	reducirt	»
Die alkoholische Lösung färbt sich mit Benzochinon und Eisessig	bordeauxroth	tief kirschroth
Combinirt sich mit Diazobenzolchlorid und Diazosulfanilsäure zu	rothen Azofarbstoffen	ebenso
Salpetrige Säure liefert	gelbes Nitrosamin	»

[1]) Ann. d. Chem. 301, 1.

[2]) Diese Berichte 22, 2085, 2096.

[3]) Königs und Feer, diese Berichte 18, 2389; Ziegler, diese Berichte 21, 862; Bamberger, Ann. d. Chem. 257, 21.

	 o-Dimethylanisidin [1])	 Methylphenmorpholin
Reaction auf Lakmus .	neutral	ebenso
Gegen Oxydationsmittel	sehr empfindlich	ebenso
Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung der Base	tief kirschroth	purpurroth
Goldchlorid wird in der Kälte	reducirt	ebenso
Ammoniakal. Silberlösung wird i. d. Wärme	reducirt	ebenso
Die alkoh. Lösung färbt sich mit Benzochinon und Eisessig versetzt	kirschroth	blau
Die Lösung in Benzotrichlorid färbt sich beim Erhitzen . .	braungelb, dann moosgrün	purpurroth, dann braun
Die alkoh. Lösung färbt sich beim Erhitzen mit Chloranil . . .	blaugrün, dann braunroth	dunkel braunroth
Kuppelt mit Diazobenzolchlorid	zu rother	purpurrother Farbbase
Diazosulfanilsäure erzeugt	dem Helianthin ähnliche Farbsäure	schön purpurrothe Farbsäure
Die schwefelsaure Lösung mit Natriumnitrit versetzt . . .	färbt sich gelb. Nach dem Neutralisiren mit Soda entzieht Aether ein gelbes Oel, das beim Reiben sofort in Prismen krystallisirt. Dieses Nitrosoderivat löst sich in starker Salzsäure mit bordeauxrother Farbe. Die Lösung wird durch Zusatz eines Zinnkornes entfärbt.	färbt sich purpurroth. Soda fällt einen grünlichgelben Niederschlag, der, mit Aether gesammelt, als gelbes, erstarrendes Oel hinterbleibt. Dieses Nitrosoderivat löst sich in rauchender Salzsäure mit tiefrother Farbe, die auf Zusatz eines Zinnkornes verschwindet.

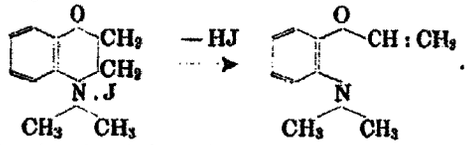
Nach Peter Gries[2]) zerfällt das Methylhydroxyd des *o*-Dimethylamidoanisols in der Wärme in Methylalkohol und Dimethylanisol.

In analoger Weise spaltet sich nach der Angabe von Königs und Feer[3]) das Dimethyltetrahydrochinoliniumhydroxyd bei 150° unter Rückbildung von Kaïrolin.

[1]) cf. P. Gries, diese Berichte 13, 650; Mühlhäuser, Ann. d. Chem. 207, 249. [2]) Diese Berichte 13, 650. [3]) Diese Berichte 18, 2393.

Bei der grossen Aehnlichkeit des Methylphenmorpholins mit Kaïrolin und Dimethyl-*o*-anisidin durfte man ein analoges Verhalten des Methylphenmorpholins bei der erschöpfenden Methylirung erwarten.

Es zeigte sich indessen, dass das Dimethylphenmorpholiniumjodid durch kochende Natronlauge leicht unter Abspaltung von Jodwasserstoff und *Aufsprengung des Morpholinringes in den Vinyläther des Dimethyl-o-amidophenols* verwandelt wird.



Das Kaïrolinjodmethylat wird bei gleicher Behandlung mit kochender Natronlauge, wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe, ebenfalls leicht angegriffen, liefert aber, genau wie bei dem Versuche von Königs und Feer, lediglich Kaïrolin[1]).

Das Jodmethylat des Dimethyl-*o*-anisidins erwies sich sehr widerstandsfähig gegen kochende Natronlauge.

Dimethylphenmorpholiniumjodid.

Ein Gemisch gleicher Theile Methylphenmorpholin (Sdp. 258—260°), Methylalkohol und Jodmethyl schied bei Brunnenkühlung über Nacht das Dimethylphenmorpholiniumjodid in derben Prismen ab, welche sich unscharf gegen 200° zersetzen.

0.2279 g Sbst.: 0.1846 g AgJ.

$C_{10}H_{14}NOJ$. Ber. J 43.65. Gef. J 43.78.

Vinyläther des Dimethyl-o-amidophenols.

Kocht man das Jodmethylat des Methylphenmorpholins mit starker Natronlauge, wobei zweckmässig Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet wird, so geht mit den Dämpfen eine Base über, die grösstentheils von 224—225°, also beträchtlich niedriger als Methylphenmorpholin, siedet und die Zusammensetzung eines höheren Homologen des Methylphenmorpholins besitzt.

[1]) Die Base destillirte bei 758 mm Druck bei 247—250° (F. g. i. D.) (Kaïrolin besitzt den gleichen Siedepunkt).

0.1755 g Sbst.: 34.3 ccm N (6°, 758 mm).

$C_{10}H_{13}N$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.89.

Das *Jodmethylat* krystallisirt in derben Prismen, die gleichzeitig mit Kaïrolinjodmethylat bei 172—174° unter Gasentwickelung schmelzen.

0.2567 g Sbst.: 0.2082 g AgJ.

$C_{11}H_{16}NJ$. Ber. J 43.94. Gef. J 43.82.

Das *Pikrolonat* krystallisirt aus heissem Alkohol in ausgezackten Prismen, die bei 192—195° unter Gasentwickelung schmelzen. Das Salz ist identisch mit dem zum Vergleich dargestellten Kaïrolinpikrolonat.

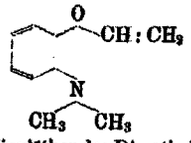
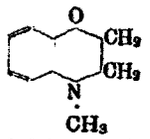
0.1645 g Sbst.: 0.4421 g CO_2, 0.1159 g H_2O.
0.2377 g Sbst.: 19.0 ccm N (22.5°, 754 mm).

$C_{10}H_{13}NO$. Ber. C 73.62, H 7.97, N 8.59.
Gef. » 73.32, » 7.83, » 8.96.

Nach dem Ergebniss der Analyse ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass der Vinyläther des Dimethyl-*o*-amidophenols vorliegt.

Die Base ist ein leicht bewegliches, farbloses Oel, von etwas stechendem Geruch und neutraler Reaction. Sie ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Sie ist, ihrer Constitution entsprechend, dem Dimethyl-*o*-anisidin und Methylphenmorpholin im chemischen Verhalten recht ähnlich, wie beifolgende Zusammenstellung zeigt.

	 Vinyläther des Dimethyl-*o*-amidophenols	 Methylphenmorpholin
Reagirt auf Lakmus .	neutral	ebenso
Golchlorid wird in der Kälte	reducirt	»
Ammoniakal. Silberlösung wird i. d. Wärme	»	»
Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung der Base	purpurroth	»
Kuppelt mit Diazobenzolchlorid	zu rother	zu purpurrother Farbbase
Die schwefelsaure Lösung mit Natriumnitrit versetzt . . .	färbt sich purpurroth Nitrosoderivat in Aether mit weinrother, in rauch. Salzsäure mit purpurrother Farbe löslich. Die salzsaure Lösung wird durch Zusatz eines Zinnkornes entfärbt. Die reducirte Lösung, mit Wasser verdünnt, wird durch einen Tropfen Eisenchlorid purpurroth gefärbt.	ebenso Nitrosoderivat in Aether mit gelber, in rauch. Salzsäure mit tiefrother Farbe löslich. Die salzsaure Lösung wird durch Zusatz eines Zinnkornes entfärbt. Die reducirte Lösung, mit Wasser verdünnt, wird durch einen Tropfen Eisenchlorid braunroth bis tiefroth gefärbt.
Die wässrige Emulsion der Base färbt sich durch eine Spur Chromsäure . . .	tiefroth, die Farbe verschwindet rasch, indem eine schmutzig-grüne Trübung entsteht	charakteristisch blau; erst auf weiteren Zusatz von Chromsäure tritt Rothfärbung ein

Bei dieser weitgehenden Aehnlichkeit im Verhalten beider Basen schien es mir nicht überflüssig, ihre Verschiedenheit durch den Vergleich von Derivaten zu bestätigen.

Ich habe deshalb das Jodmethylat und das Pikrolonat des Vinyläthers vom Dimethyl-*o*-amidophenol dargestellt und mit den gleichen Derivaten des Methylphenmorpholins verglichen.

Das Jodmethylat, $C_{11}H_{16}NOJ$, krystallisirt aus dem gekühlten Gemisch gleicher Theile Base, Methylalkohol und Jodmethyl über Nacht in Prismen, die sich zu kugelförmigen Krystallaggregaten gruppiren.

0.2358 g Sbst.: 0.1817 g Ag.

$C_{11}H_{16}NOJ$. Ber. J 41.64. Gef. J 41.64.

Das Pikrolonat, $C_{10}H_{13}NO . C_{10}H_8N_4O_5$, krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten langsam in feinen Nadeln vom Schmp. 145—146°.

0.2228 g Sbst.: 30.8 ccm N (7°, 754 mm).

$C_{20}H_{21}N_5O_6$. Ber. N 16.39. Gef. N 16.63.

Das zum Vergleich dargestellte Pikrolonat des Methylphenmorpholins kommt aus heissem Alkohol sehr rasch als schweres, sandiges Krystallpulver vom Schmp. 164—165° heraus.

0.1485 g Sbst.: 21.0 ccm N (7°, 754 mm).

$C_{19}H_{19}N_5O_6$. Ber. N 16.91. Gef. N 17.00.

Bei dieser und der vorhergehenden Untersuchung erfreute ich mich der Hülfe meines Assistenten, Hrn. Dr. Julius Schmidt. Ich spreche ihm dafür auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

---

102. Ludwig Knorr und Hermann Matthes: Ueber die Zerlegung des Morpholins durch erschöpfende Methylirung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

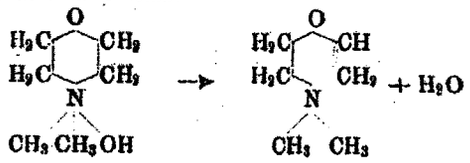
(Eingegangen am 14. März.)

Der Eine von uns hat früher bei der Zerlegung einer kleinen Menge Methylmorpholin-Methylhydroxyd das Auftreten von Aldehyd und Dimethyläthanolamin beobachtet und daraus die Schlussfolgerung gezogen, dass der dem sogenannten Dimethylpiperidin entsprechende Vinyläther des Dimethyläthanolamins nicht existenzfähig sei, sondern unter Wasseraufnahme weiter in Dimethyläthanolamin und Aldehyd zerfalle.

Nachdem die Morpholinbasen durch neuere Arbeiten Knorr's[1]) leicht zugänglich geworden sind, haben wir das Studium der Zerlegung des Dimethylmorpholiniumhydroxyds durch die Wärme wieder

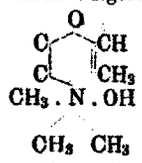
[1]) D. R.-P. 97102; D. R.-P. 95854; diese Berichte 30, 910 und 918; Ann. d. Chem. 301, 1.

aufgenommen und konnten bei Anwendung grösserer Substanzmengen zeigen, dass bei der Spaltung dieser Ammoniumbase Aldehyd und Dimethyläthanolamin nur als Nebenproducte auftreten, während als Hauptproduct in der That der gesuchte Vinyläther des Dimethyläthanolamins nach dem Schema:



entsteht.

Wir führten dieses erste Spaltungsproduct in das Jodmethylat über, verwandelten dieses durch aufgeschlämmtes Silberoxyd in die Ammoniumbase

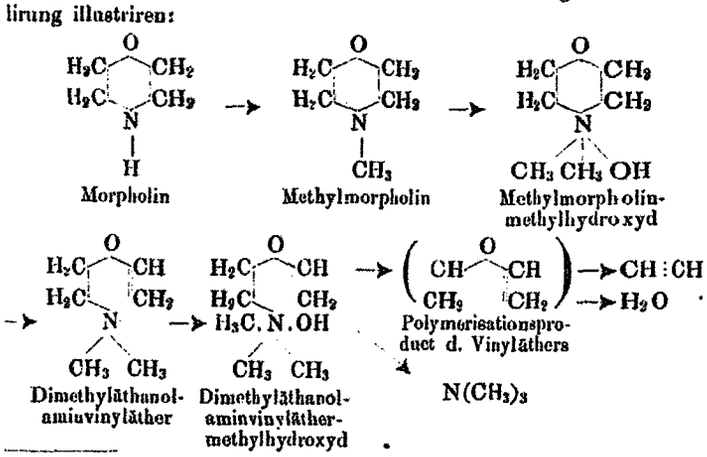


und unterwarfen die Lösung dieser Base der Destillation, in der Hoffnung, neben Trimethylamin den dem Piperylen entsprechenden, schwer zugänglichen und deshalb noch wenig studirten Divinyläther [1],

$$CH_2 : CH . O . CH : CH_2,$$

zu gewinnen, konnten aber neben dem Trimethylamin nur ein festes Polymerisationsproduct des Divinyläthers gewinnen, welches in der Hitze unter Abgabe von Acetylengas zerfiel.

Die Aufspaltung des Morpholins bei der erschöpfenden Methylirung nach A. W. Hofmann lässt sich also durch folgende Formulirung illustriren:



[1]) Sommler, Ann. d. Chem. 241, 114.

Die überraschende Aehnlichkeit[1]) von Morpholin und Piperidin, auf welche früher bereits aufmerksam gemacht worden ist, tritt also auch bei der Aufspaltung durch erschöpfende Methylirung deutlich hervor.

Methylmorpholinjodmethylat.

Dieses quaternäre Jodid erhält man, wie früher bereits angegeben, zweckmässig durch Vermischen ätherischer Lösungen von Methyl-Morpholin[2]) und Jodmethyl oder durch Erhitzen[3]) des Morpholins mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol.

Es krystallisirt aus Alkohol in charakteristischen langen Nadeln, welche, rasch erhitzt, gegen 246° schmelzen.

Dimethyläthanolaminvinyläther, $CH_2 : CH . O . CH_2 . CH_2 . N < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$.

100 g Methylmorpholinmethyljodid wurden in concentrirter, wässriger Lösung mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxydes entjodet.

Die stark alkalisch reagirende Lösung des Dimethylmorpholiniumhydroxydes wurde im Fractionirkolben eingedampft. Nachdem die Flüssigkeit auf ca. 250 ccm eingedampft worden war, ging mit den Wasserdämpfen, entsprechend der früheren Beobachtung, reichlich Aldehyd über. Bei weiterer Concentration der Lösung liess sich durch Titration des Destillates mit Fehling'scher Lösung nachweisen, dass die Aldehydabspaltung nach und nach geringer wurde und zuletzt destillirte eine stark alkalisch reagirende, concentrirte Lösung des Dimethyläthanolaminvinyläthers über, welche Fehling'sche Lösung nicht reducirte und auf Zusatz von Natronlauge die Base als Oelschicht abschied. Das Oel wurde mit wenig Aether aufgenommen, mit Aetznatrium getrocknet und durch Destillation gereinigt.

Es konnten aus 100 g Jodmethylat 34 g der reinen Base, das ist 72 pCt. der Theorie, gewonnen werden.

Der Dimethyläthanolaminvinyläther stellt eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit dar, deren Geruch sowohl an Dimethyläthanolamin, als an Methylmorpholin erinnert. Die Base siedet constant bei 124° (F. g. i. D.) und 740 mm Druck.

$C_6H_{13}NO$. Ber. C 62.61, H 11.30, N 12.26.
Gef. » 62.72, » 11.30, » 12.21.

Volumgewicht bei 20°	0.8304
Brechungsindex n_D bei 20°	1.4235
Molekularrefraction ber. für $C_6H_{13}NO$.	35.355
Gefunden	35.309

[1]) Ann. d. Chem. 301, 1.
[2]) Diese Berichte 22, 2091; Ann. d. Chem. 301, 13.
[3]) Ann. d. Chem. 301, 8.

Dimethyläthanolaminvinyläther ist in jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Die Base verflüchtigt sich sehr leicht.

0.3772 g zeigten beim Stehen an der Luft bei 8° in einer Stunde einen Gewichtsverlust von 0.0122 g.

Auch mit Wasser- und Aether-Dämpfen geht die Base sehr leicht über.

Mit Alkaloïdreagentien liefert sie meist schwer lösliche Niederschläge.

Quecksilberchlorid fällt aus Lösungen der Base bis zur Verdünnung 1:1000 einen weissen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss der Base löst, in überschüssigem Quecksilberchlorid dagegen unlöslich ist. Der Niederschlag kann aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden.

Phosphormolybdänsäure fällt einen hellgelben Niederschlag, unlöslich sowohl im Ueberschuss der Base, als auch des Reagenses. Die Fällung ist noch sehr deutlich in der Verdünnung 1:1000, tritt dagegen nicht mehr in der Verdünnung 1:10000 auf.

Kaliumcadmiumjodid giebt noch in Lösung 1:500 weisse gallertartige Fällung.

Kaliumquecksilberjodid giebt in Lösung bis 1:10000 blassgelbe käsige Fällung.

Jod in Jodkalium wird durch die Lösung der Base entfärbt. Ein Ueberschuss des Reagenses erzeugt eine braunrothe Trübung.

Nessler's Reagens ruft noch in der Verdünnung 1:10000 fast farblose Trübung hervor.

Tanninlösung fällt noch in der Verdünnung 1:500 einen amorphen, im Ueberschuss des Reagenses leicht löslichen Niederschlag.

Kaliumwismuthjodid erzeugt einen tief orangerothen Niederschlag. Die Fällung ist in Verdünnung 1:1000 noch stark, in Verdünnung 1:10000 noch wahrnehmbar.

Pikrinsäure erzeugt selbst in 20-procentiger Lösung keine Fällung.

Das *Pikrat* kommt aus concentrirter wässriger Lösung in hellgelben rhombischen Täfelchen heraus, welche bei 85° schmelzen. Es ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol ziemlich leicht löslich.

$C_6H_{13}NO . C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 16.18. Gef. N 16.35.

Das *Pikrolonat* ist besonders charakteristisch. Es krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol in kleinen, glänzenden, braungelben Würfelchen mit abgestumpften Ecken. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich. Es schmilzt unter Zersetzung bei 138°.

$C_6H_{13}NO . C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 18.44. Gef. N 18.41.

Das *Hydrochlorat* wurde in langen derben Nadeln gewonnen. Da es sich als hygroskopisch erwies, wurde es nicht analysirt.

Das *Chloraurat* kommt aus heissem Wasser in zarten, hellgelben, schwer löslichen Nadeln heraus. Es konnte trotz wiederholten Umkrystallisirens nicht ganz frei von metallischem Gold erhalten werden.

$(C_6H_{13}NO . HCl) AuCl_3$. Ber. Au 43.20. Gef. Au 45.92, 45.70.

Auch das *Chloroplatinat*, welches in Wasser leicht löslich ist und durch Alkohol aus der wässrigen Lösung als blassrother Niederschlag ausgefällt werden kann, konnte nicht rein erhalten werden. Beide Salze eignen sich deshalb zur Identificirung der Base weniger gut, als das Pikrolonat.

$(C_6H_{13}NO . HCl)_2 PtCl_4$. Ber. Pt 30.60. Gef. Pt 32.20, 32.00.

Jodmethylat des Dimethyläthanolaminvinyläthers.

$$CH_2 : CH . O . CH_2 . CH_2 . \underset{J}{N}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Jodmethyl reagirt mit dem Dimethyläthanolaminvinyläther äusserst heftig. Man stellt das Jodmethylat der Base deshalb zweckmässig in ätherischer Lösung dar. Es scheidet sich als weisser voluminöser Niederschlag allmählich aus und krystallisirt aus einem Gemisch von Methylalkohol und Aether in derben kleinen Kryställchen. Es konnten Octaëder und Combination von Octaëdern mit Rhombendodekaëdern beobachtet werden.

$C_6H_{13}NO . CH_3J$. Ber. J 49.60. Gef. J 49.87.

Spaltung des Dimethyläthanolaminvinyläthermethylhydroxydes in der Wärme.

Nachdem durch einige Vorversuche der Zerfall der aus dem Jodmethylat gewonnenen Ammoniumbase in Trimethylamin und Acetylen festgestellt worden war, wurden 30 g des Jodmethylates mit der berechneten Menge frisch gefällten, aufgeschlämmten Silberoxydes entjodet und die concentrirte, klare, nur schwach hellgelb gefärbte Lösung der Ammoniumbase in einem Fractionirkolben eingedampft, an dem ein Liebig'scher Kühler, eine mit Eiswasser gut gekühlte Vorlage und ein System von Waschflaschen, gefüllt mit 10-procentiger Salzsäure, ammoniakalischer Silberlösung und Brom angeschlossen waren.

Die ziemlich stark eingekochte Lösung der Ammoniumbase färbte sich bräunlich und schied plötzlich braune Flocken ab, die sich bei weiterem Eindampfen rasch vermehrten und zu einer lockeren braunen Masse (Polymerisationsproducte des Divinyläthers) zusammenballten. Gleichzeitig begann eine lebhafte Entwickelung von Trimethylamin und Acetylen. Ersteres wurde in Salzsäure absorbirt und in Form des Goldsalzes und des Pikrolonates identificirt.

Das Aurat krystallisirte in den charakteristischen Prismen vom Zersetzungspunkt 253°.

$(C_3H_9N . HCl) AuCl_3$. Ber. Au 49.27. Gef. Au 49.28.

Das charakteristische Pikrolonat krystallisirt in hellgelben rhombischen Täfelchen vom Zersetzungspunkt 252°.

$C_3H_9N.C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 21.07. Gef. N 21.90.

Das Salz wurde zum Vergleich aus Kahlbaum'schem Trimethylaminhydrochlorat bereitet. Beide Präparate erwiesen sich vollkommen gleich.

Der Rest des gewonnenen Trimethylamins wurde in Form der freien Base durch den Siedepunkt identificirt.

Das Acetylen, welches besonders reichlich nach dem vollständigen Eindampfen der Lösung des Ammoniumhydroxydes beim Erhitzen des oben beschriebenen Polymerisationsproductes entwickelt wurde, kam zum Theil in ammoniakalischer Silberlösung, zum Theil in reinem Brom zur Absorption.

Das so gewonnene Acetylentetrabromid siedete ebenso, wie ein aus Calciumcarbid bereitetes Vergleichspräparat bei 140° (F. g. i. D.) und 35—40 mm Druck. Es zeigte beim Stehen an der Luft die charakteristische, durch Wasseranziehung veranlasste Trübung.

$C_2H_2Br_4$. Ber. Br 92.48. Gef. Br 92.39.

Der in der ammoniakalischen Silberlösung abgeschiedene weisse Niederschlag zeigte alle Eigenschaften des Acetylensilbers. Die Analyse weist auf die Formel C_2Ag_2 hin.

C_2Ag_2. Ber. Ag 89.96. Gef. Ag 88.14. 87.80.

Da sich in der Literatur widersprechende Angaben über die Zusammensetzung des Acetylensilbers finden, so stellten wir zum Vergleich etwas Acetylensilber aus Calciumcarbid dar und erhielten mit diesem Präparat ebenfalls Zahlen, welche auf die von E. H. Keiser[1]) und Friedr. Brandstaetter[2]) befürwortete Formel C_2Ag_2 stimmen.

C_2Ag_2. Ber. Ag 89.96. Gef. 89.70.

In dem wässrigen Destillate, das in der Vorlage aufgefangen worden war, liessen sich natürlich ebenfalls Trimethylamin und Acetylen nachweisen.

Neben diesen Gasen konnten wir in dem Destillat trotz der sorgfältigsten Prüfung nur Spuren einer Substanz nachweisen, welche ihren Eigenschaften nach der gesuchte Divinyläther sein könnte.

Das Destillat wurde unter guter Kühlung mit Salzsäure neutralisirt und dann in einem Fractionirkolben, an den eine mit Kältemischung gekühlte Vorlage angeschlossen war, allmählich erhitzt.

Aus dem Apparat entwich dabei Acetylen, an seiner stark russenden Flamme leicht erkennbar. In der gekühlten Vorlage condensirte sich eine sehr kleine Menge einer leicht beweglichen Flüssigkeit, deren Dampf mit blauer, nicht leuchtender Flamme brannte und mit Luft gemischt verpuffte.

---

[1]) Diese Berichte 26, Ref. 83; Americ. Chem. Journ. 15, 535—539.

[2]) Chem. Centralbl. 1897, II, 92; Zeitschr. physik.-chem. Unterricht 10, 140—142. Pilsen.

Da die erhaltene Quantität dieser Flüssigkeit zur Analyse und Siedepunktsbestimmung nicht ausreichend war, so müssen wir es unentschieden lassen, ob wirklich Vinyläther vorlag oder vielleicht Methylalkohol, der ja nach den vorliegenden Literaturangaben bei dem Zerfall derartiger Ammoniumbasen als Nebenproduct manchmal beobachtet worden ist.

Theoretisch hätten aus dem Jodmethylat des Dimethyläthanolaminvinyläthers 8.3 g Divinyläther hervorgehen können. Es ist also zweifellos nach dem Ergebniss unseres Versuches fast die ganze Menge des erwähnten Aethers in das oben beschriebene Polymerisationsproduct verwandelt worden, welches sich beim Erhitzen unter Abgabe von Acetylen zersetzte.

Es scheint uns nicht unmöglich, dass die Polymerisation des Divinyläthers durch Abänderung der Versuchsbedingungen vermieden oder wenigstens eingeschränkt werden kann und wir beabsichtigen, Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Auch die Untersuchung des Dimethyläthanolaminvinyläthers wird fortgesetzt. Wir haben aus dieser Base durch Addition von Brom und successive Abspaltung von Bromwasserstoff merkwürdige Basen gewinnen können, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist und über die wir in einer späteren Mittheilung berichten werden.

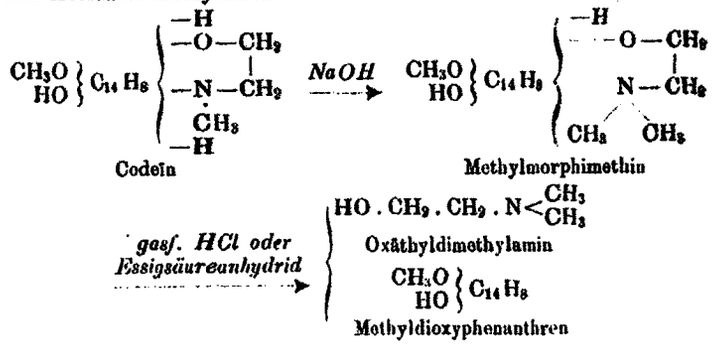
---

103. Ludwig Knorr: Ueber die Zerlegung des Naphtalanmorpholins durch erschöpfende Methylirung, ein Beitrag zur Constitutionsfrage des Morphins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 16. März.)

Meine Auffassung des Morphins[1]) als Combination eines tetrahydrirten Dioxyphenanthrens mit dem Morpholinring[2]) gründet sich bekanntlich auf die Umwandlung des Codeïnjodmethylates in das Methylmorphimethin und dessen Spaltung in Methyldioxyphenanthren und Aethanoldimethylamin.



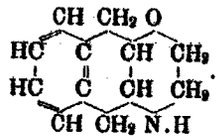
[1]) Diese Berichte 22, 1113.

[2]) Ann. d. Chem. 301, 1.

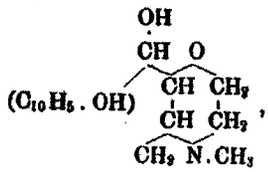
Ich bin seit Jahren bemüht, auf synthetischem Wege Morpholinbasen von bekannter Constitution darzustellen, um durch das Studium ihres Verhaltens bei der erschöpfenden Methylirung nach A. W. Hofmann neue Gesichtspunkte für die Beurtheilung der Codeïnspaltung zu gewinnen.

In den beiden vorhergehenden Mittheilungen konnte gezeigt werden, dass sowohl Morpholin als auch Phenmorpholin in der That die dem Uebergang von Codeïn in Methylmorphimethin entsprechende Ringsprengung erleiden.

Im Folgenden werde ich den Abbau einer Morpholinbase beschreiben, die ich *Naphtalanmorpholin* nenne, da sie den tetrahydrirten Naphtalinkern mit dem Morpholinring combinirt enthält.

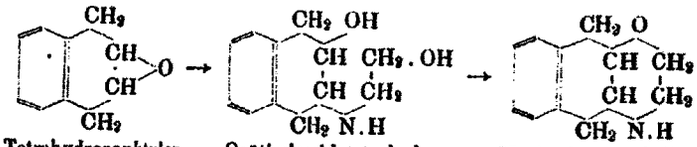


Die Analogie dieser Formel mit jener Morphinformel, die ich früher[1]) als den einfachsten Ausdruck der bis dahin bekannten Thatsachen bezeichnet habe,



ist leicht ersichtlich.

Das Naphtalanmorpholin konnte ich aus dem von Bamberger und Lodter[2]) beschriebenen Tetrahydronaphtylenoxyd durch Anlagerung des kürzlich beschriebenen Amidoalkohols[3]) und Behandlung des resultirenden Oxäthylamidotetrahydro-β-naphtols mit condensirenden Mitteln darstellen.



Tetrahydronaphtylenoxyd — Oxäthylamidotetrahydro-β-naphtol — Naphtalanmorpholin.

Das Naphtalanmorpholin ist eine starke, alkaloïdähnliche, sehr beständige Base, welche bei Atmosphärendruck unzersetzt destillirt,

[1]) Diese Berichte 22, 1117, 1118.
[2]) Ann. d. Chem. 288, 89. [3]) Diese Berichte 30, 909.

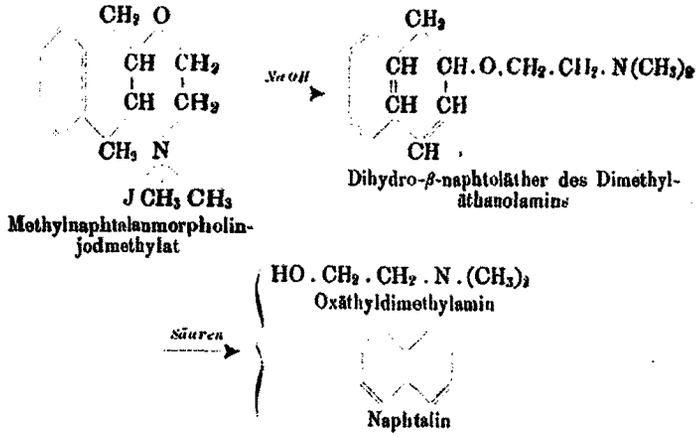
neutral reagirende, gut krystallisirende Salze giebt und selbst aus sehr verdünnten Lösungen durch die meisten Alkaloïdreagentien gefällt wird. Es steht im gesammten Verhalten von allen bis jetzt gewonnenen Morpholinbasen dem Morphin und Codeïn am nächsten. Seine physiologisch sehr wirksamen N-Alkylderivate sind in der Wirkung auf den menschlichen Organismus dem Morphin schon recht ähnlich.

Ich werde darüber später an anderem Orte genauere Mittheilung machen.

In einer an die Redaction der »Annalen« eingeschickten Abhandlung habe ich das Naphtalanmorpholin und eine Reihe seiner Derivate ausführlich beschrieben, und will mich deshalb in dieser Mittheilung auf die Schilderung des *Abbaues der Base durch erschöpfende Methylirung* beschränken.

Durch Behandlung mit Jodmethyl lässt sich das secundäre Naphtalanmorpholin leicht in das Jodmethylat einer tertiären Base, die ich als *1-Methylnaphtalanmorpholin* bezeichnen will, überführen.

Dieses Jodmethylat des 1-Methylnaphtalanmorpholins kann spielend leicht stufenweise aufgespalten werden und zerfällt schliesslich in *Naphtalin* und *Aethanoldimethylamin*, ebenso wie sich das Codeïn in Methyldioxyphenanthren und Aethanoldimethylamin spaltet.



Es ist leicht ersichtlich, dass diese Formelreihe dem oben gegebenen Schema der Codeïnspaltung vollkommen analog ist.

Interessanter aber als diese Aehnlichkeit scheint mir die Verschiedenheit zu sein, welche sich in beiden Fällen bezüglich der Leichtigkeit des Reactionsverlaufes gezeigt hat.

Die Hofmann'sche Aufspaltung beider Jodmethylate erfolgt zwar fast mit gleicher Leichtigkeit; anders verhält es sich dagegen

mit der zweiten Spaltungsreaction, dem Zerfall der dihydrirten Systeme in die aromatischen Kerne und die Hydramine.

Während die Spaltung des Methylmorphimethins erhebliche Schwierigkeiten darbietet und bekanntlich nur durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid oder mit gasförmiger, trockner Salzsäure in befriedigender Weise bewirkt werden konnte, zerfällt der Dihydro-β-naphtoläther des Dimethyläthanolamins, wie ich im experimentellen Theil näher ausführen werde, ganz ausserordentlich leicht in Naphtalin und das Hydramin.

Es genügt, die wässrige Lösung dieses Dihydro-β-naphtoläthers mit 1 pCt. Salzsäure zu versetzen, um augenblicklich seine Zerlegung unter Naphtalinabscheidung eintreten zu sehen.

Die Unbeständigkeit dieser Verbindung illustrirt also in ausgezeichneter Weise die bekannte *Neigung dihydrirter aromatischer Systeme in die echt aromatischen, d. h. wasserstoffärmsten Systeme überzugehen.*

Für derartige Uebergänge sind zahlreiche Beispiele bekannt. Ich erinnere an die leichte Ueberführung des 2.5-Dihydroterephtalsäuredimethylesters (durch Oxydation) in den Terephtalsäuredimethylester, gewisser Pyrazoline in Pyrazole, an die Bildung von Pyrazinen statt Dihydropyrazinen bei der Condensation der Aminoketone, an die Bildung des Chinolins bei der Skraup'schen Reaction und an die zahlreichen Uebergänge dieser Art in der Terpen- und Campher-Gruppe, wie z. B. die Umwandlung von Carvon in Carvacrol und den Zerfall des Pinylaminchlorhydrates in Salmiak und Cymol beim Erhitzen des Salzes über dem Schmelzpunkt, u. a. m.

Die oben geschilderte, durch Säuren bewirkte, leichte Zerlegung des dihydrirten Naphtalinderivates in Naphtalin und das basische Theilstück dürfte nach meiner Ansicht auch den Schlüssel zum Verständniss mancher merkwürdigen, bei Alkaloïden beobachteten, noch nicht völlig aufgeklärten Umwandlungen darbieten.

Ich bin überzeugt, dass z. B. die von Hesse[1]), Roser und Howard[2]) und Freund[3]) beobachteten interessanten Umwandlungen des *Thebaïns* in *Thebenin* einerseits, *Morphothebaïn* andererseits, wenigstens in der ersten Phase[4]) der Reaction als Uebergang eines

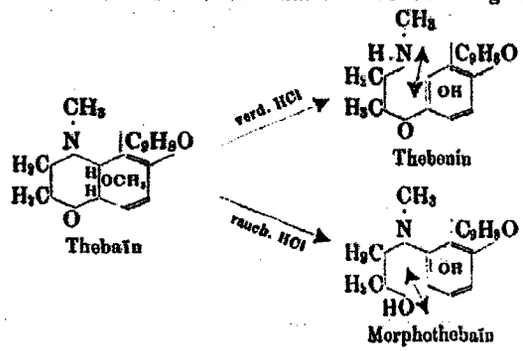
[1]) Ann. d. Chem. 153, 235 63.

[2]) Diese Berichte 19, 1596; 17, 527; Inaug.-Dissertation, Marburg 1885.

[3]) Diese Berichte 30, 1357; 32, 168.

[4]) Die Möglichkeit, dass in einer zweiten Reactionsphase sich die aufgespaltenen Systeme zum Furan- resp. Pyrrol-Ring nach Freund's Auffassung zusammenschliessen, soll damit nicht in Abrede gestellt werden. Dass aber nach Freund's Annahme sich der Furan- oder Pyrrol-Ring in erster Phase zunächst unter Erhaltung des dihydrirten Systemes bilden soll, halte ich bei der oben erörterten, grossen Unbeständigkeit solcher Körper für durchaus unwahrscheinlich.

dihydrirten in einen echten Benzolkern analog der Spaltung meines Dihydro-β-naphtolderivates zu deuten sind, entsprechend dem folgenden Schema, welchem Freund's Thebaïnformel zu Grunde gelegt ist.



Auch die Spaltung des Thebaïns mit Essigsäureanhydrid wird von diesen Gesichtspunkten aus leicht verständlich. Die oben betonte, relative Schwierigkeit der Spaltung des Methylmorphimethins in Hydramin und Phenanthrenderivat scheint es mir mit Rücksicht auf die neuen, mit dem Naphtalanmorpholin gewonnenen Erfahrungen auszuschliessen, dass das Methylmorphimethin als Derivat eines Orthodihydrophenanthrens entsprechend dem Schema

$$C_{12}H_8.OH\begin{cases}CH.OH\\CH.O.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2\end{cases}$$

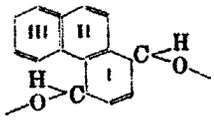
aufgefasst werden darf, wie das früher von mir geschehen ist.

Eine derartige Verbindung müsste sich mit ähnlicher Leichtigkeit spalten lassen wie der Dihydro-β-naphtoläther des Dimethyläthanolamins.

Da das Methylmorphimethin drei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, welche sich nur durch das Vorhandensein der Gruppen

$$>CH.OH \quad \text{und} \quad >CH.O.(CH_2)_2.N.(CH_3)_2$$

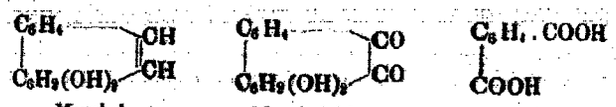
erklären lassen, so ist man also, wie ich glaube, zu der Annahme gezwungen, dass die Base sich von einem Paradihydrophenanthren ableitet und demnach den Atomcomplex



enthält.

Die wichtigen Resultate, welche kürzlich A. Vongerichten gewonnen hat[1]), namentlich die Oxydation des Morphols zu Phtalsäure

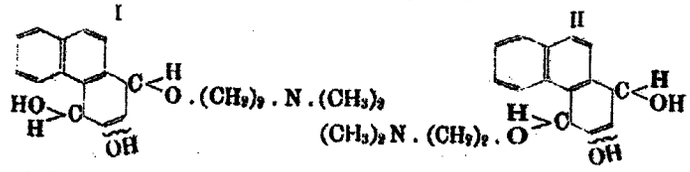
[1]) Diese Berichte 31, 2924 u. 3198.



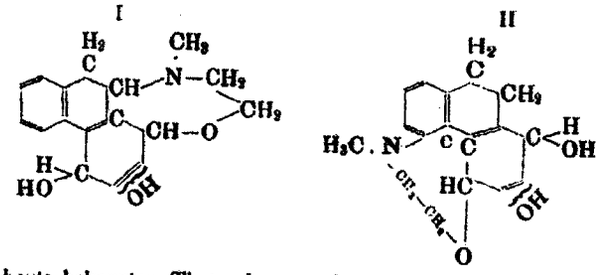
Morphol Morpholchinon Phtalsäure

zwingen zu der Annahme, dass auch das Methoxyl des Methylmorphimethins (Phenolhydroxyl des Morphins) am dihydrirten Benzolkern (I in obiger Formel) haftet.

Demnach scheinen mir für das Methylmorphimethin die Formeln:



und dementsprechend für das Morphin die Formeln:



den heute bekannten Thatsachen am besten zu entsprechen.

Die früher befürwortete, damals wahrscheinlichste Annahme, dass der Rest des Aethanolmethylamins,

$$CH_3 . \overset{|}{N} . CH_2 . CH_2 . \overset{|}{O},$$

in Orthostellung dem tetrahydrirten Phenanthren eingefügt sei, kann heute nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Es liegt am nächsten, die Einfügung dieses zweiwerthigen Restes in der Peristellung anzunehmen, welche bekanntlich bei Ringschliessungen die Functionen der Orthostellung zeigt.

Für diese Annahme scheinen mir auch die Erfahrungen zu sprechen, welche Vongerichten bei der Untersuchung des Morphenols [1]) gewonnen hat.

Obige Formel I für Morphin scheint mir danach heute dem vorliegenden experimentellen Material am besten Rechnung zu tragen.

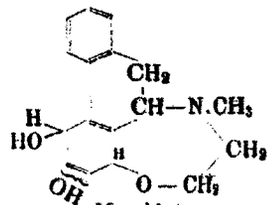
Hypothetisch ist an ihr insbesondere die Annahme der Einfügung des Hydraminrestes in der Peristellung.

---

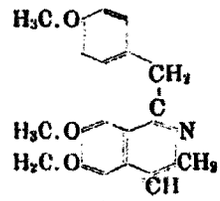
[1]) Diese Berichte 30, 2439 und 31, 53, 3198.

Ich wollte diese Speculationen über die Constitution des Morphins deshalb hier mittheilen, weil sie auf diesem experimentell so schwer zugänglichen Gebiete vielleicht zu neuen Versuchen Anregung geben werden.

Es ist vielleicht nicht uninteressant, diese neue Morphinformel der Papaverinformel Goldschmidt's gegenüberzustellen, wobei eine gewisse Aehnlichkeit im Aufbau leicht erkennbar wird.



Morphin?



Papaverin.

Verhalten des Methylnaphtalanmorpholinjodmethylates beim Kochen mit Natronlauge.

6 g Methylnaphtalanmorpholinjodmethylat wurden mit 150 ccm 10-procentiger Natronlauge so lange unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf gekocht, bis das Destillat keine alkalische Reaction mehr zeigte.

Der als erstes Spaltungsproduct entstehende Dihydro-β-naphtoläther des Dimethyläthanolamins ging dabei langsam, aber vollständig mit den Wasserdämpfen ins Destillat über. Ein Theil der Verbindung zerfiel weiter in Dimethyläthanolamin und Naphtalin, welches sich grösstentheils in Krystallkrusten im Kühlrohr abschied.

Das ca. 2 L messende Destillat wurde zur vollständigen Entfernung des Naphtalins zunächst abgekühlt und filtrirt, darauf kurze Zeit mit Wasserdampf behandelt.

Durch Ausschütteln mit ca. 1 L Aether wurde dann das Dihydronaphtalinderivat extrahirt. Der gut mit Pottasche getrocknete Aether hinterliess ein helles, schwach gelblich gefärbtes Oel von stark alkalischer Reaction, welches nach mehrtägigem Stehen im Vacuumexsiccator analysirt wurde. Die Ausbeute betrug ca 30 pCt. der Theorie.

0.1680 g Sbst. : 0.4649 g CO_2 H, 0.1350 g H_2O.

0.1703 g Sbst. : 9.5 ccm N (7°, 747 mm).

$C_{14}H_{19}NO$. Ber. C 77.42, H 8.75, N 6.45.

Gef. » 77.05, » 8.93, » 6.65.

Der *Dihydro-β-naphtoläther des Dimethyläthanolamins* ist ein ziemlich leicht bewegliches Oel von schwachem, kaum mehr an Naphtalin erinnerndem Geruch, reagirt stark alkalisch auf feuchtes Lakmuspapier und vereinigt sich mit Jodmethyl rasch zum Jodmethylat, das aus Wasser in kugeligen Krystallaggregaten vom Dissociationspunkt ca. 140° krystallisirt.

Die Verbindung ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol und Aether, dagegen sehr schwer löslich in Wasser.

Wässrige, auch sehr verdünnte Lösungen, liefern noch mit einigen Alkaloïdreagentien, wie z. B. Quecksilberchlorid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumwismutjodid, Niederschläge.

Beim Kochen mit starker Natronlauge zerfällt die Base allmählich in Dimethyläthanolamin und Naphtalin. Aus diesem Grunde konnte, wie oben angegeben wurde, nur etwa ein Drittel der Verbindung bei der Darstellung aus dem Methylnaphtalanmorpholinjodmethylat unzersetzt gewonnen werden, während zwei Drittel die Spaltung in Naphtalin und Hydramin erlitten hatten.

Viel rascher als durch kochende Natronlauge wird die Zerlegung der Verbindung durch Säuren bewirkt. Wie oben bereits erwähnt, werden wässrige Lösungen der Base auf Zusatz von Mineralsäuren nach wenigen Augenblicken milchig getrübt.

Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, dass die durch Salzsäure bewirkte Spaltung quantitativ verläuft.

Das bei diesem Versuche abgespaltene Dimethyläthanolamin wurde nach dem Abfiltriren des Naphtalins durch Eindampfen der salzsauren Lösung in Form des Hydrochlorates isolirt und für die Analyse in das charakteristische Aurat vom Schmp. 195° übergeführt.

0.2557 g Sbst.: 0.1172 g Au.

$(C_4H_{11}NO.HCl)AuCl_3$. Ber. Au 45.90.
Gef. » 45.84.

Analyse des bei der Zerlegung gewonnenen Naphtalins:

0.1848 g Sbst.: 0.6352 g CO_2, 0.1050 g H_2O.

$C_{10}H_8$. Ber. C 93.75, H 6.25.
Gef. » 93.74, » 6.31.

Organische Säuren zerlegen den Dihydro-β-naphtoläther des Dimethyläthanolamins beträchtlich langsamer, als die Mineralsäuren. Nach Zusatz von Ameisensäure zur wässrigen Lösung der Base trat die Abscheidung von Naphtalinkryställchen erst nach einigen Minuten, nach Zusatz von Essigsäure erst nach einigen Stunden ein.

Die verdünnte wässrige Lösung der Base kann demnach geradezu als empfindlicher Indicator zur Unterscheidung von Mineralsäuren und Fettsäuren dienen.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Jul. Schmidt, sage ich für seine werthvolle Unterstützung bei diesen Versuchen besten Dank.

104. Ludwig Knorr und Eduard Knorr: Ueber die Synthese von Propandiolaminen durch Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf das Glycid.

(Eingegangen am 16. März.)

Die Propandiolamine (Aminoglykole) sind als relativ schwer zugängliche Substanzen bisher noch nicht eingehend untersucht worden. Am leichtesten kommt man zu den tertiären Basen, sogenannten Glykolinen[1]), welche bei der Einwirkung sekundärer Amine auf das Monochlorhydrin des Glycerins entstehen.

Nach den vorliegenden Literaturangaben[2]) scheint diese Methode zur Gewinnung des 1-Aminopropandiols und der secundären Aminoglycole nicht brauchbar zu sein.

Chiari[3]) hat deshalb zur Gewinnung des 1-Aminopropandiols kürzlich folgenden Weg eingeschlagen

$$\underset{\text{Allylamin}}{CH_2:CH.CH_2.NH_2} \rightarrow \underset{\text{Acetylallylamin}}{CH_2:CH.CH_2NH.COCH_3}$$

$$\rightarrow \underset{\text{Acetyldibrompropylamin}}{CH_2B_2.CHBr.CH_2.NH.COCH_3} \rightarrow \underset{\text{Aminopropylenglykol}}{CH_2(OH).CH(OH).CH_2.NH_2}.$$

Die Methode gestaltet sich besonders deshalb sehr umständlich, weil die Trennung des Aminopropylenglykols von gleichzeitig gebildeter Bromwasserstoffsäure und Essigsäure etwa zehn Operationen[4]) nothwendig macht.

Die schliesslich gewonnene Alkoholbase wird (S. 577) als ein »*äusserst hygroskopischer, zähflüssiger, nicht ohne Zersetzung destillirbarer Syrup, der noch eine schwach bräunlichgelbe Farbe besitzt*« beschrieben. Eine Analyse konnte nicht ausgeführt werden, »*weil eine vollständige Entfärbung der Base durch Thierkohle nicht zu erzielen war, und dieselbe trotz anhaltenden Trocknens im Vacuum ihrer Hygroskopicität wegen nicht von constantem Gewicht erhalten werden konnte.*« (S. 577.)

Chiari hat also das Aminopropandiol nicht in reinem Zustande in Händen gehabt und musste sich, obwohl er nach seiner eigenen Angabe (S. 572) »*leicht grössere Quantitäten des Aminoglykols gewinnen konnte*«, auf die Analyse des zerfliesslichen, aus Aetheralkohol krystallisirten Chloroplatinates und auf die Umwandlung in ein Aethylderivat und in Glycerin zur Charakterisirung seiner Base beschränken.

---

[1]) Roth, diese Berichte 15, 1150.

[2]) Berthelot und Luca, Annales de Chimie et Physique (3) 52, 438. Hanriot, Annales de Chimie et Physique (5) 17, 94—96.

[3]) Chiari, Monatsh. f. Ch. 19, 576.

[4]) Monatsh. f. Ch. 19, 576—577.

Die Angaben Chiari's lassen deutlich erkennen, dass die Eigenschaften des Aminopropandiols seiner Gewinnung auf dem geschilderten Wege grosse experimentelle Schwierigkeiten entgegenstellen.

Das isomere 2-Aminopropandiol ist von O. Piloty[1]) durch Reduction des Dioxyacetonoxims gewonnen worden.

Er vermochte zwar aus Mangel an Material die freie Base vorläufig[2]) nicht wasserfrei zu erhalten, doch konnte er sie durch das Hydrochlorat, Sulfat und das gut krystallisirende Oxalat genügend charakterisiren.

Wie wir in Folgendem zeigen werden, gestattet die Methode zur Gewinnung von Alkoholbasen, welche L. Knorr kürzlich beschrieben hat, in ihrer Anwendung auf das Glycid die Darstellung des 1-Aminopropandiols und seiner secundären und tertiären Alkylderivate auf äusserst bequeme Weise.

Bei der Einwirkung von viel überschüssigem Ammoniak auf das Glycid entsteht nach unserer Beobachtung das 1-Aminopropandiol als Hauptreactionsproduct

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ CH \\ CH_2 . OH \end{array} \!\!> O + NH_3 = \begin{array}{l} CH_2 . NH_2 \\ CH . OH \\ CH_2 . OH \end{array}$$

und kann mühelos in analysenreinem Zustand, einfach durch Destillation der erhaltenen Lösung, also in einer einzigen Operation, gewonnen werden.

Als Nebenproducte entstehen Amino-di-propandiol und Amino-tripropandiol, dicke zähe Oele, welche auch im Vacuum nicht destillirt werden können, auf deren Charakterisirung deshalb wegen der Schwierigkeit der Trennung und Reinigung vorläufig verzichtet wurde.

Die Menge dieser weniger interessanten Nebenproducte wird bei der Darstellung des Aminopropandiols zweckmässig durch Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Ammoniak verringert.

In gleicher Weise wie das Ammoniak reagiren auch die primären und secundären Amine mit dem Glycid unter vorwiegender Bildung von 1-Aminoglykolen.

Es wurden in dieser Weise die secundären Basen 1-Methylaminopropandiol und 1-Aethylaminopropandiol und die tertiären Basen 1-Dimethylaminopropandiol und 1-Diäthylaminopropandiol dargestellt.

Die bei der Gewinnung der secundären Glykolamine als Nebenproducte auftretenden tertiären Alkylamino-di-propandiole wurden ebenfalls wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die ihrer Reinigung entgegenstehen, vorläufig nicht untersucht.

---

[1]) Diese Berichte 30, 1656, 2060.

[2]) Nach einer gütigen Privatmittheilung ist es Herrn Piloty inzwischen möglich gewesen, sein Aminoglykol durch Destillation zu reinigen und die physikalischen Constanten zu bestimmen.

Die aus Dimethyl- und Diäthyl-Amin erhaltenen tertiären Glykolamine erwiesen sich identisch mit den von Roth aus Monochlorhydrin dargestellten Basen »Dimethylpropylglycolin« und »Diäthylpropylglykolin« [1]).

Das mit Aethylamin erhaltene Aethylaminopropandiol zeigte sich identisch mit dem »Aethylaminopropylenglykol«, das Chiari[2]) vor Kurzem aus dem 1-Aminopropandiol (γ-Amino-α,β-Propylenglykol[3]) durch Einwirkung von Jodäthyl gewonnen hat.

Damit ist für diese drei von uns mit Glycid dargestellten Basen die 1-Stellung des Ammoniakrestes erwiesen.

Dass die bei der Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf Glycid gewonnenen Basen Aminopropandiol und Methylaminopropandiol ebenfalls 1-Aminoglykole sind, konnten wir dadurch beweisen, dass wir sie durch Einwirkung von Jodmethyl in das 1-Dimethylaminopropandiol Roth's überführten.

In ganz untergeordneter Menge scheinen bei der Addition der Amine an das Glycid auch die 2-Aminopropandiole aufzutreten, doch liess sich mit Sicherheit die Anwesenheit einer isomeren Base nur in dem aus Methylamin und Glycid gewonnenen Reactionsproduct feststellen.

1-Aminopropandiol-2-3[4]),

$H_2N . CH_2 . CH(OH) . CH_2(OH)$.

1 Theil Glycid wird mit 100 Theilen 25-procentiger Ammoniaklösung vermischt. Nach einigen Stunden wird die Lösung erst in einer Schale über freier Flamme, dann im Fractionirkolben eingekocht und das nach dem Abtreiben von Ammoniak im Wasser hinterbleibende dicke Oel unter Minderdruck fractionirt, bis sich eine Zersetzung des Rückstandes im Destillirkolben bemerkbar macht.

Es konnten in dieser Weise z. B. aus 74 g Glycid 40 g einer Fraction gewonnen werden, die von 235—250° bei 320 mm Druck überging und bereits fast reines Aminopropandiol darstellte.

Der Vorlauf enthielt nur wenig Base. Der beträchtliche Rückstand (40 g), der sich nicht ohne Zersetzung destilliren liess, enthielt dagegen neben der secundären und tertiären Base noch beträchtliche Mengen des Aminopropandiols, wie durch seine Verarbeitung auf Salze nachgewiesen werden konnte.

---

[1]) D. R.-P. 97102 und diese Berichte 30, 909, 915, 918.

[2]) Diese Berichte 15, 1149. [3]) Monatshefte f. Chem. 19, 579.

[4]) Nach Roth's Nomenclatur könnte die Base als »*Propylglykolin*« bezeichnet werden. Chiari nennt sie »*γ-Amino-α,β-propylenglykol*«. Piloty gebraucht für sein isomeres Aminopropandiol auch die nicht ganz eindeutige Bezeichnung »*Aminoglycerin*.«

Bei der zweiten Destillation des Aminopropandiols konnten folgende Siedepunkte festgestellt werden:

264—265° (Th. bis 220° i. D.) bei 739 mm Druck
238—239° » 325 » »

Die Base destillirt selbst bei noch geringerem Druck nicht vollkommen unzersetzt, sodass ein mehrmals destillirtes Präparat sich weniger rein erwies, als die zweimal destillirte Base.

$C_3H_9O_2N$. Ber. C 39.56, H 9.89, N 15.38.
Gef. » 39.0, 39.1, » 9.9, 10.0, » 15.58.

Brechungsvermögen n_D^{18} = 1.4900.
Volumgewicht . . d_4^{18} = 1.1752.
Molekularrefraction $\mathfrak{M}_{Na}$ ber. = 22.55.
» $\mathfrak{M}_{Na}$ gef. = 22.39.

Das Aminopropandiol stellt ein kaum merklich gelb gefärbtes, sehr zähflüssiges Oel von schwach basischem, an Aethanol- und Diäthanol-Amin erinnerndem Geruch und stark alkalischer Reaction dar.

Es kann mit Lakmus oder Methylorange scharf austitrirt werden.

Es ist wie alle Alkoholbasen sehr hygroskopisch wie folgender Versuch zeigt:

0.5185 g Base zeigten in feuchter kohlensäurefreier Atmosphäre
nach 6 Stunden eine Gewichtszunahme von 14 pCt.
» 16 » » » » 45 »
» 62 » » » » 115 »

Auch Kohlensäure wird von der Base begierig aufgenommen.

Wie Chiari bereits angiebt, mischt sie sich mit Wasser und Alkohol, ist dagegen in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Benzol, Aceton und Essigester, schwerlöslich.

Die Salze des 1-Aminopropandiols

zeigen ebenso wie diejenigen der anderen bekannten Glykolamine meistens geringe Neigung zur Krystallisation. So z. B. hinterbleibt das *Hydrochlorat* beim Eindampfen seiner Lösung als zäher Syrup.

Das *Aurat* wurde als orangegelber, harziger Niederschlag erhalten.

Das *Oxalat* fiel beim Vermischen der absolut alkoholischen Lösungen von 2 Mol.-Gew. Base und 1 Mol.-Gew. wasserfreier Oxalsäure als zäher Syrup aus, der beim Reiben allmählig zu einem harten Krystallkuchen erstarrte. Aus wasserhaltigem Alkohol krystallisirte dieses Oxalat in glänzenden Blättchen, welche von ca. 69—74° schmelzen.

Dieses Salz kann also zur Unterscheidung der Base von dem isomeren 2-Aminopropandiol dienen, dessen Oxalat nach Piloty bei ca. 200° unter lebhafter Zersetzung schmilzt.

Am besten dürfte sich zur Identificirung der Base das *Pikrolonat*[1]) eignen, welches sich beim Vermischen der heissen alkoholischen Lösungen äquivalenter Mengen der Componenten in kugeligen Krystallaggregaten concentrisch gruppirter Prismen ausscheidet. Das Salz schmilzt rasch erhitzt bei 219—220° unter lebhafter Zersetzung.

$C_3H_9O_2N.C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 19.72. Gef. N 19.84.

Durch einige *Alkaloïdreagentien* wird das 1-Aminopropandiol selbst aus verdünnten, wässrigen Lösungen gefällt, so z. B. erzeugen Quecksilberchlorid und Kaliumcadmiumjodid weisse Fällungen, Kaliumwismuthjodid fällt einen gelben Niederschlag. Die drei Fällungen sind selbst bei einer Verdünnung 1 : 1000 noch wahrnehmbar.

Tanninlösung erzeugt einen käsigen, weissen Niederschlag. Platinchlorid, Pikrinsäure und Kaliumquecksilberjodid geben selbst mit 20-procentiger Lösung der Base keine Fällungen,

1-Methylaminopropandiol-2.3,
$CH_3 . NH . CH_2 . CH(OH) . CH_2(OH)$.

Glycid und Methylamin reagiren in concentrirter Lösung lebhaft unter starker Erwärmung und unter Bildung von Propandiolmethylamin und Bis-propandiol-methylamin, welche nach dem Abdestilliren des Wassers als dickes Oel hinterbleiben.

Von den beiden Verbindungen kann nur das Propandiolmethylamin unzersetzt destillirt werden. Es wurde daher, wie oben bereits erwähnt, auf die Reinigung der tertiären Base verzichtet. Zur Isolirung des Propandiolmethylamins diente folgendes Verfahren:

74 g Glycid (1 Mol.) wurden unter stetem Umrühren in 900 g 33-procentiger Methylaminlösung (ca. 100 Mol.) eingetropft, wobei durch Einwerfen von Eisstückchen die Temperatur auf ca. + 10° gehalten wurde.

Die Reactionsmasse wurde der Destillation unterworfen, wobei das zunächst entweichende überschüssige Methylamin zurückgewonnen wurde. Es resultirten 82 g eines bei 270 mm Druck von 205—215° übergehenden Oels. Der Vorlauf enthält wenig Hydramin, sodass sich seine Aufarbeitung kaum lohnen dürfte. Der im Destillirkolben verbleibende Rest, der sich beim weiteren Kochen lebhaft zersetzt, stellte die tertiäre Base dar, deren nähere Untersuchung vorläufig unterblieb.

Das resultirende Propandiolmethylamin lässt sich unter kaum merklicher Zersetzung bei Atmosphärendruck destilliren. Die bei der ersten Destillation unter vermindertem Druck resultirenden 82 g gingen bei 748 mm Druck fast vollständig zwischen 235—250° über. Die Hauptfraction siedete von 239—241°. Der Kohlenstoffgehalt wurde

[1]) Diese Berichte 30, 914.

wohl in Folge der geringen Zersetzung bei der Destillation stets um etwa 2 pCt. zu hoch gefunden.

$C_4H_{11}NO_2$. Ber. C 46.71, H 10.47, N 13.33.
Gef. » 47.72, 48.07, » 10.86, 11.15, » 12.87.

Wie weiter unten gezeigt werden soll, scheint unserem Präparat etwas von dem isomeren 2-Methylaminopropandiol beigemengt zu sein.

Das Propandiolmethylamin ist ein farbloses, in der Kälte schwerflüssiges, in der Wärme leicht bewegliches Oel von basischem, an Propandiolamin erinnerndem Geruch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, Essigester und Aceton, unlöslich in Benzol.

Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und lässt sich unter Verwendung von Lakmus oder Methylorange als Indicator gut austitriren.

An der Luft zieht die Base begierig Wasser und Kohlensäure an.

0.361 g Base zeigten in feuchter kohlensäurefreier Luft
nach 6 Stunden eine Gewichtszunahme von 24 pCt.
» 16 » » » » 60 »
» 62 » » » » 175 »

Die *Salze des Methylaminopropandiols* besitzen meist, wie diejenigen des Propandiolamins, ein geringes Krystallisationsvermögen. So z. B. hinterbleibt das *Hydrochlorat* beim Verdunsten seiner Lösung als hygroskopischer Syrup.

Auch das Sulfat, Oxalat, Pikrat, Aurat und Chloroplatinat eignen sich nicht gut zur Identificirung der Base.

Verdünnte wässrige Lösungen der Base werden ähnlich wie die des Propandiolamins bis zur Verdünnung 1 : 1000 durch Quecksilberchlorid, Kaliumcadmiumjodid und Kaliumwismuthjodid gefällt. Concentrirtere Lösungen, z. B. 20-procentige, geben mit Goldchlorid, Tannin und Phosphormolybdänsäure amorphe Fällungen. Charakteristisch ist das *Pikrolonat*, welches aus Alkohol in sehr schwerlöslichen, orangefarbenen Prismen krystallisirt, die unter vorhergehendem Sintern bei 212° schmelzen.

$C_4H_{11}O_2N.C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 18.97. Gef. N 19.20.

Aus der Mutterlauge konnte ein leichter lösliches Pikrolonat vom Schmp. 145° in geringerer Menge gewonnen werden, welches mit dem hochschmelzenden Salz isomer zu sein scheint.

$C_4H_{11}O_2N.C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 18.97. Gef. N 18.77.

Die Bildung dieses Salzes, dessen Menge etwa $^1/_3$ von der des schwerlöslichen Salzes beträgt, scheint uns auf eine nicht unbeträchtliche Verunreinigung unseres 1-Methylaminopropandiols durch das isomere 2-Methylaminopropandiol hinzuweisen.

1-Dimethylaminopropandiol-2.3 [1],
$(CH_3)_2N.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$.

Glycid reagirt mit Dimethylamin in concentrirter Lösung sehr heftig.

Es empfiehlt sich deshalb folgendes Verfahren: 37 g Glycid und 80 ccm 33-procentiger Dimethylaminlösung werden nach starker Abkühlung in einer Kältemischung vereinigt und auch nach dem Vermischen gut gekühlt. Die Reaction ist trotz der Abkühlung nach kurzer Zeit beendet. Durch fractionirte Destillation der Reactionsmasse gewinnt man leicht ca. 30 g reines Dimethylaminopropandiol vom Sdp. 220° bei 749 mm Druck. (F. g. i. D.)

$C_5H_{13}NO_2$. Ber. C 50.42, H 10.92, N 11.76.
Gef. » 50.00, » 11.0, » 11.5.

Die Base erwies sich identisch mit dem von Roth bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Monochlorhydrin gewonnenen Dimethylpropylglykolin (1-Dimethylaminopropandiol), das wir zum Vergleich dargestellt haben und das von 220—222° bei 755 mm Druck (F. g. i. D.) überging. Der Siedepunkt ist nach Roth 216—217° (wahrscheinlich uncorrigirt).

Die Identität beider Basen wurde durch die Ueberführung in das Jodmethylat und Pikrolonat, welche weiter unten beschrieben werden sollen, ausser Zweifel gestellt.

Das Dimethylaminopropandiol gleicht in seinen Eigenschaften den beiden vorherbeschriebenen Basen. Es ist ein farbloses, schwerflüssiges, hygroskopisches, stark basisches Oel, das sich in Aether und Chloroform beträchtlich leichter löst, als Amino- und Methylamino-Propandiol. An der Luft zieht die Base begierig Wasser und Kohlensäure an.

0.2825 g Base zeigten in feuchter, kohlensäurefreier Luft
nach 6 Stunden eine Gewichtszunahme von 24 pCt.
» 16 » » » » 58 »
» 62 » » » » 183 »

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Dimethylaminopropandiol unter heftiger Reaction zum *Jodmethylat*, das aus absolutem Alkohol in sehr charakteristischen, glänzenden, radial angeordneten Blättchen vom Schmp. 133—134° krystallisirt.

$C_6H_{16}O_2NJ$. Ber. J 48.66. Gef. J 49.05.

Ebenso charakteristisch ist das *Pikrolonat* der Base, das sich aus absolutem Alkohol in hellgelben, kugeligen Krystallaggregaten abscheidet und ohne Zersetzung bei 160° schmilzt.

Gegen Alkaloïdreagentien verhält sich das Dimethylaminopropandiol (auch das nach Roth dargestellte Vergleichspräparat) ganz

[1] Dimethylpropylglykolin Roth's, diese Berichte 15, 1173.

ähnlich den beiden oben beschriebenen Basen. Einen Unterschied fanden wir nur darin, dass sich der durch Kaliumcadmiumjodid erzeugte Niederschlag im Ueberschuss des Reagenses sehr leicht auflöst.

1-Aethylaminopropandiol-2.3, $C_2H_5.NH.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$.

Die Base wurde nach dem beim Methylaminopropandiol angewandten Verfahren dargestellt. Das erhaltene Product ging bei 25 *mm* Druck bei ca. 145° über. Es konnte auch unter kaum bemerkbarer Zersetzung bei gewöhnlichem Druck destillirt werden.

Sdp. 244—247° bei 750 mm Druck.

$C_5H_{13}O_2N$. Ber. N 11.76. Gef. N 12.12.

Die Base scheint nach ihrem Siedepunkt identisch zu sein mit dem von Chiari[1] beschriebenen Aethyl-γ-Amino-α-β-Propylenglykol (Sdp. 141—142° bei 18 mm Druck).

Das Pikrolonat scheidet sich nur aus absolut alkoholischer Lösung als hellgelbe, feine Krystallmasse ab.

Der Zersetzungspunkt liegt unscharf bei 237°.

1-Diäthylaminopropandiol-2.3[2],
$(C_2H_5)_2N.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$.

Die Base wurde durch Vermischen der berechneten Mengen von unverdünntem Diäthylamin (11 g) und feuchtem Glycid (10 g) dargestellt.

Die Reaction ging unter Kühlung mit laufendem Wasser langsam vor sich und war nach 24 Stunden beendet. Das Reactionsproduct ging bei 206—210° und 300 mm Druck und bei nochmaliger Destillation bei 233—235° und 748 mm Druck über.

Roth giebt für sein aus Diäthylamin und Monochlorhydrin dargestelltes Diäthylpropylglykolin den Sdp. 233—235° an. Die beiden Präparate sind demnach identisch.

Das *Pikrolonat* scheidet sich aus absolut alkoholischer Lösung nach dem Einengen in concentrisch angeordneten, glänzenden Nadeln von tief orangegelber Farbe aus. Das Salz schmilzt ohne Zersetzung bei 116—118°.

[1]) Die analytischen Angaben Chiari's enthalten einen kleinen Rechenfehler. Die Base $C_5H_{13}O_2N$ verlangt 50.42 pCt. C und 10.93 pCt. H, während Chiari 50.00 pCt. C und 11.77 pCt. H angiebt.

[2]) Diäthylpropylglykolin Roth's.

105. Otto Dimroth: Ueber die Einwirkung von Quecksilberoxydsalzen auf aromatische Verbindungen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. März.)

Vor Kurzem theilte ich mit[1]), dass Mercuriacetat auf aromatische Verbindungen derart einwirkt, dass Wasserstoff des Benzolkerns durch den einwerthigen Rest, $.Hg.O.COCH_3$, ersetzt wird. Diese Versuche habe ich nun etwas erweitert. Dabei zeigte sich, dass auch andere Salze des Quecksilbers mehr oder weniger vollständig in analogem Sinne reagiren, und zwar entspricht der Grad der Umsetzung annähernd der Spaltung, welche die betreffenden Salze durch Wasser erleiden, sodass eine gewisse Analogie vorhanden ist zwischen der hydrolytischen Spaltung der Quecksilberoxydsalze:

$$Ac.Hg.Ac + H.OH = Ac.Hg.OH + Ac.H,$$

und ihrer Reaction mit aromatischen Verbindungen:

$$Ac.Hg.Ac + H.C_6H_5 = Ac.Hg.C_6H_5 + Ac.H.$$

Glatt reagirt in den bis jetzt untersuchten Reactionen Mercuri-Acetat, -Sulfat und -Nitrat; also diejenigen Salze, welche durch Wasser so weitgehend zersetzt werden, dass sie ohne überschüssige Säure nicht in Lösung zu bringen sind. Quecksilberchlorid, welches durch Wasser in geringem Maasse hydrolysirt wird, da es sich darin zwar klar, jedoch mit saurer Reaction auflöst, reagirt dementsprechend nur sehr schlecht mit Benzol und seinen Derivaten. Ganz unfähig zu dieser Umsetzung ist das neutral in Wasser lösliche Quecksilbercyanid. Eine Mischung von Quecksilberchlorid und Natriumacetat reagirt bedeutend weitgehender, als Quecksilberchlorid allein, doch nicht quantitativ wie Mercuriacetatlösung.

Deshalb ist es Volhard, der zuerst und zwar beim Thiophen[2]), die Fähigkeit des Quecksilbers entdeckt hat, an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff direct ersetzen zu können, nicht möglich gewesen, das im Handelsbenzol enthaltene Thiophen mit Hülfe der Quecksilberverbindung vollständig abzuscheiden.

Er behandelte Thiophen mit Quecksilberchlorid und Natriumacetat und erhielt so zwei Quecksilbersubstitutionsproducte: $C_4H_3S.HgCl$ und $C_4H_2S(HgCl)_2$ und bemerkte, dass auch Quecksilberchlorid allein sich in geringem Maasse umsetze, dass aber auch bei Zusatz von Natriumacetat die Reaction nicht zu Ende verlaufe und es nicht möglich sei, Theeröle vollständig von ihrem Thiophengehalte zu befreien.

Dies gelingt sehr gut mit Quecksilberacetat-, Sulfat- oder Nitrat-Lösung.

---

[1]) Diese Berichte 31, 2154. [2]) Ann. d. Chem. 267, 172.

Thiophenquecksilberoxyacetat.

Ein kg Handelsbenzol wird mit einer Lösung von 40 g Quecksilberoxyd in 300 ccm Wasser und 40 ccm Eisessig unter Turbinenrührung am Rückflusskühler[1]) gekocht.

Es beginnt sogleich sich ein weisses, fein krystallinisches Pulver, abzuscheiden und nach etwa ½ Stunde ist die Thiophenreaction im Benzol verschwunden. Der Niederschlag (32 g, entsprechend 4.8 g Thiophen) besteht aus Thiophendiquecksilberoxyacetat,

$$C_4H_2S(Hg.O.COCH_3).Hg.OH.$$

0.4083 g Sbst.: 0.1981 g CO_2, 0.0121 g H_2O, 0.2916 g Hg[2]).
$C_6H_6SO_3Hg_2$. Ber. C 12.90, H 1.07, Hg 71.68.
Gef. » 13.22, » 1.14, » 71.41.

Es löst sich in keinem anderen Lösungsmittel als Eisessig, und krystallisirt daraus bei mehrtägigem Stehen in haarfeinen Nadeln, die wohl das neutrale Acetat darstellen, das aber sehr leicht Essigsäure zu verlieren scheint, sodass bei der Analyse Zahlen erhalten wurden, die zwischen dem Oxyacetat und dem Diacetat liegen.

Zersetzt sich bei etwa 270°, ohne zu schmelzen, giebt mit Schwefelsäure und Isatin bei schwachem Erwärmen intensive Indopheninreaction und wird durch Destillation mit mässig starker Salzsäure glatt in Thiophen und Quecksilberchlorid gespalten.

Wird das vom Thiophen befreite Benzol bis auf einen geringen Rest abdestillirt, so krystallisiren aus diesem sehr kleine Mengen — 0.2 g — hübsche Blättchen vom Schmp. 149—150°, Phenylquecksilberacetat, aus. Benzol wird also bei Wasserbadtemperatur von Quecksilberacetat nur sehr wenig angegriffen, was durch einen besonderen Versuch mit thiophenfreiem Benzol bestätigt wurde.

---

[1]) Als solchen kann man zweckmässig ein wasserdurchströmtes, enges Glasrohr benutzen, welches viermal in der Weise gebogen ist, dass es in den Kolbenhals eingehängt werden kann und zwischen den Windungen soviel Platz übrig lässt, um das Rührwerk einzuführen. Dieser einfache, von Farnsteiner, Chem.-Zeitg. 1892, 1030, beschriebene Kühler hält über Erwarten auch bei heftigem Kochen Dämpfe vollständig zurück.

[2]) Die Analysen der nachfolgend beschriebenen Substanzen wurden mit einer kleinen Modification nach dem von Frankland und Duppa, Ann. d. Chem. 130, 107, angegebenen Verfahren ausgeführt. Das Verbrennungsrohr war am vorderen Ende zu einem U-Rohr umgebogen, welches während der Verbrennung durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt wurde und das Quecksilber nebst einem Theil des Wassers aufnahm. Nach der Verbrennung und Abnahme der Absorptionsgefässe für Wasser und Kohlensäure wurde es abgesprengt, zuerst für sich gewogen, dann durch Gewichtsverlust im Exsiccator das Wasser und schliesslich durch Erhitzen im Luftstrom das Quecksilber bestimmt. U-Rohr und Verbrennungsrohr können wieder zusammengeschmolzen und wiederholt benutzt werden.

Bei einem Parallelversuch, welcher mit der entsprechenden Menge Quecksilberchloridlösung und zwei Mol.-Gew. Natriumacetat angestellt wurde, waren nach 12 Stunden Kochens erst etwa 6 g Thiophenquecksilberchlorid abgeschieden, und das Benzol gab demgemäss noch sehr intensive Thiophenreaction.

Wird thiophenhaltiges Benzol mit Mercurisulfat- oder nitrat-Lösung, die möglichst wenig überschüssige Säure enthält, gekocht, so ist die Erscheinung dieselbe wie mit Quecksilberacetat, nur sind die ausfallenden Thiophenquecksilbersalze, — die ich nicht näher untersucht habe —, etwas gelblich gefärbt und die Zeitdauer, bis alles Thiophen gefällt ist, ist eine etwas grössere. Denigès[1]) hat die Reaction von Quecksilbersulfat mit Thiophen bereits beobachtet und zur quantitativen Bestimmung des Thiophens im Benzol vorgeschlagen. Er erhielt, je nachdem er in wässriger oder Aceton-Lösung operirte, zwei verschiedene Verbindungen, denen er die Formeln $(HgSO_4 HgO)_2 C_4H_4S + H_2O$, respective $HgSO_4(HgO)_2 C_4H_4S$ zuschrieb, und die er als additionelle Verbindungen von Thiophen mit basischem Quecksilbersulfat auffasste.

Sie dürften wohl Quecksilbersubstitutionsproducte sein.

Benzol und Quecksilbersalze.

Neben Phenylquecksilberacetat[2]), $C_6H_5.Hg.O.COCH_3$, bildet sich bei etwa 7-stündigem Erhitzen von thiophenfreiem Benzol mit Quecksilberacetat auf 110—120° noch eine zweite, quecksilberreichere Verbindung, die durch ihre Unlöslichkeit in Benzol leicht von ersterem zu trennen und als Phenylendiquecksilberdiacetat, $C_6H_4(Hg.O.COCH_3)_2$, zu betrachten ist. Wegen mangelnder Krystallisationsfähigkeit wurde der Körper nicht ganz rein erhalten und ausserdem auch nicht sichergestellt, ob nicht ein Gemenge von Isomeren vorliegt. Zur Analyse gelangte eine Substanz, die aus heissem Eisessig sich beim Erkalten pulverförmig abgeschieden hatte und bei 230° unscharf schmolz.

0.2497 g Sbst.: 0.1723 g CO_2, 0.0364 g H_2O, 0.1689 g Hg.

$C_{10}H_{10}O_4Hg_2$. Ber. C 20.20, H 1.68, Hg 67.34.
Gef. » 18.83, » 1.60. » 67.64.

Auch bei Einwirkung von Quecksilber-Sulfat und Nitrat auf Benzol resultirt ein Gemenge aromatischer Quecksilberverbindungen, die jedoch nicht weiter untersucht wurden. Es wurde nur festgestellt, dass beim Erhitzen wässriger Lösungen dieser Salze mit überschüs-

[1]) Compt. rend. 120, 628, 781; Bull. soc. chim. 15, 1064.

[2]) Diese Bezeichnungsweise, welche der üblichen Nomenclatur der organischen Arsen-, Wismuth-, Antimon-Verbindungen etc. entspricht, erscheint zweckmässiger, als der jetzt gebräuchliche Name Quecksilberphenylacetat.

sigem Benzol auf 110—115° kein unverändertes Mercurisalz mehr vorhanden ist, während bei Parallelversuchen mit Quecksilberchlorid-lösung und mit Quecksilberchlorid und Natriumacetat ersteres nur in minimalen Spuren, letzteres in sehr geringem Grade reagirt hatte.

Quecksilberacetat und Toluol.

1 Theil Quecksilberacetat und 5 Theile Toluol wirken beim Kochen am Rückflusskühler rasch auf einander ein. Bis auf geringe Mengen geht Alles in Lösung; man lässt nun erkalten, wobei sich wenig einer schwer löslichen Verbindung abscheidet, versetzt das Filtrat mit Kochsalzlösung und treibt das überschüssige Toluol mit Wasserdampf ab. Als Rückstand bleibt eine etwas weiche Masse, die beim Erkalten fest wird. Durch fractionirte Krystallisation aus Benzol lässt sie sich — nicht ganz leicht — in zwei Verbindungen trennen. Die schwerer lösliche wird durch wiederholte Krystallisation aus Chloroform oder Aceton in hübschen Blättchen vom Schmelzpunkt 230—231° erhalten und ist das schon bekannte *p*-Tolylquecksilberchlorid, für welches Otto[1]) den Schmelzpunkt 232—233° gefunden hat.

0.2925 g Sbst.: 0.2727 g CO_2, 0.0510 g H_2O, 0.1795 g Hg.
C_7H_7HgCl. Ber. C 25.72, H 2.14, Hg 61.24.
Gef. » 25.43, » 1.95, » 61.36.

Die Identität wurde durch Ueberführung in *p*-Bromtoluol vom Schmelzpunkt 28.5° sichergestelt.

In den Benzolmutterlaugen ist *o*-Tolylquecksilberchlorid enthalten, das jedoch nicht vollständig von seinem Isomeren befreit werden konnte. Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt langsam von 110° auf 140—142°, während Michaelis und Genzken[2]) 145—146° angeben.

0.2606 g Sbst.: 0.2438 g CO_2, 0.0347 g H_2O, 0.1596 g Hg.
C_7H_7HgCl. Ber. C 25.72, H 2.14, Hg 61.24.
Gef. » 25.51, » 2.07, » 61.24.

Das durch Einwirkung von Brom erhaltene Bromtoluol lieferte durch Oxydation mit Permanganat neben *o*-Brombenzoësäure vom Schmelzpunkt 150° noch Spuren von *p*-Brombenzoësäure.

Phenol und Quecksilbersalze.

Zur Charakterisirung der in der vorläufigen Mittheilung beschriebenen Oxyphenylquecksilbersalze und ihrer Bildungsweise möchte ich noch Folgendes hinzufügen: Wird Quecksilber-Nitrat-, Sulfat- oder Acetat-Lösung mit einer Auflösung von Phenol in Wasser versetzt, so fällt nach kurzem Stehen in der Kälte, oder auch nach Erwärmen, Natronlauge kein Quecksilberoxyd aus, sondern es entsteht

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1, 185. [2]) Ann. d. Chem. 242, 180.

eine klare Lösung. Die Fällbarkeit von Quecksilberchloridlösung durch Natronlauge wird jedoch durch Zusatz von Phenol nicht aufgehoben; kocht man aber dann den entstehenden Niederschlag von Quecksilberoxyd mit der Phenolnatriumlösung, so tritt auch hier klare Lösung ein.

Diese Reaction beruht auf der Bildung von Oxyphenylquecksilbersalzen und zwar entsteht dabei stets gleichzeitig *o*- und *p*-Oxyphenylquecksilbersalz und Diquecksilberverbindung.

Zu Vergleichszwecken wurden je 1 Mol.-Gew. Mercuri-Sulfat, -Nitrat und -Acetat mit der zur klaren Lösung eben erforderlichen Menge freier Säure, andererseits 1 Mol.-Gew. Quecksilberchlorid und eine Mischung von 1 Mol.-Gew. Quecksilberchlorid mit 2 Mol.-Gew. Natriumacetat mit einem Ueberschuss von Phenol — 2 Mol.-Gew. —, in der 20-fachen Menge Wasser gelöst, in der Kälte stehen gelassen. Dann sind die ersterwähnten Salze nach kurzer Zeit, $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde, verbraucht, d. h. durch Natronlauge nicht mehr fällbar; aus der sauren Lösung beginnen allmählich die durchwegs nicht leicht löslichen Oxyphenylquecksilbersalze auszukrystallisiren, und mit Kochsalzlösung entsteht ein dicker Niederschlag der Chloride. Von der Quecksilberchloridlösung dagegen hatten sich nach 4-tägigem Stehen erst etwa 2 pCt. umgesetzt[1]), von der Quecksilberchlorid-Natriumacetatlösung fast 40 pCt. Kochen beschleunigt die Reaction, macht sie jedoch nicht vollständig.

Von den Oxyphenylquecksilbersalzen wurden nur die Chloride näher untersucht, welche durch Eingiessen der alkalischen Phenolquecksilberlösung in ein Gemisch von Kochsalzlösung und Essigsäure erhalten werden können.

Zur Trennung lässt man das pulverförmige Gemenge mit der etwa 10-fachen Menge Alkohol in der Kälte stehen, wodurch sämmtliches *o*-Oxyphenylquecksilberchlorid und sehr wenig *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid in Lösung geht, fällt diese nach dem Abdestilliren des grössten Teiles des Alkohols mit Wasser und wiederholt die Operation, um die Trennung vollständig zu machen. Das so erhaltene *o*-Oxyphenylquecksilberchlorid, $C_6H_4<^{OH\ (1)}_{HgCl\ (2)}$, schmilzt, wie schon angegeben, bei 152.5°.

Weniger leicht gelingt die Trennung von *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid und Oxyphenylendiquecksilberdichlorid. Man kommt am besten

[1]) Der dabei entstehende Niederschlag ist nicht, wie Grützner, Arch. der Pharm. 236, 622, Centralbl. 1899, I, 203, kürzlich mittheilte, reines *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid, das nach ihm bei 210° schmilzt, sondern ein Gemisch von *o*- und *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid und — sehr wenig — Oxyphenylendiquecksilberdichlorid.

zum Ziel durch Behandeln mit Alkohol im Extractionsapparat, und krystallisirt das ausgezogene *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH & (1) \\ HgCl & (4) \end{matrix},$$

wiederholt aus Aceton, aus dem es in glänzenden Blättchen herauskommt. Den Schmelzpunkt des so gereinigten Präparates fand ich bei 224—225°, also etwas höher, als früher angegeben.

Der Extractionsrückstand ist Oxyphenylendiquecksilberdichlorid, $HO.C_6H_3(HgCl)_2$, das auch aus dem früher beschriebenen Acetat durch Umsetzen mit Kochsalzlösung erhalten werden kann. Ein weisses, in allen Lösungsmitteln nahezu unlösliches Pulver, das sich bei etwa 258° zersetzt, ohne zu schmelzen.

0.2088 g Sbst: 0.0949 g CO_2, 0.0149 g H_2O.
0.1285 g Sbst.: 0.0911 g Hg.
$C_6H_4OHg_2Cl_2$. Ber. C 12.78, H 0.73, Hg 71.05.
Gef. » 12.40, » 0.76, » 70.89.

Nach der Schotten-Baumann'schen Methode lassen sich die Oxyphenylquecksilberchloride leicht benzoyliren.

Benzoyl-*o*-Oxyphenylquecksilberchlorid,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} O.COC_6H_5 & (1) \\ HgCl & (2) \end{matrix},$$

krystallisirt aus viel Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 204°.

0.1926 g Sbst.: 0.2518 g CO_2, 0.0351 g H_2O, 0.0900 g Hg.
$C_{13}H_9O_2HgCl$. Ber. C 36.07, H 2.08, Hg 46.22.
Gef. » 35.56, » 2.02, » 46.72.

Benzoyl-*p*-Oxyphenylquecksilberchlorid,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} O.COC_6H_5 & (1) \\ HgCl & (4) \end{matrix},$$

wird durch Krystallisation aus Benzoësäureester in hübschen silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 275—276° erhalten.

0.2587 g Sbst.: 0.3405 g CO_2, 0.0478 g H_2O, 0.1196 g Hg.
Gef. C 35.95, H 2.04, Hg 46.22.

Benzoyl-Oxyphenylendiquecksilberdichlorid,

$$C_6H_5CO_2.C_6H_3(HgCl)_2,$$

ist ein weisses, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

0.2175 g Sbst.: 0.1833 g CO_2, 0.0247 g H_2O.
$C_{13}H_8O_2Hg_2Cl_2$. Ber. C 23.39, H 1.19.
Gef. » 22.99, » 1.24.

Wie schon mitgetheilt, lässt sich die Existenz von Hydroxyl in den neuen Quecksilberderivaten des Phenols auch durch Methylirung beweisen. Die Identificirung der so erhaltenen Anisylquecksilberjodide mit schon bekannten Verbindungen ergab den Constitutionsbeweis für diese Körper.

Bei der Aethylirung des *o*-Oxyphenylquecksilberchlorids in alkalisch-alkoholischer Lösung entsteht neben *o*-Phenetylquecksilberjodid,

dem normalen Reactionsproduct, in beträchtlicher Menge *o*-Quecksilberdiphenetyl. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom constanten Schmp. 83°.

0.1864 g Sbst.: 0.2913 g CO_2, 0.0677 g H_2O, 0.0846 g Hg.
$C_{16}H_{18}O_2Hg$. Ber. C 43.43, H 4.07, Hg 45.24.
Gef. » 45.59, » 4.02, » 45.38.

Michaelis[1]) giebt für das von ihm aus *o*-Bromphenetol mit Natriumamalgam erhaltene *o*-Quecksilberdiphenetyl den Schmp. 224° an, was wohl auf einem Schreib- oder Druck-Fehler beruht, denn er würde nicht in die Reihe der übrigen Quecksilberphenoläther hereinpassen: *p*-Quecksilberdiphenetyl schmilzt bei 135°, *o*- und *p*-Quecksilberdianisyl schmelzen bei 108° bezw. 202°. Dass der bei 83° schmelzende Körper thatsächlich *o*-Quecksilberdiphenetyl ist, wurde noch dadurch festgestellt, dass er sich durch Kochen mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung in *o*-Phenetylquecksilberchlorid vom Schmp. 132°, mit Eisessig in *o*-Phenetylquecksilberacetat, Schmp. 150°, überführen lässt und durch Salzsäure in Phenetol und Quecksilberchlorid gespalten wird.

Aus der Mutterlauge des *o*-Quecksilberdiphenetyls fällt mit Wasser *o*-Phenetylquecksilberjodid aus, das durch Krystallisation aus Benzol leicht rein vom Schmp. 111.5° erhalten wird.

o-Phenylenquecksilberoxyd.

Durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung von *o*-Oxyphenylquecksilberchlorid fällt ein weisses, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer lösliches, in Phenol lösliches Pulver von der Zusammensetzung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}O\\ \cdot\\ Hg\end{smallmatrix}$ aus, das als salzartiges Anhydrid des *o*-Oxyphenylquecksilberhydroxyds, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}OH & (1)\\ Hg.OH & (2)\end{smallmatrix}$, zu betrachten und etwa dem von Griess[2]) beschriebenen *o*-Trimethylphenolammonium, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}O\\ \cdot\\ N(CH_3)_3\end{smallmatrix}$, an die Seite zu stellen ist.

0.2466 g Sbst.: 0.2216 g CO_2, 0.0319 g H_2O, 0.1679 g Hg.
C_6H_4HgO. Ber. C 24.65, H 1.40, Hg 68.49.
Gef. » 24.49, » 1.42, » 68.08.

Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman in Phenollösung.

In 18.1 g Phenol gelöst	0.1637	0.3651	0.5621 g Sbst.
Gefrierpunktserniedrigung	0.23°	0.53°	0.85°
Mol.-Gew. ber. 288. Gef.	297	268	277

Auch aus *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid und aus der Diquecksilberverbindung des Phenols entstehen durch Fällen der alkalischen

[1]) Diese Berichte 27, 261. [2]) Diese Berichte 13, 246, 648.

Lösung mit Kohlensäure ähnliche Körper, doch wurden dieselben noch nicht vollständig halogenfrei erhalten.

Ueber das Verhalten der Quecksilberoxydsalze zu anderen aromatischen Verbindungen möchte ich einstweilen erwähnen, dass von den mehrwerthigen Phenolen Brenzcatechin und Hydrochinon oxydirt werden, Resorcin und Phloroglucin aber Quecksilbersubstitutionsproducte geben. In letzterem Sinne reagiren unter anderem Phenoläther, Benzoësäure, Salicylsäure, Naphtalin und die Naphtole, Phenanthren und Anthracen. Dass sich Aminobenzole ähnlich verhalten, haben Pesci und seine Schüler [1]) dargethan.

---

106. Albert Hesse und Friedrich Müller: Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. II.

(Eingegangen am 16. März.)

In unserer ersten Mittheilung[2]) haben wir die Behauptung Verley's[3]), dass das riechende Princip des ätherischen Jasminblüthenöls Phenylglykolmethylenacetal sei, als falsch bewiesen. Nachweisbare Mengen dieses Körpers sind im Jasminblüthenöl nicht enthalten. Wir haben dagegen dargelegt, dass das ätherische Jasminblüthenöl wie die meisten anderen ätherischen Oele aus einer Reihe von Verbindungen zusammengesetzt ist, welche untereinander bezüglich ihrer Constitution in keinem erkennbaren Zusammenhang stehen. Aus unseren Versuchen ergab es sich schon, dass zur Isolirung und sicheren Charakterisirung auch nur der Hauptbestandtheile des ätherischen Jasminblüthenöles kleinere Mengen desselben nicht hinreichen, geschweige denn zur Ermittelung der geringen Mengen der wesentlichen, riechenden Principien genügen.

Die Aufklärung der complicirten Zusammensetzung solcher ätherischer Oele bietet insbesondere zwei Schwierigkeiten. Einerseits sind gewisse, für die Erzeugung des specifischen Geruchs des Oeles manchmal äusserst wichtige Bestandtheile in so geringen Mengen in den Oelen enthalten, dass sie sich der Auffindung entziehen, oder doch nur bei Anwendung sehr grosser Mengen des oft kostbaren Materials entdeckt werden können. Ein Beispiel dafür bietet unter Anderm auch das Rosenöl[4]).

---

[1]) In einer Reihe von Arbeiten, die in Gazz. chim. 28, 436 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 213 zusammengefasst sind. Vergl. auch Chemiker-Ztg. 1899, 58.

[2]) Diese Berichte 32, 565. [3]) Compt. rend. 124, 783.

[4]) Tiemann, diese Berichte 29, 924.

Andererseits ist auch bei Kenntniss sämmtlicher Bestandtheile des betreffenden Oeles die quantitative Bestimmung derselben schwierig und häufig nicht ausführbar. Die Kenntniss der quantitativen Verhältnisse ist nun offenbar eine unerlässliche Vorbedingung, wenn man aus den analytisch ermittelten Bestandtheilen das Naturproduct componiren will. Denn naturgemäss wird durch eine Composition der Bestandtheile eines ätherischen Oeles in einem anderen Verhältniss, als das Naturproduct aufweist, ein vom natürlichen Geruch desselben abweichendes Parfüm erzielt. Die Untersuchung eines ätherischen Oeles, zwecks synthetischer Darstellung desselben, erfordert daher nicht nur eine sorgfältige Beachtung auch kleinerer Bestandtheile desselben, sondern muss auch möglichst eine quantitative Ermittelung sämmtlicher Bestandtheile anstreben.

Bei unseren Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des ätherischen Jasminblüthenöls haben wir uns daher bemüht, nicht nur die in geringer Menge vorkommenden, wesentlichen Principien, sondern auch die übrigen, in grösserer Menge vorhandenen Bestandtheile, soweit es möglich ist, quantitativ zu bestimmen.

Im Folgenden beschreiben wir unsere Versuche zur Bestimmung der im Jasminblüthenöl vorkommenden alkoholischen und esterartigen Bestandtheile.

Zur Gewinnung der Alkohole und Ester wurden 800 g Jasminblüthenöl, welches ein spec. Gewicht von 1.013 bei 15°, eine optische Drehung von + 3° 50′ und einen Estergehalt von 70.3 pCt. (ber. auf Benzylacetat) zeigte, zunächst im Vacuum bei 3—4 mm Druck 4-mal fractionirt und dann die erhaltenen einzelnen Vacuumfractionen 1-mal unter Anwendung eines Dephlegmators bei gewöhnlichem Druck durchfractionirt. Als bei letzterer Destillation ein Siedepunkt von ca. 225° erreicht war, wurde der Rückstand im Vacuum weiter destillirt. Bei diesen Operationen wurden die folgenden Fractionen mit den angegebenen Eigenschaften erhalten:

(Siehe Tabelle I.)

Alle beim Fractioniren des ätherischen Jasminblüthenöles gewonnenen Fractionen enthalten also reichliche Mengen Ester. Die letzten Fractionen zeigen so hohe Verseifungszahlen, dass sie fast nur aus Estern bestehen können.

Jedesmal die Hälfte der obigen Fractionen wurde daher mit alkoholischem Kali verseift, die Verseifungslauge in Wasser gegossen und die alkalische Lösung einen Tag lang im Hagemann'schen Extractionsapparat mit Aether extrahirt. Die ätherischen Lösungen der neutralen Verseifungsproducte von Fraction 1 + 2, von 3 + 4, von 5 + 6 + 7 und von 8—11 wurden vereinigt, der Aether nach sorgfältigem Trocknen der ätherischen Lösungen mit entwässertem

Tabelle I.

No.	Gewicht g	Siedepunkt	Spec. Gew.	Optische Drehung im 100 mm-Rohr	Estergehalt berechnet auf Benzylacetat Mol.-Gew. 150
1	17.2	bis 203°	0.931	+ 8° 15′	37.13 pCt.
2	45.4	203—205	0.929	+ 9° 50′	37.13 »
3	61.6	205—207	0.938	+ 8° 47′	51.38 »
4	79.1	207—209	0.963	+ 6° 47′	55.25 »
5	54.1	209—211	0.981	+ 5° 54′	63.75 »
6	88.3	211—212.5	0.999	+ 4° 25′	72.76 »
7	136.5	212.5—214	1.032	+ 1° 50′	86.76 »
8	88.3	214—216	1.045	+ 0° 40′	98.38 »
[1]) 9	98.3	216—219	1.051	± 0°	94.13 »
10	84.1	219—225	1.047	± 0°	91.71 »
11	19.1	80—90° bei 3-4 mm Druck	1.033	± 0°	81.38 »
12	76	Rückstand siedet über 90° im Vacuum bei 3—4 mm			
Sa.	800				

Natriumsulfat und Aetzkalk abdestillirt und aus dem Rückstande in einem Ladenburg'schen Kolben mit 3 Kugeln der Alkohol vollkommen entfernt. Die so als Rückstand verbleibenden neutralen Verseifungsproducte wurden gewogen, das spec. Gewicht derselben bestimmt und dann fractionirt. Die Resultate dieser Verseifungen und Destillationen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle II.

Angewandt die Hälfte der Fraction	Erhaltene neutrale Verseifungsproducte des ätherischen Jasminblüthenöles							
	Gewicht	Spec. Gewicht	Siedepunkt bei 760 mm					
			197 bis 200°	200 bis 202°	202 bis 204°	204 bis 206°	206 bis 208°	Ueber 208°
	g		g	g	g	g	g	g
1 + 2	21.5	0.923	13.8	4.1	0.9	1.0	0.2	1.5
3 + 4	53.3	0.943	24.4	22.4	3.8	1.3	0.8	0.6
5 + 6 + 7	101.0	1.004	3.0	12.0	58.7	21.7	2.0	3.6
8 — 11	80.0	—	—	—	—	64.1	9.7	6.2
Summa	255.8	—	41.2	38.5	63.4	88.1	12.7	11.9
	Spec. Gew. bei 15°:		0.925	0.949	0.989	1.025	1.034	

[1]) Diese Fraction hatte zu dem früher (diese Berichte 32: 571) beschriebenen Versuch gedient.

Die bei der Destillation der neutralen Verseifungsproducte der einzelnen Fractionen gewonnenen Antheile vom gleichen Siedepunkt wurden vereinigt und ergaben zusammen die in der Tabelle angegebenen Summen, welche das ebendort zugefügte spec. Gew. zeigten. Die vereinigten gleichsiedenden Fractionen wurden systematisch unter Anwendung eines Dephlegmators sehr langsam 6 Mal durchfractionirt. Die dann erhaltenen Fractionen zeigten folgende Eigenschaften:

Tabelle III.

Fraction	Siedepunkt bei 760 mm	Gewicht g	Specif. Gewicht bei 15°	Optische Drehung (100 mm-Rohr)	pCt.-Gehalt an Benzylalkohol im Durchschnitt (s. unten)
1a	196—197°	10.5	0.916	+ 10°	45 pCt.
2a	197—197.5°	34.9	0.922	+ 10° 30'	
3a	197.5—198°	12.9	0.932	+ 9° 40'	
4a	198—199°	16.3	0.943	+ 8° 45'	
5a	199 - 200°	16.0	0.960	+ 7° 50'	75 pCt.
6a	200—202°	17.9	0.983	+ 5° 45'	
7a	202—203°	9.0	1.007	+ 3° 18'	
8a	203—204°	16.0	1.025	+ 2°	
9a	204—205°	66.3	1.041	+ 0° 40'	97 pCt.
10a	205—206°	39.1	1.047	+ 0° 20'	
11a	206—210°	9.8	1.038	+ 0	
12a	210—230°	3.3	—	—	
Kolbenrückstand		1.0	—	—	
Fractionirungsverlust		2.8	—	—	

Die in der Tabelle III angegebenen Resultate zeigen, dass bei der Destillation der verseiften Fractionen des Jasminblüthenöls Antheile von Siedepunkt und Eigenschaften der Terpene nicht gewonnen wurden. Die Gegenwart grösserer Mengen von Terpenen in dem ätherischen Jasminblüthenöle ist daher ausgeschlossen.

Die ersten vier Fractionen zeigten ausgesprochenen Geruch nach Linalool. Die mit Essigsäureanhydrid acetylirten Fractionen zeigten den Geruch von Benzylacetat und Linalylacetat. Obwohl die betreffenden Fractionen auch ziemlich constant den Siedepunkt des Linalools 197—199° zeigen, geht doch aus ihren specifischen Gewichten hervor, dass es nicht gelungen war, eine Fraction von den Eigenschaften des Linalools — specif. Gew. 0.867—0.875 — zu gewinnen. In Anbetracht des naheliegenden Siedepunktes des Benzylalkohols (206°), welcher den Hauptbestandtheil der Fractionen bildet, ist dieses Resultat auch begreiflich.

Da eine weitere mechanische Abtrennung des Linalools aussichtslos erschien und eine Isolirung und ein directer Nachweis des Lina-

lools in den Fractionen nach den bisherigen Erfahrungen über Linalool nicht möglich ist, so blieb uns nichts anderes übrig, als den Versuch zu machen, die durch die Eigenschaften der 4 ersten Fractionen wahrscheinlich gemachte Gegenwart des Linalools in denselben indirect nachzuweisen und es indirect zu bestimmen. Da die Fractionen rechtsdrehend sind, also wahrscheinlich Rechts-Linalool vorhanden ist, so wurde versucht, dieses durch Umwandlung in Links-Terpineol nach der von K. Stephan[1]) angegebenen Methode nachzuweisen. 25 g der Fraction 2a (Sdp. 197—197.5°) wurden mit 25 g concentrirter Ameisensäure allmählich versetzt. Infolge der Gegenwart des Benzylalkohols, welcher von kalter Ameisensäure nur sehr langsam esterificirt wird, verlief die Einwirkung der Ameisensäure sehr viel weniger heftig, als bei Anwendung von reinem Linalool. Die Temperatur des Gemisches stieg nur langsam von 19° auf 25°, sodass eine Kühlung nicht nothwendig war. Nach dreistündigem Stehen wurde die Lösung in Wasser gegossen, das abgehobene Oel mit einer wässrigen Lösung von Bicarbonat bis zur alkalischen Reaction und dann mit Wasser geschüttelt und getrocknet. Das neutrale Reactionsproduct (25 g) zeigte ein specif. Gew. von 0.975 bei 15°, eine optische Drehung von 0° 50′ und die Verseifungszahl 242.2. Das gesammte Oel wurde mit einem Ueberschuss an alkoholischem Kali verseift und die alkalische Lösung mit Wasser gefällt. Der Benzylalkohol bleibt hierbei wegen seiner leichten Löslichkeit grösstentheils in dem alkoholhaltigen Wasser gelöst. Das abgehobene Oel (ca. 16 g) wurde nach dem Trocknen bei gewöhnlichem Druck destillirt und in folgende Fractionen zerlegt:

		Gewicht	Spec. Gew. bei 15°	Drehung (100 mm)	
1.	bis 211°	1.6 g	(wesentlich Alkohol u. Wasser)		
2.	211—217°	3.0 »	0.918	— 0°40′	(mit 50 mm-Rohr bestimmt)
3.	217—225°	4.2 »	0.920	— 2°20′	(» 50 » »)
4.	225—310°	2.9 »	0 912	— 3°50′	(» 50 » »)
	Rückstand	4 3 »	—	+ 1.30′	(» 20 » »)

Bei der Reaction waren anscheinend grosse Mengen des Materials polymerisirt, denn der grössere Theil des destillirten Productes sott sehr hoch und es verblieb ein dickflüssiger Rückstand. Ob die Bildung der linksdrehenden, etwas nach Terpineol riechenden Fractionen als Beweis für die Gegenwart von Rechts-Linalool anzusehen ist, muss in Anbetracht der geringen Mengen und des wenig glatten Resultates dahin gestellt bleiben. Jedenfalls spricht der Versuch nicht dagegen.

38 g der ersten 4 Fractionen wurden mit 20 g Chromsäure, 38 g concentrirter Schwefelsäure und 800 g Wasser geschüttelt[2]) und dann

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 58, 119.

[2]) Vergl. Tiemann, diese Berichte 31, 3311.

auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Destillation mit Wasserdampf wurden 20 g eines gelben Oeles erhalten, welches bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck folgende Fractionen ergab:

		Gewicht	Specif. Gew.	Drehung
1.	179—185°	7.8 g	0.945	+ 1° 35'
2.	185—195°	6.4 »	0.950	+ 1° 30'
3.	195—210°	6.1 »	0.948	+ 1° 40'
4.	210—230°	2.3 »	—	—
	Rückstand	3.4 »		
		26.0 »		

Die Fraction 4 zeigte deutlichen Citralgeruch, die ersten Fractionen enthielten viel Benzaldehyd. In Anbetracht des grossen Gehaltes der zur Oxydation verwandten Fractionen an Benzylalkohol und der geringen Ausbeute an Citral bei der Oxdation von Linalool[1]) ist es erklärlich, dass ein glattes Resultat auch hier nicht erreicht werden konnte: ein Beweis, wie schwierig der positive Nachweis des Linalools ist, dessen Gegenwart unzweifelhaft durch den Geruch der Fractionen (vergl. auch Verley, l. c.) sowie der Acetylderivate derselben bewiesen wird.

Ausser Linalool liessen sich in den neutralen Verseifungsproducten nur noch reichliche Mengen Benzylalkohol in der früher[2]) beschriebenen Weise leicht nachweisen. Wie aus den Eigenschaften der obigen Fractionen und einer eingehenden Untersuchung derselben hervorging, sind andere alkoholische Bestandtheile (Geraniol, Terpineol) in nachweisbarer Menge in den obigen Fractionen nicht vorhanden.

Von grossem Interesse wäre eine directe quantitative Bestimmung der beiden Alkohole. Da aber, wie oben dargelegt, dieselbe beim Linalool nicht möglich ist, so mussten wir uns mit einer Bestimmung des Benzylalkohols in den Fractionen begnügen. Wie wir weiter unten darlegen werden, ergiebt sich die quantitative Bestimmung des Benzylalkohols neben Linalool aus dem verschiedenen Verhalten der beiden Alkohole gegen kalte, verdünnte Permanganatlösung. Zur Vereinfachung wurde die Bestimmung mit je vier Fractionen zusammen ausgeführt. Bei der Oxydation von je 10 pCt. der Fractionen 1a bis 12a wurden folgende Resultate erhalten:

Fractionen	Angewandte Mengen der 4 Fractionen	Verbrauch an $KMnO_4$		Erhaltene Mengen Benzoësäure
		absolut	pro g Subst.	
1a bis 4a	1.0 + 3.5 + 1.3 + 1.6 g	17 g	2.3 g	3.4 g
5a bis 8a	1.6 + 1.8 + 0.9 + 1.6 »	18.45 »	2.28 »	4.9 »
9a bis 12a	6.6 + 3.9 + 1.0 + 0.3 »	19.0 »	1.61 »	13.0 »

[1]) Tiemann, loc. cit.

[2]) Diese Berichte 32, 573.

Aus diesen Daten berechnet sich der in Tabelle III angegebene Durchschnittsgehalt der Fractionen an Benzylalkohol. Betrachtet man den Rest der Fractionen als im Wesentlichen aus Linalool bestehend, so ergiebt sich, dass die neutralen Verseifungsproducte der Jasminblüthenölfractionen aus ca. 80 pCt. Benzylalkohol und ca. 20 pCt. Linalool und anderen, durch Permanganat leicht zerstörbaren Substanzen bestanden.

Die Untersuchung der beim Verseifen gewonnenen

sauren Bestandtheile des Jasminblüthenöles,

wurde in der Weise unternommen, dass die durch Extraction mit Aether gereinigten alkalischen Laugen eingedampft, die trocknen Salze in Wasser gelöst, Kohlensäure eingeleitet und die mit Kohlensäure gesättigte Lösung mit Aether extrahirt wurde. Durch Abdestillation des Aethers wurden Phenole erhalten, über deren eingehendere Untersuchung wir später berichten werden.

Dass in der von den Phenolen befreiten Lösung dem Gehalt des Jasminblüthenöls an Estern entsprechende Mengen Kaliumacetat enthalten sind, haben wir bereits früher[1]) nachgewiesen. Ob neben Essigsäure noch andere Säuren nachweisbar sind, wird die eingehende Untersuchung der vorhandenen grösseren Mengen der Salze zeigen.

Aus den vorstehenden Versuchen lässt sich direct nur schliessen, dass im Jasminblüthenöl reichliche Mengen Benzylacetat enthalten sein müssen. Ob aber ausserdem noch Linalylacetat darin vorkommt, oder ob das in den verseiften Fractionen enthaltene Linalool vorher bereits im freien Zustande vorhanden gewesen ist, oder ob Linalylacetat, Linalool und ferner auch freier Benzylalkohol neben dem Benzylacetat im Jasminblüthenöl enthalten sind, besagen diese Versuche nicht.

Die Aufklärung dieser Fragen ist aber für die Erkenntniss der Zusammensetzung des Jasminblüthenöls von grösster Wichtigkeit. Da bis jetzt nur Linalool und Benzylalkohol, andererseits Essigsäure in obigen Fractionen nachgewiesen wurden, so handelte es sich zur Lösung dieser Frage darum, eine Methode zur quantitativen Bestimmung von

Linalool, Benzylalkohol, Linalylacetat und Benzylacetat

nebeneinander auszuarbeiten.

Die Ausführung dieser Bestimmung wird durch das verschiedene Verhalten obiger vier Körper gegen kalte, verdünnte Permanganatlösung ermöglicht:

Verhalten des Benzylalkohols gegen Permanganat.

Der zur Oxydation benutzte Benzylalkohol wurde durch Bestimmung seines spec. Gewichtes und durch Veresterung auf seine Rein-

[1]) Diese Berichte 32, 573.

heit untersucht. Da das spec. Gew. bei 15°: 1.0475 betrug und eine mit Essigsäureanhydrid acetylirte Probe 98.8 pCt. Benzylacetat enthielt, wie durch eine quantitative Verseifung festgestellt wurde, und da ferner das Präparat den richtigen Siedepunkt von 206° besass, so wurde es für die folgenden Untersuchungen als genügend rein betrachtet.

Um festzustellen, ob sich Benzylalkohol quantitativ in Benzoësäure überführen und so quantitativ bestimmen lässt, wurden 6.5 g Benzylalkohol in etwa 100 ccm Wasser suspendirt, die 2 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat (12.7 g) in 3-procentiger Lösung langsam eingetragen und geschüttelt. Die Oxydation war nach einiger Zeit beendigt, die Oxydationsflüssigkeit wurde filtrirt, der Braunstein gut gewaschen und die alkalischen Lösungen stark eingeengt. Durch Ansäuern und filtriren wurden 6.9 g Benzoësäure vom Schmp. 121.5° erhalten, während die Theorie 7.3 g verlangt. Da die erhaltene Menge Benzoësäure 94.5 pCt. der Theorie entspricht, so ist die eben beschriebene Methode zu einer ziemlich genauen Bestimmung von Benzylalkohol brauchbar.

Verhalten des Linalools gegen Permanganat.

Das für die Oxydation benutzte Linalool war durch Fractioniren aus einer grösseren Menge verseiften Linaloëöles sorgfältig herausgearbeitet. Es zeigte den Sdp. 198—198.5°, ein spec. Gew. von 0.867 bei 15.5° und eine opt. Drehung von : 10° 40' (100 mm-Rohr). Zur Oxydation wurden 9.2 g dieses Linalools in wenig Wasser suspendirt und unter Schütteln und unter anfänglichem Kühlen mit Eis die 2 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat (12.7 g) in 3-procentiger Lösung langsam zugesetzt. Nach Verbrauch des Permanganats konnten 2.2 g unverändertes Linalool abgeblasen werden. Aus der filtrirten und eingedampften Oxydationslauge wurden beim Ansäuern Kohlensäure, Essigsäure und geringe Mengen einer öligen, wasserlöslichen Säure erhalten, dagegen keine festen Säuren, die geeignet gewesen wären, den quantitativen Nachweis von Benzylalkohol bei Oxydation eines Gemenges von Benzylalkohol und Linalool zu vereiteln. Um das Verhalten des Linalools gegen einen Ueberschuss von Permanganat zu studiren, der sich bei Oxydationen unbekannter Gemenge nicht vermeiden lässt, wurden 15 g Linalool solange mit Permanganat, zunächst in 3-procentiger Lösung, später unter Zusatz des gepulverten Oxydationsmittels, geschüttelt, bis die Farbe des Permanganats einige Zeit beständig blieb. Verbraucht wurden hierzu 93 g desselben. Linalool war nicht mehr vorhanden und in der Oxydationslauge waren fast ausschliesslich Kohlensäure und Essigsäure, dagegen keine festen Säuren nachweisbar.

Verhalten des Linalylacetats gegen Permanganat.

Das Linalylacetat ist bis jetzt in reinem Zustande nicht erhalten worden. Da aber das Product, welches man beim Kochen von Linalool mit Essigsäureanhydrid bekommt, neben Linalylacetat freies Linalool und ausserdem Geraniol und Terpineol bezw. deren Ester enthält[1]), auf deren Vorhandensein bei den weiter unten beschriebenen Untersuchungen gleichfalls Rücksicht zu nehmen war, so erschien uns dieses Product für unsern Zweck durchaus geeignet. Bei seiner Darstellung wurde wie folgt verfahren: 50 g reines Linalool wurden mit 120 g Essigsäureanhydrid und ca. 25 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, das Reactionsproduct in Wasser gegossen und nach Zersetzung des überschüssigen Anhydrids das abgeschiedene Oel mit Wasser, Bicarbonat und nochmals mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Product hatte eine Verseifungszahl von 168.5 und enthielt somit 59 pCt. Linalylacetat und isomere Ester. Mit diesem Präparat wurde folgender Oxydationsversuch angestellt: 15 g wurden mit 3-procentiger Permanganatlösung und späterem Zusatz von gepulvertem Permanganat unter anfänglicher Kühlung solange geschüttelt, als noch Permanganat verbraucht wurde, wozu ca. 113 g erforderlich waren. Unveränderte Antheile des zu oxydirenden Gemenges waren nicht mehr vorhanden; in den filtrirten Oxydationslaugen waren viel Kohlensäure, Essigsäure und etwa 0.2 g einer öligen, wasserlöslichen, nicht erstarrenden Säure enthalten. Das Linalylacetat bezw. ein Gemenge desselben mit Linalool, Geranylacetat und Terpinylacetat verhält sich also gegen Permanganat ganz analog dem freien Linalool.

Verhalten des Benzylacetats gegen Permanganat.

Im Gegensatz zu Linalylacetat, dessen Isomeren, Linalool und Benzylalkohol, ist das Benzylacetat gegen Permanganat in der Kälte beständig, namentlich bei Abwesenheit von Aetzalkalien, welche leicht verseifend wirken und das so in Benzylalkohol und Essigsäure gespaltene Benzylacetat natürlich dann indirect einer Oxydation zugänglich machen. Schüttelt man Benzylacetat mit Permanganatlösung, so werden auch bei halbtägiger Einwirkung nur Spuren der letzteren verbraucht, und wenn man von vornherein in möglichst schwach saurer Lösung arbeitet, so findet überhaupt keine Einwirkung statt.

Aus dem bisher Gesagten ergiebt sich, wie verschieden sich Benzylalkohol und Linalool sowie ihre Ester gegen Permanganat verhalten. Das Linalool (ebenso seine Isomeren) und Linalylacetat werden durch Permanganat zu niederen Säuren verbrannt. Benzylalkohol giebt als einziges Oxydationsproduct fast quantitativ Benzoësäure, die

[1]) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. 58, 109.

sich leicht annähernd quantitativ bestimmen lässt, und Benzylacetat bleibt völlig unverändert. Es liegt also sehr nahe, auf dieses Verhalten eine Methode zur quantitativen Bestimmung der genannten 4 Körper zu gründen. Man hat nur nöthig, ein Gemenge der 4 Körper mit Permanganatlösung zu behandeln, bis keine Reaction mehr stattfindet: Das Gewicht des nicht angegriffenen Antheils in Verbindung mit einer Esterbestimmung desselben giebt die Menge des vorhandenen Benzylacetats an. Aus der Menge der entstehenden Benzoësäure lässt sich auf die des vorhanden gewesenen Benzylalkohols schliessen.

Das Linalylacetat lässt sich ermitteln, indem man vor der Behandlung mit Permanganat den Estergehalt des Gemenges (berechnet auf Benzylacetat) bestimmt und davon die durch die Oxydation direct festgestellte Menge Benzylacetat abzieht. Die Differenz multiplicirt mit dem Quotienten der Molekulargewichte von Linalylacetat und Benzylacetat:

$$\frac{196}{150} = 1.307,$$

ergiebt direct die Menge des Linalylacetats. Linalool, sowie die übrigen sich gegen Permanganat wie Linalool verhaltenden Bestandtheile des Gemenges berechnet man aus der Differenz.

Wie die nachstehenden Versuche mit Gemengen von bekannter Zusammensetzung zeigen, giebt diese Bestimmungsmethode sehr gute Resultate.

Quantitative Bestimmung von Benzylalkohol und Benzylacetat.

Das zu den folgenden Versuchen verwandte Benzylacetat besass den richtigen Sdp. von 215—216°. Das spec. Gew. bei 15° betrug 1.060. Eine Esterbestimmung ergab fast 99 pCt. Benzylacetat. Diese kleine Differenz erklärte sich später durch einen geringen Wassergehalt.

6.5 g Benzylalkohol und 9 g Benzylacetat wurden zusammen in wenig Wasser suspendirt und zunächst 12.7 g Permanganat (2 Atome Sauerstoff, berechnet auf Benzylalkohol allein) in 3-proc. Lösung langsam unter Schütteln zugesetzt, nachdem durch Zusatz der theoretischen Menge verdünnter Schwefelsäure für möglichst neutrale Reaction gesorgt war. Diese Menge Permanganat war nach kaum 2 Stunden verbraucht. Da eine neue Menge desselben nach mehrstündigem Schütteln nicht mehr reducirt war, so wurde das Reactionsproduct in der unten beschriebenen Weise aufgearbeitet. Die Menge der entstandenen Benzoësäure betrug 7.1 g = 97.3 pCt. der Theorie, die des zurückgewonnenen Benzylacetates 8.4 g = 94.4 pCt. der Theorie. Dass fast absolut reines Benzylacetat vorlag, beweist eine Esterbestimmung, die mit diesem Product ausgeführt wurde; sie ergab 98.3 pCt. Benzylacetat. Das spec. Gewicht betrug 1.061 bei 15° statt 1.060.

Quantitative Bestimmung eines Gemenges von Benzylalkohol, Benzylacetat, Linalool und Linalylacetat.

Um die Brauchbarkeit der Methode bei der Untersuchung des uns besonders interessirenden Gemenges nachzuweisen, wurde ein solches aus 30 pCt. Benzylalkohol, 50 pCt. Benzylacetat, 10 pCt. Linalool und 10 pCt. des oben beschriebenen rohen Linalylacetats mit 59 pCt. Estergehalt hergestellt. Das Gemisch ergab bei einer quantitativen Verseifung die Verseifungszahl 201, während sie sich aus den Verseifungszahlen und dem Procentgehalt zu 200.2 berechnet.

Bevor wir über die Ergebnisse der Oxydation berichten, wollen wir erst die Methode der Aufarbeitung des Oxydationsgemisches hier etwas ausführlicher beschreiben, da diese im Folgenden, wie auch bei dem eben beschriebenen Versuch, immer die gleiche war.

Das Oxydationsgemisch wurde durch verdünnte Schwefelsäure aus dem oben genannten Grunde stets möglichst neutral gehalten und namentlich anfangs die Temperatur durch Zusatz von Eis constant auf $+15-20^0$ erhalten. Das Permanganat wurde anfangs als 3-proc. Lösung, später in gepulverter Form in kleinen Portionen zugesetzt und solange geschüttelt, bis die Farbe des Permanganats etwa eine Stunde lang bestehen blieb.

Der Ueberschuss von Permanganat wurde durch Bisulfit entfernt und die Oxydationsflüssigkeit vor dem Filtriren 3 bis 4 Mal ausgeäthert. Ein weiterer, nicht zu grosser Zusatz von Bisulfit erleichtert das Ausäthern bedeutend. Den ätherischen Ausschüttelungen wurden durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge die sauren Oxydationsproducte entzogen, sodass der Aether jetzt nur noch die neutralen Körper enthalten musste. Diese ätherische Lösung, die gut mit Wasser gewaschen und mit gepulvertem Chlorcalcium sorgfältig getrocknet war, lieferte beim vorsichtigen Abdestilliren des Aethers aus einem genau tarirten Fractionirkölbchen einen Rückstand, der bis zur vollkommenen Gewichtsconstanz bei 40^0 im Vacuum gehalten wurde. Der Rückstand enthält die Gesammtmenge des Benzylacetates. Die alkalischen Ausschüttelungen des ätherischen Auszuges wurden zu der ausgeätherten Oxydationsflüssigkeit zurückgegeben, diese schwach alkalisch gemacht, filtrirt und im stark eingedampften Filtrat, welches durch Zusatz von viel Alkohol oder durch Auskochen der trocknen Salze mit Alkohol von anorganischen Salzen möglichst befreit war, die Benzoësäure durch Ansäuern und Filtriren bestimmt.

Bei der Behandlung von 20 g des obigen Gemenges nach dieser Methode wurden 9.8 g Benzylacetat = 98 pCt. der Theorie, mit einem Estergehalt von 99.4 pCt. gewonnen. Die Menge der Benzoësäure betrug 6.6 g = 97.5 pCt. der Theorie.

Wie diese Ergebnisse darlegen, giebt die Methode den Gehalt an Benzylacetat und Benzylalkohol fast genau, mit einem Fehler von 2—4 pCt., direct an.

Anwendung der quantitativen Bestimmungsmethode auf die Fractionen des ätherischen Jasminblüthenöls.

Die quantitative Untersuchung der in der Tabelle I angegebenen Fractionen hatte gezeigt, dass dieselben in der Hauptsache aus Linalool, Linalylacetat, Benzylacetat und Benzylalkohol bestehen. Die ausserdem im Jasminblüthenöl noch vorkommenden Substanzen werden, wie durch Versuche festgestellt wurde und wie sich auch aus untenstehendem Versuche mit nichtfractionirtem Jasminblüthenöl ergiebt, durch Oxydation mit Permanganat vollständig zu leichtlöslichen Säuren oxydirt. Das Vorkommen dieser Producte, sowie anderer Terpenalkohole als Linalool und deren Ester verursacht daher bei der quantitativen Untersuchung der Fractionen keine Fehlerquellen.

In der Tabelle IV sind die bei Anwendung der Oxydationsmethode auf die Jasminblüthenölfractionen der Tabelle I gewonnenen Resultate zusammengestellt. In dieser Tabelle bietet besonderes Interesse die Thatsache, dass bei den einzelnen Fractionen der Verbrauch an Permanganat dem Estergehalt umgekehrt proportional ist. Schon hieraus geht hervor, dass das Linalylacetat nur einen geringen Procentsatz der Ester ausmachen kann, weil sonst das Umgekehrte der Fall wäre. Noch augenfälliger ergiebt sich dies aus Columne 6, denn die in ihr enthaltenen Werthe für Benzylacetat bleiben nur um wenige Procente hinter dem Gesammtestergehalt zurück, wie dies in Tabelle V noch deutlicher hervortritt.

Tabelle IV.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fraction	Zur Oxydation wurden angewandt	Verbrauch an Permanganat		Bei der Oxdation erhaltenes Benzylacetat					Erhalt. Mengen Benzoesäure
				Quantität		Eigenschaften			
	g	absolut g	pro g Substanz	absolut g	pCt. der Substanz	spec. Gew. bei 15°	Verseif.-Zahl	Ester-Gehalt pCt.	g
1+ 2	6.8+18.0	98	4	8.3	32.3	1.055	355.6	95.3	1.3
3+ 4	12.3+15.8	85	3	13.5	48.0	1.061	366.8	98.3	1.2
5, 6+ 7	5.4+8.8+13.6	49	1.7	18.4	66.2	1.062	371.0	99.4	2.4
8+ 9	8.8+9.8	8ca	0.4	16.2	87.1	1.062	371.4	99.5	0.2
10+11	6.8+3.8	15	1.4	8.2	77.4	1.063	374.0	100.1	0.[illegible]

Die aus den analysirten Fractionen herausgearbeiteten, als Benzylacetat angesprochenen Producte enthalten thatsächlich diesen Körper in reinem Zustande. Es ergiebt sich das, ausser aus ihren, in vorstehender Tabelle angegebenen Eigenschaften, aus Folgendem. Diese Producte wurden, nachdem ihre physikalischen Eigenschaften und der Estergehalt bestimmt waren, vereinigt und die gesammte, noch vorhandene Menge, 51 g, aus einem Ladenburg'schen Kolben bei gewöhnlichem Druck destillirt. Hierbei ging nach einem

sehr kleinen Verlauf die Gesammtmenge constant bei 215.5 — 216° über. Das Destillat wurde analysirt und ergab auf Benzylacetat stimmende Werthe:

0.2140 g Sbst. : 0.5610 g CO_2, 0.1304 g H_2O.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 72.00, H 6.67.

Gef. 71.50, » 6.77.

Hiermit ist der exacte Beweis geführt, dass nach der Oxydationsmethode aus den Jasminölfractionen reines Benzylacetat isolirt ist.

In Tabelle IV, Columne 5, ist angegeben, wieviel reines Benzylacetat aus einem bestimmten Bruchtheil (0.1—0.4 der Gesammtmenge) der Fractionsgemenge isolirt wurde. Es ist also leicht, das absolute Gewicht des in jeder Gesammtfraction vorhandenen Benzylacetats und daraus seinen Procentgehalt in den Fractionen zu berechnen. Zweckmässig wird hierbei die schon oben erwähnte Correctur von 4 pCt. angebracht. Die so erhaltenen Zahlen finden sich in Tabelle V, Columne 2 und 4 übersichtlich zusammengestellt. Auf ganz ähnliche Weise lässt sich aus Tabelle IV, Columne 10, das absolute Gewicht des in der Gesammtfraction vorhandenen Benzylalkohols und die procentuelle Menge desselben, auf die Gesammtfraction bezogen, berechnen (Tab. V, Col. 3 u. 6). In der oben angegebenen Weise berechnet man ferner aus der Differenz des Estergehalts der Fractionen und der analytisch gefundenen Menge Benzylacetat den Gehalt an Linalylacetat (Tab. V, Col. 5). Der nach Abzug der für Benzylacetat, Linalylacetat und Benzylalkohol gefundenen Procentzahlen von 100 verbleibende Rest giebt dann den Gehalt an Linalool an, zuzüglich anderer Terpenalkohole und der beiden, schon oben erwähnten Körper, die gleichfalls durch Permanganat verbrannt werden. Als wirkliche Zusammensetzung der Jasminblüthenölfractionen der Tabelle I ergeben sich also folgende Werthe:

Tabelle V.

1	2	3	4	5	6	7
Fraction	Wirklicher Gehalt der Fractionen an:		Procentuale Zusammensetzung der Fractionen			
	Benzylacetat g	Benzylalkohol g	Benzylacetat pCt.	Linalylacetat pCt.	Benzylalkohol pCt.	Linalool und andere Substanzen, Differenz pCt.
1 + 2	20.0	3.01	32.0	6.7	4.8	56.5
3 + 4	68.8	5.40	48.9	6.2	3.8	41.1
5 + 6 + 7	191.0	21.70	68.8	11.8	7.8	11.6
8 + 9	168.0	2.13	90.6	4.1	1.1	4.2
10 + 11	42.5	1.06	80.5	9.7	2.0	7.8
Summa	490.3	33.30				

Directe Analyse des rohen Jasminblüthenöls.

Die bei der Untersuchung der einzelnen Fractionen des Jasminblüthenöls mit so gutem Erfolge angewandte Methode erwies sich auch als brauchbar, um geringe Mengen des natürlichen, nicht fractionirten Oeles zu analysiren. Denn wie schon erwähnt, werden alle Componenten des Jasminblüthenöls, ausser Benzylacetat, von Permanganat verbrannt bezw. verändert. Als Ausgangsmaterial diente ein rohes, nicht fractionirtes Jasminblüthenöl mit den oben (S. 766) angegebenen Eigenschaften. 13.4 g dieses Productes wurden nach der oben ausgeführten Methode mit Permanganatlösung behandelt und die Reactionsproducte entsprechend aufgearbeitet. Gewonnen wurden 8.4 g Benzylacetat. Sein spec. Gewicht betrug 1.060 bei 15°, eine Esterbestimmung ergab 99 pCt. Benzylacetat. An Benzoësäure wurden gewonnen 0.5 g. Der Siedepunkt des Benzylacetats lag wieder bei 215.5—216°. Eine Analyse des destillirten Productes ergab folgendes Resultat:

0.1454 g Sbst.: 0.3829 g CO_2, 0.0884 g H_2O.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 72.00, H 6.67.
Gef. » 71.82, » 6.77.

Wie vorstehender Versuch zeigt, gestattet die Oxydationsmethode sogar aus sehr kleinen Mengen ätherischen Jasminblüthenöls das Benzylacetat quantitativ in vollkommen reinem Zustande zu isoliren, dabei ferner den Gehalt an freiem Benzylalkohol direct, und den Gehalt an Terpenalkoholestern indirect zu ermitteln. Dieser Versuch ist wohl der beste Beweis für die Brauchbarkeit der Methode.

Aus den bei diesen Versuchen erhaltenen Daten ergiebt sich für das analysirte rohe Jasminblüthenöl ein Gehalt von 64.6 pCt. Benzylacetat, 7.4 pCt. Linalylacetat und 5—6 pCt. Benzylalkohol, ein Resultat, welches mit den Untersuchungsresultaten der Fractionen (vgl. Tabelle I und V) gut übereinstimmt. Da in den neutralen Verseifungsproducten ca. 20 pCt. Linalool enthalten waren, von welchem ca. 6 pCt. aus dem Linalylacetat stammen müssen, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung des ätherischen Jasminblüthenöls in etwas abgerundeten Zahlen:

65 pCt. Benzylacetat,
7.5 » Linalylacetat (darunter ev. andere Terpenalkoholester),
6 » Benzylalkohol,
5.5 » andere Riechstoffe,
16 » Linalool (darunter ev. noch andere Bestandtheile).

Der Werth für Linalool ist zweifellos etwas zu hoch. Bis zum Nachweis anderer Terpenalkohole oder anderer neutraler Producte, sowie bis zur Aufklärung der Thatsache, ob die beim Verseifen gewonnenen Phenole (siehe oben) in freiem Zustande im Jasminblüthenöle vorkommen, bleibt der Gehalt an Linalool nicht genau

bestimmbar. Der direct ermittelte Gehalt an Benzylacetat, Benzylalkohol und der wesentlichen riechenden Principien, sowie der indirect festgestellte Linalylacetatgehalt ist dagegen als im Wesentlichen der Wirklichkeit entsprechend zu betrachten.

Leipzig, 15. März 1899. Chem. Laboratorium von Heine & Co.

---

107. M. Guthzeit: Ueber das Ammoniumsalz des 2,6-Dioxydinicotinsäureesters.

(Eingegangen am 14. März.)

Gelegentlich einer Abhandlung über Pyridinderivate aus Cyanessigester beschreibt G. Errera[1]) eine Verbindung, welche beim Kochen der weingeistigen Lösung von α,γ-Dicyanglutaconsäureester entstand und als symmetrisches Diamid des Dicarboxylglutaconsäureesters:

$$\begin{array}{ccc} CO.NH_2 & & CO.NH_2 \\ CH & - & CH \\ COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} CO.NH_2 \\ C \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

aufgefasst wurde.

Diese Mittheilung interessirte mich in hohem Grade insofern, als hier die Isolirung eines Glutaconsäurederivates gelungen wäre, die nach bisherigen Beobachtungen nicht durchführbar erschien, weil überall da, wo man die Bildung derartiger Amide erwarten sollte, an ihrer Stelle Pyridinabkömmlinge[2]) oder Producte[3]) der gespaltenen Propenkette gewonnen wurden.

Ein in Folge dessen aufsteigender Zweifel an der Zulässigkeit der aufgestellten Constitutionsformel hat sich denn auch als berechtigt erwiesen, und es ist auf Grund der nachstehend beschriebenen Versuche das fragliche Product als Ammoniumsalz des 2.6-Dioxydinicotinsäure- bezw. des α-Oxy-α'-Ketodihydropyridin-$\Delta^{3.5}$-dicarbonsäure-Esters zu betrachten:

$$\begin{array}{ccc} COOC_2H_5 & & \\ C & = & C.ONH_4 \\ CH & & NH \\ C & - & CO \\ COOC_2H_5. & & \end{array}$$

[1]) Diese Berichte 31, 1241.

[2]) Ruhemann und Morrell. J. of the Chem. Soc. 1891, 743 und 1893, 874; Guthzeit und Dressel, Ann. d. Chem. 262, 104; Guthzeit, diese Berichte 26, 2795; Guthzeit und Laska, Journ. prakt. Chem. 58, 419.

[3]) Ruhemann und Morrell, loc. cit. 1891. 1893 u. 1892, 791. Guthzeit und Haussmann, Ann. d. Chem 285, 61 und 97.

Folgende Beweisgründe konnten aufgefunden werden.

Löst man 5 g Dioxydinicotinsäureester[1]) (Sdp. 199°) in 400 ccm absolutem Alkohol und leitet trocknes Ammoniakgas ein, so scheiden sich sofort voluminöse weisse Flocken ab. Als sich nach etwa einviertelstündiger Behandlung deren Menge nicht weiter zu vermehren schien, wurde abgesaugt, der Filterinhalt nochmals mit Alkohol kurze Zeit ausgekocht, worauf er eine seidenglänzende, rein weisse, asbestartige Masse bildete.

Die Ausbeute an diesem Product betrug 4.5 g, und die Analyse ergab Werthe, welche stimmten für

$C_{11}H_{16}N_2O_6$. Ber. C 48.53, H 5.88, N 10.29.
Gef. » 48.42, » 5.87, » 10.65.
» 48.87, » 5.99.

Hiernach hat der Dioxynicotinsäureester ($C_{11}H_{13}NO_6$) einfach 1 Mol. NH_3 aufgenommen und da seine Einbasicität schon durch die früherbeobachtete Bildung einer Natriumverbindung[2])($C_{11}H_{12}O_6N.(Na)$) bewiesen wurde, ist hier die Entstehung eines analogen Ammoniumsalzes naheliegend.

Die genaue Vergleichung dieses Products mit dem von G. Errera beschriebenen Diamid lässt über die Identität beider keinen Zweifel, und alle Reactionen stimmen scharf mit der Auffassung als Ammoniumsalz überein.

1. Beide Verbindungen verkohlen beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

2. Schon mit einprocentiger Natronlauge geschüttelt geben beide Substanzen deutlichen Ammoniakgeruch.

3. Je 0.548 g, mit 40 ccm normal-Salzsäure übergossen und unter häufigem Umschütteln zwei Tage stehen gelassen, lieferten den freien, bei 199—200° glatt schmelzenden Dioxydinicotinsäureester. Das sorgfältig gesammelte Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, bis keine Salzsäure mehr entwich, nach Aufnehmen in Wasser von einer braunen Ausscheidung abfiltrirt und nun mit Silbernitrat gefällt. Die erhaltenen Chlormengen entsprachen in einem Falle 6.31 pCt. NH_3, in dem anderen 6.22 pCt. NH_3. Ber. bei Austritt von 1 Mol NH_3 aus $C_{11}H_{16}N_2O_6$: 6.25 pCt. NH_3.

4. Die Löslichkeit beider Substanzen in Wasser von 20° betrug nahezu übereinstimmend 0.1 pCt.

5. Concentrirte Schwefelsäure löst beide Proben leicht auf, und Eingiessen in Wasser scheidet wieder den Dioxydinicotinsäureester ab.

6. Endlich konnten die Angaben Errera's bezüglich des Verhaltens seines Productes gegen 1.5-procentige Natronlauge und nachfolgende Behandlung mit Essigsäure bei meinem Präparat durchaus

---

[1]) Guthzeit, diese Berichte 26, 2801.

[2]) Guthzeit, loc. cit.

bestätigt werden. Es resultirte eine natriumhaltige Verbindung, welche sich in concentrirter Schwefelsäure löste und schliesslich unter Kohlensäureentwickelung zu dem bei 179° schmelzenden, von Errera als 2.6-Dioxypyridin-3-carbonsäureester:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ C = C.OH \\ CH \quad N \\ CH - C.OH \end{array}$$

aufgefassten Körper führte.

Auf Grund der vorstehenden Auseinandersetzungen wird man den Reactionsverlauf beim Kochen einer weingeistigen Lösung des Dicyanglutaconsäureesters in folgendem Sinne deuten müssen:

$$\begin{array}{ccccc} C_2H_5OCO.CH.CN & & H.OH & & C_2H_5OCO.CH.CONH_2 \\ \| & + & & = & \| \\ C_2H_5OCO.C.CN & & H.OH & & C_2H_5OCO.C.CONH_2 \end{array} ;$$

dieses nicht fassbare Product verändert sich gleich weiter zu

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5OCO.C:C.OH & & C_2H_5OCO.C:C.ONH_4 \\ \| \quad | & + NH_3 = & \| \quad | \\ C_2H_5OCO.C.CO & & C_2H_5OCO.C.CO \end{array}$$

Anhangsweise sehe ich mich noch zu folgenden Bemerkungen veranlasst.

Herr Errera theilte mir brieflich mit, dass ihn zur Auffassung einer Diamidverbindung besonders die Eigenschaft des hier besprochenen Products geführt habe, unverändert aus heisser concentrirter Essigsäure auszufallen und auch bei Gegenwart dieser Säure mittels Ammoniumacetat zu entstehen.

In der That für ein Ammoniumsalz vorliegender Art ein auffälliges Verhalten.

Daraufhin habe ich mich ebenfalls davon überzeugt, dass auch mein Präparat aus kochender 50-procentiger Essigsäure nahezu ohne Zersetzung umgelöst werden kann.

Angeregt durch diese Beobachtung, machte ich auch den Versuch, das entsprechende Silbersalz direct aus in starker Essigsäure gelöstem Silberacetat und freiem Ester (Schmp. 199°) darzustellen. Mischt man die berechneten Mengen beider Ingredienzien heiss zusammen, so scheidet sich sehr bald aus der klaren Flüssigkeit ein seideglänzendes, fast weisses Salz aus, welches den erwarteten Metallgehalt hatte:

$C_{11}H_{12}O_6N.Ag$. Ber. Ag. 29.84.
Gef. » 29.65.

Die Beständigkeit dieser Verbindung scheint mir hervorhebenswerth als Argument für die folgende Constitutionsformel:

$$\begin{array}{l} C_2H_5O\,.\,CO\,.\,C\,:\,C\,.\,OAg \\ \qquad\qquad\quad \dot{C}H\;\;\dot{N}H \\ C_2H_5OCO\,.\,\ddot{C}\;.\;CO \end{array}$$

gegenüber der noch möglichen α-α'-Dioxybindungsweise.

Ferner sei noch erwähnt, dass es auch gelang, auf gleichem Wege, aber bei Einwirkung in der Kälte, ein hellgelbes Kupfersalz zu erhalten:

$C_{22}H_{34}O_{12}N_2\,.\,Cu$. Ber. Cu 11.03.
Gef. « 10.60.

Leipzig. Chem. Universitätslaboratorium I.

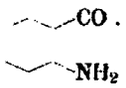
108. A. König und Arnold Reissert: Synthese von Indazolen und Phentriazinen.

(Eingegangen am 16. März.)

In der Absicht, ein in der Seitenkette nitrirtes Diphenylpyrazolonderivat zu gewinnen, haben wir den von Bischoff und Rach[1]) dargestellten Di-*o*-nitrobenzoylmalonsäureester auf Phenylhydrazin zur Einwirkung gebracht. Hierbei zeigte sich jedoch, dass die Reaction unerwarteter Weise zu einer Spaltung des Malonesterderivats und zur Bildung des bisher noch nicht dargestellten *o*-Nitrobenzoylphenylhydrazins, $NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,.\,N_2H\,.\,C_6H_5$, führt. Etwa noch entstandene andere Producte wurden nicht isolirt.

Da der unseren Versuchen zu Grunde liegende Plan somit nicht zur Ausführung gelangen konnte, haben wir das Nitrobenzoylphenylhydrazin sowie einige ähnlich gebaute Verbindungen zum Gegenstand unserer weiteren Untersuchungen gewählt.

Durch Reduction des *o*-Nitrobenzoylphenylhydrazins, welches für die folgenden Versuche aus *o*-Nitrobenzoylchlorid und Phenylhydrazin gewonnen wurde, entsteht das *o*-Amidobenzoylphenylhydrazin,



Diese Verbindung ist bereits bekannt, sie wurde von E. v. Meyer und Bellmann[2]) aus Isatosäure und Phenylhydrazin gewonnen;

[1]) Bischoff und Rach, diese Berichte 17, 2789.
[2]) Meyer u. Bellmann, Journ. für prakt. Chem. (2) 33, 20.

wir können die Angaben der genannten Forscher im Allgemeinen bestätigen, nur erhielten wir den Körper in farblosen Nadeln, während Meyer und Bellmann ihn als in gelben Krystallen erhältlich beschreiben.

Den wesentlichsten Theil unserer Untersuchung bildet das Studium der Einwirkung der salpetrigen Säure auf α-Amidobenzoylphenylhydrazin und die Aufklärung der Constitution der hierbei entstehenden Verbindungen.

Bei der Diazotirung des α-Amidobenzoylphenylhydrazins entstehen zwei Körper von den Formeln $C_{13}H_{10}N_2O$ und $C_{13}H_{10}N_4O$. Die erstere Substanz, welche das Hauptproduct der Reaction bildet, erwies sich bei der näheren Untersuchung als

N-1-Phenylisindazolon, $C_6H_4\langle^{CO}_{N}\rangle NH$ [1]).
C_6H_5

während der zweite, nur in geringer Menge entstehende Körper als

N-Anilido-β-phentriazon, $C_6H_4\langle^{N=N}_{CO.N.NHC_6H_5}$ [2]),

angesprochen werden muss.

Die Entstehung des letztgenannten Productes erklärt sich in einfacher Weise durch die Annahme, dass die als Zwischenkörper entstehende Diazoverbindung des α-Amidobenzoylphenylhydrazins unter Verlust von 1 Mol. Salzsäure in das Triazinderivat übergeht, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\langle^{CO.NH.NHC_6H_5}_{N:NCl} = HCl + C_6H_4\langle^{CO.N.NH.C_6H_5}_{N=N}.$$

Etwas verwickelter ist der Vorgang, welcher zur Bildung des Indazolons führt. Hier haben wir als Zwischenproduct einen nitrosirten Diazokörper anzunehmen. Ein solches Zwischenproduct konnte in der That aufgefunden, aber wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht genauer charakterisirt werden. Für sein Vorhandensein spricht aber der Umstand, dass auf 1 Mol. Amidobenzoylphenylhydrazin stets fast 2 Mol. Nitrit verbraucht wurden, ehe die Reaction auf freie salpetrige Säure eintrat.

Dieses Zwischenproduct, dessen wahrscheinlichste Formel in freiem Zustande die folgende ist:

$$C_6H_4\langle^{CO.NH.N\langle^{C_6H_5}_{NO}}_{N:N.OH},$$

[1]) vgl. E. Fischer und Tafel, Ann. d. Chem. 227, 303.
[2]) vgl. Widman, Journ. f. prakt. Chem. (2) 38, 192.

zerfällt beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung unter Entwickelung von salpetriger Säure und von Stickstoff gemäss der folgenden Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}CO.NH.N<\begin{matrix}C_6H_5\\NO\end{matrix}\\N:N.OH\end{cases} = HNO_2 + N_2 + C_6H_4\begin{cases}CO\\NH.\\N\\C_6H_5\end{cases}$$

Die Constitution dieser Verbindung liess sich durch das Ergebniss ihrer Oxydation mit Kaliumpermanganat beweisen. Hierbei entsteht eine Säure, welche als Nitrosodiphenylamin-*o*-carbonsäure angesprochen werden muss und deren Bildung die folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\NH\\N\\C_6H_5\end{cases} + O_2 = C_6H_4\begin{cases}COOH\\N.NO\\C_6H_5\end{cases}$$

Unter der Einwirkung von Reductionsmitteln spaltet die Säure die Nitrosogruppe ab und geht über in

Diphenylamin-*o*-carbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NH.C_6H_5\end{matrix}$,

deren Baryumsalz, mit Kalk destillirt, das Diphenylamin liefert.

Eine Säure von der Formel der Diphenylamin-*o*-carbonsäure, aber von anderen Eigenschaften, wie die von uns hergestellte Säure, haben bereits Claus und Nikolaysen[1]) in Händen gehabt. Die fragliche Verbindung wurde bei der Oxydation des *ms*-Phenylacridinchlormethylats gewonnen. Die genannten Forscher haben die Constitution ihrer Säure selbst als zweifelhaft angesehen. Ein Versuch, sie synthetisch herzustellen, schlug fehl; dagegen wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass die aus *m*-Amidobenzoësäure und salzsaurem Anilin entstehende Verbindung in ihren Eigenschaften mit dem Oxydationsproduct des Phenylacridinchlormethylats übereinstimmte. Eine Erklärung für diese eigenthümliche Thatsache ist von den genannten Autoren nicht gegeben worden.

Im Anschluss an die mit dem *o*-Amidobenzoylphenylhydrazin ausgeführten Versuche haben wir noch das von Pictet und Gonset[2]) hergestellte *o*-Amidobenzanilid der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen. Obgleich diese Reaction von Pictet und Gonset bereits ausgeführt und die Bildung eines Phentriazinderivats der Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.N.C_6H_5\\N=N\end{matrix}$$

[1]) Claus und Nicolaysen, diese Berichte 18, 2709.
[2]) Pictet und Gonset, Centralblatt 1897, I, 413.

dabei beobachtet wurde, erschien es uns von Interesse, zu untersuchen, ob dabei nicht ausserdem, entsprechend dem bei dem *o*-Amidobenzoylphenylhydrazin als Hauptreaction eintretenden Vorgang, eine Abspaltung der Amidogruppe unter Ringschliessung beobachtet werden könne. Es müsste dann ein Phenylanthranil

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

entstehen, doch verlief der Versuch resultatlos; er bestätigte lediglich das Ergebniss der Beobachtungen von Pictet und Gonset.

Endlich wurde versucht, das *o*-Amidophenylessigsäureanilid,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix},$$

durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung, welche bisher nicht bekannt war, herzustellen. Hierbei zeigte sich jedoch, dass die Reduction in der Hauptsache zur Bildung von Oxindol führt, das gesuchte Amidoanilid dagegen in so geringer Menge entsteht, dass auf seine weitere Umwandlung verzichtet werden musste.

Experimenteller Theil.

o-Nitrobenzoylphenylhydrazin, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ NO_2 \end{matrix}$.

Das für die Darstellung des *o*-Nitrobenzoylphenylhydrazins erforderliche *o*-Nitrobenzoylchlorid wurde nach dem von Claisen und Shadwell[1]) angegebenen Verfahren dargestellt. 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin werden in absolutem Aether gelöst und dazu unter Kühlung 1 Mol.-Gew. *o*-Nitrobenzoylchlorid zugegeben. Ein gelber Niederschlag fällt aus und wird abgesaugt. In dem Aether ist fast nichts enthalten. Der erhaltene Niederschlag enthält das zu erwartende Nitrobenzoylphenylhydrazin und das zugleich gebildete salzsaure Phenylhydrazin. Letzteres wird mit Wasser ausgekocht und von dem zurückbleibenden *o*-Nitrobenzoylphenylhydrazin abgesaugt, das als gelbe krystallinische Masse hinterbleibt. Zur Krystallisation am geeignetsten sind Alkohol oder Chloroform. Der Körper krystallisirt daraus in schönen orangefarbenen Nadeln. In heissem Alkohol ist er sehr leicht löslich, etwas weniger in Chloroform. In Wasser löst sich das Hydrazin selbst in der Hitze nur sehr wenig. Sehr schwer löslich ist es in Aether und Ligroïn. Schmp. 141°. Der Körper hat die Fähigkeit, sich in heisser Natronlauge und Ammoniak leicht zu lösen und durch Säuren wieder gefällt zu werden. Diese Eigenschaft theilt er mit dem Benzoylphenylhydrazin. Beim Erwärmen des Körpers mit concentrirter Schwefelsäure tritt eine violette Färbung ein, ähnlich der einer concentrirten Permanganat-Lösung.

[1]) Diese Berichte 12, 351.

Die Ausbeuten an Hydrazin waren nicht quantitativ. Auf 10 g angewendeter *o*-Nitrobenzoësäure wurden 10—12 g Nitrobenzoylphenylhydrazin erhalten.

Bei der Krystallisation aus Alkohol wurde die Fähigkeit des Körpers beobachtet, in zwei verschiedenen Modificationen zu krystallisiren, in den beschriebenen röthlich-gelben und in schönen weissen Nadeln. Es wurden zahlreiche Versuche gemacht, um die Bedingungen für das Entstehen dieser beiden Modificationen zu finden. Doch konnte nicht erreicht werden, die Bedingungen so bestimmt festzustellen, dass es möglich gewesen wäre, durch Regelung der Temperatur oder Concentration nur die eine der beiden Modificationen allein zu erhalten. Gewöhnlich krystallisiren beide neben einander aus derselben Lösung. Nur das liess sich bestimmt feststellen, dass bei sehr concentrirter alkoholischer Lösung, so dass die Krystallisation schon bei höherer Temperatur begann, immer nur gelbe Krystalle erhalten werden, während die weissen sich erst bei niederer Temperatur, zugleich mit gelben Krystallen, auszuscheiden anfangen. Besonders interessant war eine Beobachtung, die bei einem der angestellten Krystallisationsversuche gemacht wurde. Die alkoholische Lösung wurde absichtlich rasch abgekühlt; dabei entstand nach einiger Zeit am Boden des Gefässes eine gelbe Krystallisation. Als hierauf die darüber stehende Lösung umgerührt wurde, erstarrte sie zu einem Brei weisser Krystalle. Nach kurzer Zeit gingen diese weissen Krystalle vollständig in die gelbe Modification über. Es ist dies das einzige Mal, dass ein derartig schneller Uebergang der weissen Modification in die gelben Krystalle bemerkt wurde. Die Ueberführung vollzog sich gewöhnlich erst beim längeren Stehen in alkoholischer Lösung am Licht. Momentan findet der Uebergang beim Erhitzen bis in die Nähe des Schmelzpunktes statt. Daher gehen die weissen Krystalle, wenn man ihren Schmelzpunkt bestimmen will, in die gelben über und zeigen den gleichen Schmelzpunkt wie diese. Die Ueberführung der gelben Krystalle, die nach dem eben Ausgeführten die stabilere Modification darstellen, in die labilere weisse gelingt nur partiell, indem bei der Krystallisation von nur gelben Krystallen aus Alkohol beide Modificationen neben einander erhalten werden.

$C_{13}H_{11}N_3O_3$. Ber. C 60.70, H 4.28, N 16.34.
Gef. » 60.81, » 4.49, » 16.43.

o-Amidobenzoylphenylhydrazin, $C_6H_4{<}^{CO.NH.NH.C_6H_5}_{NH_2}$.

Als geeignetste Reductionsmittel für das Nitrobenzoylphenylhydrazin erwiesen sich Zinnchlorür und Salzsäure und alkoholisches Schwefelammonium.

Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure. Das *o*-Nitrobenzoylphenylhydrazin wird in wenig Wasser suspendirt und mit der mindestens doppelten Menge Zinnchlorür als theoretisch nothwendig und der entsprechenden Menge concentrirter Salzsäure im Schüttelapparat so lange geschüttelt, bis keine röthlich-gelben Krystalle mehr zu sehen sind. Die Flasche enthält nun eine gelblich-weisse Masse, die an der Pumpe abgesaugt wird. Das stark saure Filtrat wird mit Natronlauge theilweise abgestumpft und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Die Lösung wird dann etwas eingedampft und aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit die entstandene Base durch Ausäthern gewonnen Der grösste Theil derselben aber ist in dem zuerst abgesaugten Niederschlag enthalten, der eine Zinndoppelverbindung der entstandenen Base ist. Um die Base daraus zu isoliren, wird das Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das gebildete Schwefelzinn abgesaugt. Dabei bleibt in dem Filtrat ein Theil der freigemachten Base als salzsaures Salz in Lösung, ein grosser Theil aber ist dem Schwefelzinn als freie Base krystallinisch beigemengt und wird daraus mit Alkohol ausgezogen. Die im Filtrat enthaltene Base wird mit Ammoniak abgeschieden und abfiltrirt oder ausgeäthert.

Reduction mit Schwefelammonium. Das *o*-Nitrobenzoylphenylhydrazin wird in Alkohol gelöst und in die erwärmte, mit concentrirtem Ammoniak versetzte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Beim Erkalten scheidet sich die reducirte Verbindung zum Theil in farblosen Krystallen ab. Die alkoholische Lösung wird abfiltrirt und das Filtrat bedeutend eingeengt. Dann scheidet sich, wenn aller Alkohol verjagt ist, eine reichliche Menge der Base aus.

Sie wird abfiltrirt und mit der ersten Portion vereinigt. Um daraus den während des Eindampfens abgeschiedenen Schwefel zu entfernen, löst man in sehr verdünnter Salzsäure und filtrirt von dem ungelösten Schwefel ab. Aus der salzsauren Lösung wird die Base mit Ammoniak wieder ausgeschieden. Nach dieser Methode wurde gewöhnlich bei der Herstellung grösserer Mengen der Base gearbeitet, die Ausbeuten sind dieselben, wie bei der umständlicheren Zinnchlorürmethode. 10 g der Nitroverbindung geben nahezu 6 g der Base, was ungefähr 65 pCt. der Theorie entspricht.

$C_{13}H_{13}N_3O$. Ber. C 68.72, H 5.73, N 18.50.
Gef. » 68.44, » 5.93, » 18.59.

N-1-Phenylisindazolon, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\N\\C_6H_5\end{matrix}\rangle NH$.

Die beschriebene Base wird in salzsaurer Lösung mit einer verdünnten Lösung von Natriumnitrit bei energischer Kühlung versetzt.

Sofort beginnt die Ausscheidung eines röthlich-weissen, krystallinischen Niederschlages, welcher sich so lange vermehrt, bis auf 1 Mol. der Base annähernd 2 Mol. Nitrit zugesetzt sind. Sobald das zweite Mol.-Gew. Nitrit zugesetzt ist, zuweilen etwas früher, hört die Bildung des Niederschlages auf, und es tritt jetzt die Reaction auf salpetrige Säure mit Jodkaliumstärkepapier ein. Wenn die Lösung aus der Kältemischung herausgenommen wird, beginnt der vorher krystallinische Niederschlag roth und schmierig zu werden, wird aber nach einiger Zeit wieder fest.

Die erhaltene Verbindung zeigt die für die Diazoverbindungen charakteristische Unbeständigkeit, indem sie bei geringster Erwärmung plötzlich ohne zu schmelzen verpufft. Beim Erwärmen mit Alkohol entwickelt sie wie alle Diazoverbindungen Stickstoff. Die Gasentwickelung ist ausserordentlich heftig, und es entweicht mit dem Stickstoff zugleich salpetrige Säure, wie die Reaction mit Jodkaliumstärkepapier zeigt. Bei dieser Erwärmung mit Alkohol geht das Diazotirungsproduct unter fortwährender Gasentwickelung in Lösung, während gleichzeitig und namentlich beim Erkalten aus dem Alkohol eine gelbe Krystallmasse sich ausscheidet. Dieses Product ist das durch die Diazotirung entstandene Phenylisindazolon, welchem noch geringe Mengen des gleichzeitig gebildeten Phentriazinderivats beigemischt sind.

Um diese beiden Körper zu trennen, benutzt man ihr verschiedenes Verhalten gegen verdünnte heisse Natronlauge. Behandelt man damit das Gemisch der beiden Körper, so bleibt das Triazin zurück, während das Phenylisindazolon als Natriumsalz in Lösung geht.

Aus der alkalischen Lösung wird es durch Salzsäure gefällt. Das so erhaltene Phenylisindazolon krystallisirt aus Alkohol in schönen bräunlichen Nadeln und ist im Gegensatz zu dem zuerst erhaltenen Diazozwischenproduct, das sich durch grosse Zersetzlichkeit auszeichnet, eine wohlcharakterisirte, äusserst beständige Verbindung. Sie ist auf dem Platinblech schmelzbar und verbrennt, ohne zu verpuffen. Der Schmelzpunkt liegt bei 209° (uncorr.). Das Indazolon ist sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, schwer in Aceton und Benzol. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, leichter in heissem. Bemerkenswerth ist die Eigenschaft des Phenylisindazolons, sich in Alkalien zu lösen. Die gleiche Eigenschaft zeigt das von E. Fischer[1]) aus *o*-Hydrazinbenzoësäure dargestellte einfachste Isindazolon.

$C_{13}H_{10}N_2O$. Ber. C 74.29, H 4.76, N 13.33.
Gef. » 74.02, » 5.04, » 13.48.

[1]) Ann. d. Chem. 212, 334.

Reductionsproducte waren nicht zu erhalten, da das Indazolon gegen Reductionsmittel äusserst beständig ist; selbst Natrium in siedendem Alkohol wirkt nicht ein.

Ebenso erfolglos war die Einwirkung von Phosphorpentachlorid zur Ersetzung des Sauerstoffs gegen Chlor. Bei einer Temperatur von 150° findet noch keine Einwirkung statt.

Das Natriumsalz des Phenylisindazolons, $C_{13}H_9N_2ONa$, erhält man, wenn man das Indazolon in verdünnter Natronlauge löst und, wenn nöthig, zur Krystallisation eindampft. Es ist in Wasser leicht löslich und wird durch concentrirte Natronlauge daraus gefällt. Zur Analyse wurde es aus wenig Wasser krystallisirt und in kleinen gelblichen Krystallen, die 5 Moleküle Krystallwasser einschliessen, erhalten.

$C_{13}H_9N_2ONa + 5H_2O$. Ber. H_2O 27.59.
Gef. » 27.15.

$C_{13}H_9N_2ONa$. Ber. Na 9.91. Gef. Na 9.73.

Benzoylphenylisindazolon, $C_{13}H_9N_2O.CO.C_6H_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 2 g des Phenylisindazolons in der berechneten Menge Natronlauge und giebt die für ein Molekül berechnete Menge Benzoylchlorid allmählich unter Umschütteln hinzu. Das Schütteln setzt man fort, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Während dieser Operation hat sich die Benzoylverbindung als schmieriges Product abgeschieden und wird am besten zunächst aus der alkalischen Flüssigkeit durch Ausäthern gewonnen. Durch Krystallisation aus Alkohol bei Eiskühlung lässt sich der Körper in Nadeln erhalten, die noch einige Male aus Alkohol umkrystallisirt werden. Beim längeren Stehen krystallisirt das Benzoylphenylisindazolon in zu runden Warzen vereinigten schönen, farblosen Nadeln. Sie schmelzen bei 89°. In Wasser ist der Körper schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether.

$C_{20}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 76.43, H 4.46, N 8.92.
Gef. » 76.46, » 4.83, » 9.82.

Methylphenylisindazolon, $C_{13}H_9N_2O.CH_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 2 g Indazolon in der äquivalenten Menge methylalkoholischer Kalilauge und erhitzt mit Jodmethyl im Ueberschuss während 2 Stunden im Rohr auf ca. 100°. Nach dem Verjagen des Methylalkohols wird der Rückstand zur Entfernung des ausgeschiedenen Jods mit verdünnter Natronlauge in der Kälte behandelt und aus dieser alkalischen Lösung die darin suspendirte Methylverbindung des Indazolons mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt der Körper als Oel zurück, das beim Reiben mit dem Glasstabe erstarrt. Die Krystallisation lässt sich

bei Anwendung guter Kühlung in der Weise bewirken, dass man zu der Lösung in Alkohol vorsichtig Wasser zufügt, bis eine geringe Trübung bestehen bleibt, und die Krystallisation durch Eintragen eines festen Partikelchens anregt. Dann erhält man die Verbindung in langen, sehr dünnen, farblosen, glänzenden Nadeln, während sich ohne Kühlung der Körper leicht ölig abscheidet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 54—55°. In Wasser ist er unlöslich, löst sich aber spielend in Alkohol und Aether. Die Verbindung enthält 1 Molekül Krystallwasser.

$C_{14}H_{12}N_2O + H_2O$. Ber. H_2O 7.43.
Gef. » 7.53.

$C_{14}H_{12}N_2O$. Ber. C 75.00, H 5.36, N 12.50.
Gef. » 74.85, » 5.68, » 12.79.

Nitrosodiphenylamin-*o*-carbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\N(NO)C_6H_5\end{matrix}$.

Die Oxydation des Indazolons wird mit Kaliumpermanganat in der Weise ausgeführt, dass 4 g Indazolon mit einem geringen Ueberschuss von Natronlauge in der hundertfachen Menge Wasser gelöst und in die kalte Lösung 6 g Kaliumpermanganat in 120 g Wasser unter häufigem Umrühren während 5—6 Stunden eingetragen werden. Das nach zehnstündigem Stehen unverändert gebliebene Permanganat wird mit Alkohol zerstört, filtrirt und die Säure durch Salzsäure ausgefällt. Die angegebene Permanganatmenge beträgt das anderthalbfache der berechneten Quantität; dieser Ueberschuss erwies sich zur Erzielung einer guten Ausbeute als nothwendig. Die Säure krystallisirt aus Benzol in gut ausgebildeten, gelben Krystallen, welche 1 Mol. Krystallbenzol enthalten, das beim Stehen im Vacuum entweicht. In Alkohol, Aether und Aceton löst sie sich leicht schon in der Kälte, schwer in Wasser und Ligroïn. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 120—125° und zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Die Ausbeute betrug gegen 50 pCt. der Theorie.

$C_{13}H_{10}N_2O_3 + C_6H_6$. Ber. C_6H_6 24.38.
Gef. » 24.72.

$C_{13}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 64.46, H 4.13, N 11.57.
Gef. » 64.36. » 4.40, » 11.74.

Das Silbersalz, $C_{13}H_9N_2O_3Ag$ wird aus der Lösung der Säure in Ammoniak als käsiger hellgelber Niederschlag gefällt.

$C_{13}H_9N_2O_3Ag$. Ber. Ag 30.94, C 44.70, H 2.58, N 8.02.
Gef. » 30.58, » 45.02, » 2.82, » 8.27.

Diphenylamin-*o*-carbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NH.C_6H_5\end{matrix}$.

Die Reduction der Nitrososäure wird in Eisessiglösung mit Zinkstaub ausgeführt. Man giebt in die abgekühlte Lösung in kleinen

Portionen den Zinkstaub hinzu und hält durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser die Lösung, die sich bedeutend erwärmt, auf der niedrigen Temperatur. Nach Beendigung der Reaction wird vom Zinkstaub abfiltrirt. Durch Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser wird die neue Säure gefällt. Ein Theil des Reductionsproductes ist im Zinkstaub enthalten und kann mit Alkohol ausgekocht und gleichfalls mit Wasser aus der Lösung gefällt werden. Zur Reinigung löst man die entstandene Säure in Natriumcarbonat und fällt sie wieder mit Säuren. In den meisten Fällen ist es nothwendig, die Säure nochmals in verdünnter Natronlauge zu lösen und mit Thierkohle zu kochen; nach dieser Operation wird sie aus der filtrirten alkalischen Lösung als rein weisser Niederschlag gefällt. Sie krystallisirt dann aus Alkohol, der mit Wasser etwas verdünnt ist, in schönen farblosen Nadeln, die bei 182° schmelzen. Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Aether und heissem Benzol, sie krystallisirt daraus in farblosen Nadeln. In heissem Alkohol ist sie leicht löslich, und auch in der abgekühlten Lösung fällt mit Wasser noch ein beträchtlicher Niederschlag. Wie schon erwähnt, stimmt die von uns als Diphenylamin-*o*-carbonsäure bezeichnete, durch die Reduction erhaltene Säure mit einer Substanz, der von A. Claus und Nikolaysen dieselbe Constitution, allerdings nicht mit Sicherheit, zugeschrieben wurde, nicht überein. Die Löslichkeit in Alkohol ist nicht dieselbe und der Schmelzpunkt, der zu 222° angegeben wird, weicht von dem von uns beobachteten um 40° ab. Es scheint also, dass die Claus'sche Säure nicht die angegebene Constitution besitzt, zumal Claus und Nikolaysen selbst schon einen derartigen Zweifel ausgesprochen haben.

$C_{13}H_{11}NO_2$. Ber. C 73.24, H 5.16, N 6.57.
Gef. » 73.36, » 5.36, » 6.62.

Silbersalz, $C_{13}H_{10}NO_2Ag$. Dieses Salz wird aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure durch Silbernitrat als weisser Niederschlag gefällt.

$C_{13}H_{10}NO_2Ag$. Ber. Ag 33.75, N 4.37.
Gef. » 33.57, » 4.69.

Die Ueberführung der Diphenylamincarbonsäure in Diphenylamin geschah in der Weise, dass das Baryumsalz der Säure, mit Kalk gemengt, aus einer Retorte destillirt wurde. Man erhält ein bald erstarrendes öliges Destillat, welches in Aether gelöst und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. In ihren Löslichkeitsverhältnissen und dem Schmelzpunkt, welcher bei 54° liegt, stimmt die erhaltene Substanz mit dem Diphenylamin überein, auch zeigt sie die für diese Base so charakteristische Blaufärbung mit concentrirter Schwefelsäure und einer Spur salpetriger Säure.

N-Anilido-β-phentriazon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.N.NH.C_6H_5\\ N=N\end{matrix}$.

Diese Verbindung entsteht, wie bereits erwähnt, bei der Darstellung des Phenylisindazolons als Nebenproduct, doch konnte sie nicht in allen Fällen erhalten werden und ihre Menge war gegenüber derjenigen des Indazolons stets nur eine sehr geringe. Die Trennung der beiden Producte durch Natronlauge ist bereits beschrieben worden. Das Triazin löst sich sehr leicht in Aceton, etwas schwerer in Benzol, es bildet schöne gelbe Nadeln, die unter plötzlicher Zersetzung bei 135° schmelzen.

$C_{13}H_{10}N_4O$. Ber. C 65.55, H 4.20, N 23.53.
Gef. » 65.59, » 4.54, » 23.82.

o-Nitrophenylacetanilid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CO.NH.C_6H_5\\ NO_2\end{matrix}$.

Die Darstellung des für die Gewinnung des Anilids erforderlichen *o*-Nitrophenylessigsäurechlorids in reinem Zustande ist uns nicht gelungen, doch lässt sich eine absolut ätherische Lösung desselben auf folgende Weise gewinnen.

Die nach der Methode des Einen[1]) von uns hergestellte *o*-Nitrophenylessigsäure wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid gemischt und das erhaltene Gemenge von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid, da die Destillation ohne Zersetzung des ersteren nicht ausführbar war, folgendermaassen getrennt. Das Gemisch wird so lange mit Ligroïn geschüttelt, bis keine Volumabnahme mehr eintritt und alles Phosphoroxychlorid in Lösung gegangen ist. Die zurückbleibende hellbraune Flüssigkeit, welche das rohe Nitrophenylessigsäurechlorid darstellt, wird in absolutem Aether aufgenommen und diese Lösung direct zur Darstellung des *o*-Nitrophenylacetanilids benutzt, indem sie in die gleichfalls absolut ätherische Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin (berechnet auf die angewandte Menge *o*-Nitrophenylessigsäure) eingetragen wird. Der erhaltene weisse, krystallinische Niederschlag wird zur Entfernung des entstandenen salzsauren Anilins mit Wasser ausgekocht; dabei bleibt ein weisser, krystallinischer Körper zurück, der das erwartete Anilid darstellt. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 158—159° (uncorr.).

In Alkohol ist der Körper in der Hitze leicht löslich, schwer in der Kälte. Schwer löst er sich in Aether und Benzol. Aus letzterem krystallisirt er in weichen, weissen Nadeln. Sehr leicht löst sich das Anilid in Aceton, fast unlöslich ist es in Wasser.

$C_{14}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 65.62, H 4.69, N 10.94.
Gef. » 65.34, » 4.92, » 11.25.

[1]) Reissert, diese Berichte 30, 1043.

o-Amidophenylacetanilid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 . CO . NH . C_6H_5\\NH_2\end{matrix}$.

Die Reduction des o-Nitrophenylacetanilids wird mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Weise ausgeführt, dass das Nitroanilid in wenig Wasser gelöst und die einander entsprechenden Mengen Zinnchlorür und Salzsäure im Ueberschuss zugegeben werden, worauf die Mischung im Schüttelapparat längere Zeit geschüttelt wird. Dann wird die Flüssigkeit abgesaugt. Aus dem Filtrat fällt beim Alkalischmachen eine geringe Menge einer basischen Substanz. Sie wird aus Alkohol unter Zusatz von Wasser oder aus Benzol umkrystallisirt. Die farblosen Krystalle zeigen den Schmp. 132°. In Wasser löst sich die Substanz wenig, sehr leicht aber in Alkohol und Aether. Durch die Analyse erweist sie sich als das o-Amidophenylacetanilid. Das Ungelöste dagegen, das abfiltrirt wurde, ist zum kleinen Theil unangegriffenes Nitroanilid, zum grössten Theil aber Oxindol. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die für das Oxindol charakteristischen, langen, farblosen Nadeln. Sie zeigen den richtigen Schmp. 120°. Auch die übrigen Lösungsverhältnisse stimmen mit den für das Oxindol angegebenen überein. An Menge übertrifft das Oxindol das gleichzeitig entstehende o-Amidophenylacetanilid derart, dass es den weit überwiegenden Theil des Reductionsproductes bildet, die Ausbeute an Anilid ist verschwindend. Bei der Reduction von 20 g o-Nitrophenylacetanilid wurden 0.5—0.6 g des o-Amidophenylacetanilids erhalten. Davon wurden zunächst die folgenden Analysen ausgeführt und mit dem verbleibenden Rest der Base eine Diazotirung vorgenommen, die kein befriedigendes Resultat ergab. Bei der Schwierigkeit, eine für die Diazotirung einigermaassen ausreichende Menge des o-Amidophenylacetanilids zu gewinnen, musste auf die Fortsetzung dieses Versuches verzichtet werden.

$C_{14}H_{14}N_2O$. Ber. C 74.33, H 6.19, N 12.39.
Gef. » 74.18, » 6.54, » 12.61.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 27. März 1899.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Bethmann, Dr. F., Hannover;
Bischkopf, Dr. E., München;
Rülke, K., Leipzig;
Smith, Dr. L., Paris;
Friedemann, Dr. W., Berlin;
Croner, F., Heidelberg;
Rumpf, H., Rostock;
Rückforth, R., Stettin;
Pickard, Dr. H. R., Edgbaston;
Gaudourine, W., Mülhausen;
Forel, G., Strassburg;
Blanksma, J. J., Amsterdam;
Danneel, Dr. H., Göttingen;
Rössner, Dr. H., München;
Bode, A., München;
Meyer, E., Friedrichshagen;
Frahne, Dr. H. Landshut;
Ilzhofer, H., Berlin;
Dünkelsbühler, J., Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Kerkovius, Leo, Riga, Gertrudstr. 13 (durch E. Wedekind und P. Jacobson);
Deusch, Director Dr. Ludwig, Brasso (Ungarn) (durch S. Neumann und P. Jacobson);
Hirsch, Silvain, Basel, chem. Lab. der Universität (durch I. Piccard und F. Fichter);
Milch, Alfred, Berlin W., Kurfürstendamm 20—21 (durch F. Saulmann und H. Itzig).

Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

109. R. Stollé: Ueber die Acetylderivate des Hydrazins.

[Vorl. Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]
(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Acethydrazid, $CH_3CO.NH.NH_2$, ist schon vor längerer Zeit von Curtius und Schöfer[1]) durch Einwirkung von Essigester auf Hydrazinhydrat dargestellt worden.

Di-, Tri- und Tetra-acetyl-hydrazin habe ich durch Erhitzen von Hydrazinhydrat mit Essigsäureanhydrid gewonnen.

$$N_2H_4.H_2O + 3(CH_3CO)_2O = CH_3CO.NH.NH.COCH_3 + 4CH_3.COOH.$$
$$N_2H_4.H_2O + 4(CH_3CO)_2O = (CH_3CO)_2N.NH.COCH_3 + 5CH_3.COOH.$$
$$N_2H_4.H_2O + 5(CH_3CO)_2O = (CH_3CO)_2N.N(COCH_3)_2 + 6CH_3.COOH.$$

Diacetylhydrazin krystallisirt aus heissem Alkohol in Krusten; leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, etwas löslich in Chloroform; schmilzt bei 138° und siedet bei 15 mm Druck unzersetzt bei 209°.

$C_4H_8N_2O_2$. Ber. C 41.37, H 6.89, N 24.13.
Gef. » 41.43, » 6.97, » 24.36.

Triacetylhydrazin ist eine farblose, zähflüssige Masse, die auch bei Abkühlung auf —20° nicht krystallinisch erstarrt; leicht löslich in Alkohol und Aether; anscheinend nicht unzersetzt löslich in Wasser, da die wässrige Lösung deutlich sauer reagirt; siedet unter 15 mm Druck bei 180—183°.

$C_6H_{10}N_2O_3$. Ber. C 45.56, H 6.32, N 17.72.
Gef. » 45.77, » 6.44, » 17.61, 17.71.

Die Ausbeute ist schlecht.

Tetraacetylhydrazin krystallisirt aus Alkohol und Aether in schönen, grossen Krystallen, aus letzterem Lösungsmittel auch in feinen Nadeln. In Wasser löst es sich sehr langsam, schneller beim Erhitzen, unter Zersetzung; schmilzt bei 85° und siedet bei 15 mm Druck unzersetzt bei 141°. Unter gewöhnlichem Druck auf 300—350° erhitzt, zerfällt Tetraacetylhydrazin in Essigsäureanhydrid und Dimethylfurodiazol.

$C_8H_{12}O_4N_2$. Ber. C 48.00, H 6.00, N 14.00.
Gef. » 48.04, » 6.01, » 14.18.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

---

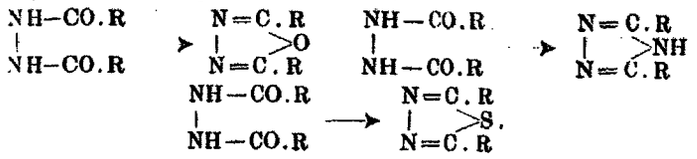
[1]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 185.

110. R. Stollé: Ueber die Ueberführung der secundären Säurehydrazide in Derivate des Furodiazols, Pyrrodiazols und Thiodiazols.

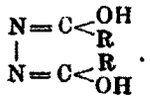
[Vorläufige Mittheil. aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Entsprechend der Ueberführung der γ-Diketone in Derivate des Furfurans, Pyrrols und Thiophens lassen sich aus den von Curtius entdeckten, secundären symmetrischen Säurehydraziden, R.CO.NH.NH.CO.R, durch Erhitzen oder Einwirken wasserentziehender Mittel Abkömmlinge des Furodiazols, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak oder Chlorzinkammoniak Abkömmlinge des Pyrrodiazols und durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid Abkömmlinge des Thiodiazols gewinnen.



In wie weit für die secundären Säurehydrazide oder Dihydrazide die Pseudoform



in Betracht zu ziehen ist, bleibt der Erörterung in der demnächst erscheinenden, ausführlichen Mittheilung vorbehalten.

Ich lasse nur die Daten für die Dimethyl- und Diphenyl-Abkömmlinge folgen.

Diacethydrazid (vergl. vorstehende Abhandlung).

Dimethylfurodiazol wird beim Erhitzen von Diacethydrazid mit Chlorzink oder Phosphorpentoxyd, aber in schlechter Ausbeute, erhalten. Man gewinnt es durch Erhitzen von Tetracetylhydrazin, welches ziemlich glatt in Dimethylfurodiazol und Essigsäureanhydrid zerfällt, sowie bei der Darstellung des Di-, Tri- und Tetra-acetyl-hydrazins, wobei Dimethylfurodiazol als Nebenproduct entsteht. Wasserhelle Flüssigkeit, in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Sdp. 178—179°.

$C_4H_4N_2O$. Ber. C 48.98, H 6.12, N 28.57.
Gef. » 49.24, » 6.29, » 28.47.

Dimethylpyrrodiazol entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Di- und Tetra-acetyl-hydrazin bei 200°, sowie beim Erhitzen eines innigen Gemenges von Diacethydrazid und Chlor-

zinkammoniak auf 250°. Beim Eindunsten seiner ätherischen Lösung gewinnt man es als weisse, lockere Masse, die unter 19 mm Druck unzersetzt bei 159° siedet und bei 141—142° schmilzt; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$C_4H_7N_3$. Ber. C 49.48, H 7.21, N 43.29.
Gef. » 49.50, » 7.26, » 43.48.

Dimethylthiodiazol wird durch Erhitzen von Diacethydrazid mit Phosphorpentasulfid gewonnen und nach Destillation im Vacuum als weisse, krystallinisch erstarrende Masse vom Schmp. 64° erhalten. Sdp. 89° bei 14 mm Druck. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$C_4H_6N_2S$. Ber. C 42.10, H 5.26, N 24.56, S 28.07.
Gef. » 42.21, » 5.28, » 24.65, » 28.21.

Dibenzhydrazid zerfällt, wenn genüg endlange auf 250—300° erhitzt, wie auch unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel, glatt in Diphenylfurodiazol und Wasser.

Diphenylfurodiazol oder Diphenyldiazoxol, schon von anderer Seite, besonders von Pinner[1]), untersucht. Sdp. 231° bei 13 mm Druck.

$C_{14}H_{10}N_2O$. Ber. C 75.67, H 4.50, N 12.61.
Gef. » 75.43, » 4.46, » 12.61.
Mol.-Gew.-Best. Ber. 222. Gef. 219.4. 226.9.

Diphenylpyrrodiazol oder Diphenyltriazol wurde durch Erhitzen von Dibenzhydrazid mit Chlorzinkammoniak gewonnen und zeigte die schon von Pinner[2]) festgestellten Eigenschaften.

Diphenylthiodiazol entsteht beim Erhitzen von Dibenzhydrazid mit Phosphorpentasulfid; krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 141—142°, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether. Sdp. 259° bei 17 mm Druck.

$C_{14}H_{10}N_2S$. Ber. C 70.58, H 4.20, N 11.76, S 13.44.
Gef. » 70.20, » 4.39, » 11.79, » 13.10.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 297, 263. [2]) Ann. d. Chem. 297, 255.

111. R. Stollé: Ueber benzalhydrazinsulfosaure Salze.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Lässt man wasserfreies Hydrazin auf Kaliumpyrosulfat einwirken, so erhält man hydrazinsulfosaures Hydrazin.

$$2N_2H_4 + S_2O_7K = N_2H_3 . SO_3H . N_2H_4 + SO_4K_2.$$

Löst man dann das Reactionsgemisch unter gleichzeitiger Neutralisation mit Kaliumbicarbonat in Wasser, schüttelt die Lösung mit Benzaldehyd aus, filtrirt von dem ausgeschiedenen Benzalazin ab und dampft das Filtrat im Vacuum vorsichtig zur Trockne, so kann man dem Rückstand benzalhydrazinsulfosaures Kalium durch Auskochen mit viel Alkohol entziehen. Die Ausbeuten sind sehr schlecht.

Benzalhydrazinsulfosaures Kalium ist auch in heissem Alkohol wenig löslich und krystallisirt aus der Lösung in glänzenden Blättchen. Es scheint leicht unter Aufnahme von Wasser und Uebergang in hydrazinsulfosaures Kalium etwas Benzaldehyd zu verlieren,

$$C_6H_5.CH:N.NH.SO_3K + H_2O = C_6H_5.CHO + NH_2.NH.SO_3K,$$

sodass die Analysen auch der wiederholt umkrystallisirten Substanz, die keine Spur eines schwefelsauren Salzes mehr enthielt, stets für den Kohlenstoff zu geringe Werthe ergaben.

$C_7H_7N_2SO_3K$.
Ber. N 11.76, K 16.38, S 13.44, H 2.94, C 35.29.
Gef. » 11.35, 11.72, » 16.52, » 13.64, » 3.30, 3.51, » 33.86, 33.46.

Die wässrige Lösung des benzalhydrazinsulfosauren Kaliums giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, färbt sich aber auf Zusatz von Barytlösung stark gelb, wobei sich nach und nach ein rosafarbenes Pulver abscheidet, welches stark basisch reagirt und ein basisches Baryumsalz der Benzalhydrazinsulfosäure darstellt. Auch dessen Verbrennung ergab für den Kohlenstoff einen zu niedrigen Werth. Vielleicht entspricht das Salz der Constitutionsformel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH:N . NH . SO_3 \\ C_6H_5 . CH:N . NH . SO_3 \end{matrix} \Big\rangle O \Big\langle \begin{matrix} Ba \\ Ba \end{matrix}$$

$C_{14}H_{14}N_4S_2O_7Ba_2$. Ber. Ba 39.82, N 8.13, C 24.41, H 2.03.
Gef. » 39.57, 39.49, » 8.00, » 23.39, » 2.43.

Die benzalhydrazinsulfosauren Salze reduciren ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen und spalten sich beim Kochen mit verdünnten Säuren leicht und vollständig in Benzaldehyd, Hydrazin und Schwefelsäure.

Kocht man benzalhydrazinsulfosaures Kalium andauernd in wässriger Lösung, so spaltet sich dasselbe in Benzaldehyd und hydrazinsulfosaures Kalium, womit aber gleichzeitig eine, wenn auch ver-

hältnissmässig geringe Spaltung in Hydrazin und Schwefelsäure verbunden ist. Das dann durch Eindampfen im Vacuum gewonnene hydrazinsulfosaure Kalium enthält daher stets deutlich nachweisbare Mengen schwefelsauren Salzes. Löst man das so erhaltene hydrazinsulfosaure Kalium in Wasser, versetzt mit einem Ueberschuss von Baryumchlorid und das Filtrat dann mit Salzsäure, so scheiden sich nach und nach schon in der Kälte, sehr schnell beim Erwärmen, neue beträchtliche Mengen von Baryumsulfat ab.

Hydrazinsulfosaures Kalium reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

---

112. Martin Freund und Heinrich P. Schwarz: Beitrag zur Kenntniss des Cevadins.

(Mittheilung aus dem chem. Labor. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 13. März.)

Zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurde das Präparat verwendet, welches von E. Merck in Darmstadt unter der Bezeichnung »Veratrinum purissimum crystallisatum (Cevadin)« in den Handel gebracht wird und von welchem uns die Fabrik ein grösseres Quantum gütigst zur Verfügung gestellt hatte. Da das Material, welches aus Nädelchen bestand, nicht den von E. Schmidt[1]) angegebenen Schmp. 205° zeigte, sondern schon bei 110° sich aufzublähen begann, und allmählich in ein durchsichtiges Harz überging, so wurde das Präparat einige Male aus Alkohol umkrystallisirt, ohne dass sich aber die Erscheinungen wesentlich änderten. Es ergab sich bald, dass ein Gehalt an Krystallalkohol die Ursache für den niedrigen Zersetzungspunkte bildete. Bei 100° entweicht die Gesammtmenge des Krystallalkohols nur sehr langsam; constantes Gewicht lässt sich in einigen Stunden erreichen, wenn man erst bei 100° trocknet und die Temperatur allmählich auf 130—140° steigert. Die so getrocknete Substanz schmilzt bei 205°.

0.9910 g Sbst. verloren: 0.1408 g an Gewicht.

$C_{34}H_{49}NO_9 + 2C_2H_6O$. Ber. C_2H_6O 13.4. Gef. C_2H_6O 14.2.

0.1885 g getrockn. Sbst.: 0.4499 g CO_2, 0.1418 g H_2O.

$C_{34}H_{49}NO_9$. Ber. C 64.97, H 8.29.

Gef. » 65.09, » 8.32.

Der Krystallalkohol lässt sich leicht und schnell austreiben, indem man die gepulverte Verbindung mit Wasser kocht. Sie backt dabei zu einer harzigen, halbfesten Masse zusammen, welche nach wenigen

---

[1]) Archiv der Pharm. 1877, 516.

Minuten bei weiterem Kochen fest und krystallinisch wird und dann den Schmp. 205° aufweist. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol geht die Substanz wieder in den alkoholhaltigen Körper über. Beide Präparate, das Krystallalkohol enthaltende sowohl wie das beim Kochen mit Wasser erhaltene, liefern ein und dasselbe Goldsalz, welches, aus Alkohol krystallisirt, den von Ahrens[1]) angegebenen Schmp. 182° besass.

0.2295 g Sbst.: 0.3476 g CO_2, 0.1153 g H_2O.

0.3301 g Sbst.: 0.0682 g Au.

$C_{32}H_{49}NO_9 . HAuCl_4$. Ber. C 41.34, H 5.3, Au 21.06.
Gef. » 41.30, » 5.57, » 20.66.

In der Literatur finden sich verschiedentlich Angaben darüber vor, dass die ursprünglich klaren und durchsichtigen Cevadinkrystalle bald trüb und undurchsichtig werden. E. Schmidt bemerkt ausdrücklich, dass diese Erscheinung nicht auf Verlust von Krystallwasser zurückzuführen sei, da ein Gehalt daran durch die Analyse nicht constatirt werden konnte. Demzufolge kann sein Präparat auch keinen Krystallalkohol enthalten haben, und es ist anzunehmen, dass bei der Krystallisation aus verdünntem Alkohol, wie ihn jener Forscher anwendete, das Alkaloïd sowohl wasser- wie alkohol-frei, mit dem Schmp. 205°, gewonnen wird. Uns ist es allerdings nicht gelungen, diese Vermuthung durch einige dahinzielende Krystallisationsversuche bestätigt zu finden.

Das Cevadin enthält — nach der Zeisel'schen Methode geprüft — keine Methoxylgruppen. Aus den unten erwähnten, von Hrn. Prof. Herzig mit dem Cevin und seinem Jodmethylat ausgeführten Bestimmungen ergiebt sich ferner, dass auch am Stickstoffatom des Cevadins keine Methylgruppe haftet. Lässt man eine ätherische, mit Jodmethyl versetzte Lösung von Cevadin einige Zeit stehen, so scheidet sich das Jodmethylat in Form einer weissen, krystallinischen Masse aus. Dieselbe wird erst über 200° weich, fängt gegen 220° an, sich zu zersetzen und ist bei 230° durchgeschmolzen. In viel heissem Wasser ist das Jodmethylat löslich und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch ab; in verdünntem Alkali löst es sich leicht und fällt beim Neutralisiren wieder aus. Analysirt wurde das Jodmethylat nicht.

Spaltung des Cevadins.

Nach der Angabe von Wright und Luff[2]) zerfällt Cevadin unter der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge nach der Gleichung

$$C_{32}H_{49}NO_9 + H_2O = C_5H_8O_2 + C_{27}H_{43}NO_8$$

in Methylcrotonsäure (Tiglinsäure) vom Schmp. 65° und Cevin, eine amorphe Base von der Zusammensetzung $C_{27}H_{43}NO_8$. Nach Bosetti[3]),

[1]) Diese Berichte 23, 2700. [2]) Journ. chem. Soc. 33, 328.
[3]) Arch. d. Pharm. 1883, 87.

welcher mit einer alkoholischen Lösung von Barythydrat arbeitete, soll der Spaltungsvorgang in folgender Weise verlaufen:

$$C_{39}H_{49}NO_9 + 2H_2O = C_5H_8O_2 + C_{17}H_{45}NO_9$$

und neben Angelikasäure vom Schmp. 46°, eine um ein Molekül Wasser reichere amorphe Base, das Cevidin, liefern. Ahrens vertritt wie Bosetti die Ansicht, dass im Cevadin der Rest der Angelikasäure vorhanden sei, welche durch Umlagerung partiell oder vollkommen in Tiglinsäure übergehen könne. In Bezug auf die Spaltbase konnte Ahrens die Angaben von Bosetti nicht bestätigen; er gelangte, obgleich er alle Operationen vermied, welche eine Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten Cevidin hätten herbeiführen können, zu der von Wright und Luff ermittelten Zusammensetzung $C_{27}H_{43}NO_8$.

Wir haben die Zerlegung des Alkaloïds in folgender Weise bewerkstelligt: Je 20 g des Merck'schen Veratrinum puriss. cryst. (Cevadin) wurden mit 80 ccm absolutem Alkohol übergossen, 80 ccm einer heissgesättigten Lösung von Kaliumhydroxyd in Alkohol hinzugefügt und 15—20 Minuten im Sieden erhalten. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von feinen, filzigen Nadeln, welche aus einer wenig beständigen Kaliumverbindung des Cevins bestehen. Diese Krystalle wurden abgesogen und die alkoholische Mutterlauge, wie unten beschrieben, auf die Spaltsäure verarbeitet. — Die abgesogene Masse wurde auf Thonteller gepresst (Ausbeute ca. 20 g) und dann mit ca. 80—100 ccm Wasser übergossen. Wenn die Substanz schon viel Kohlensäure angezogen hat, so löst sie sich dabei nicht ganz auf; das ungelöst Bleibende besteht dann aus krystallinischem Cevin, dessen Menge erheblich zunimmt, wenn man Kohlensäure in die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit leitet. Zumeist aber löst sich das Kaliumsalz, dem gewöhnlich etwas freies Alkali anhaftet, im zugefügten Wasser klar auf; beim Sättigen mit Kohlensäure sammelt sich die Base in Form einer weichen, klumpigen Masse am Boden des Gefässes an. Die darüberstehende, völlig klare Flüssigkeit wird abgegossen und sondert beim Stehen eine kleine Menge von Cevin in schönen Krystallen ab. Den Klumpen knetet man einige Male mit ein wenig Wasser durch und lässt ihn dann unter Wasser stehen, wobei er sich in wenigen Stunden in eine feste, weisse, krystallinische Masse verwandelt, die zur weiteren Verarbeitung rein genug ist. Aus 100 g Cevadin wurden ca. 60 g der Spaltbase gewonnen. Löst man das so gewonnene Präparat unter gelindem Erwärmen in Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol auf, so scheiden sich — gewöhnlich schon beim Stehen über Nacht — prachtvoll ausgebildete Krystalle ab, welche $3^1/_2$ Moleküle Wasser enthalten, die bei 105—110° leicht abgegeben werden.

0.2046 g lufttrockn. Kryst.: 0.4299 g CO_2, 0.1664 g H_2O.
0.2084 g » » 0.4206 g CO_2, 0.1649 g H_2O.
0.3370 g Sbst. verloren bis auf 140° getrocknet 0.0376 g an Gewicht.
0.3134 g Sbst. » » » » » 0.0366 g » »

$C_{27}H_{13}NO_8 + 3^1/_2 H_2O$. Ber. C 56.64, H 8.74, H_2O 11.01.
Gef. » 57.3, 56.39, » 9.03, 8.99, » 11.1, 11.6.

0.2183 g trockne Sbst.: 0.5076 g CO_2, 0.1719 g H_2O.
0.2110 g trockne Sbst.: 0.4884 g CO_2, 0.1639 g H_2O.
0.2160 g trockne Sbst.: 0.5028 g CO_2, 0.1679 g H_2O.

$C_{27}H_{13}NO_8$. Ber. C 63.65, H 8.44.
Gef. » 63.39, 63.13, 63.48, » 8.74, 8.62, 8.63.

Die von uns erhaltene Spaltbase besitzt also die Zusammensetzung, welche Wright und Luff dem Cevin zugeschrieben haben, und wir glauben, dass unser Product identisch ist mit dem der englischen Forscher, nur mit dem Unterschiede, dass es uns gelungen ist, die Verbindung chemisch rein und im krystallisirten Zustand zu erhalten. Hr. Prof. Dr. Hermann Traube, welcher die Güte hatte, die Cevinkrystalle zu messen, theilt uns Folgendes darüber mit:

Krystallform triklin hemiëdrisch (asymmetrisch). Beobachtete Formen: (100), ($\bar{1}$00), (010), (0$\bar{1}$0), (001), (00$\bar{1}$), (1$\bar{1}$0):

	Gemessen
100 : 001	73°
010 : 001	87° 10'
010 : 100	74° 32'
100 : 1$\bar{1}$0	42° 50'
1$\bar{1}$0 : 0$\bar{1}$0	62° 42

Die wasserhellen Kryställchen zeigen nur die drei Pinakoïde, das Prisma (1$\bar{1}$0) tritt immer nur mit einer schmalen Fläche auf. Alle Flächen zeigen scharfe Auslöschung. Die Substanz ist pyroelektrisch, da sich die Krystalle aber schon bei 60° (durch Wasserverlust) trüben, gelingt es nicht, nähere Bestimmungen auszuführen.

Die getrocknete Substanz beginnt schon gegen 155—160° zu sintern und verwandelt sich unter Aufblähen bei weiterem Erhitzen auf 165—170° in ein durchsichtiges Harz, welches erst bei 195—200° zu einer klaren Flüssigkeit durchgeschmolzen ist.

In verdünnten Säuren ist Cevin leicht löslich, Ammoniak fällt die Base aus ihren Salzen amorph; beim Erwärmen setzt dagegen Cevin aus Ammoniumsalzen Ammoniak in Freiheit. Die amorphe Verbindung ist in kaltem Wasser löslicher, als die krystallisirte Base; die Lösung, welche stark alkalisch reagirt, trübt sich beim Erwärmen. Ammoniakalische Silberlösung ebenso wie Fehling'sche Lösung werden in der Wärme reducirt. In Alkohol ist die Base leicht löslich; Natriumcarbonat vermag die Base aus ihren Salzen nicht abzuscheiden, überschüssige Kalilauge oder Natronlauge verwandeln die anfänglich ausgefallene Base in Alkaliverbindungen.

Cevinkalium. Dasselbe entsteht, wie oben erwähnt, bei der Verseifung des Cevadins mit alkoholischer Kalilauge. Wendet man eine heiss gesättigte Lösung von Kaliumhydroxyd in Alkohol an, so scheint mit dem Cevinkalium etwas Kalihydrat sich auszuscheiden; um für die Analyse ein reines Präparat zu erhalten, verwendet man daher mit Vortheil eine kalt gesättigte Lösung. Die Kaliumverbindung eignet sich zum Nachweis kleiner Mengen von Cevin; fügt man zur alkoholischen Lösung etwas alkoholische Kalilauge hinzu, so beginnt bald die Abscheidung feiner Nadeln, welche, auf Thon im Exsiccator getrocknet, sich gegen 240° schwärzen und bei etwa 246° sich zersetzen.

Zur Analyse wurde die exsiccatortrockne Substanz in einer kohlensäurefreien Atmosphäre bei ca. 100° bis zur Constanz getrocknet. Zwei Präparate verschiedener Darstellung ergaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 13.88 pCt. und 14.2 pCt. Kalium; für die Verbindung $C_{27}H_{41}NO_8K_2$ berechnen sich 13.33 pCt. Das Salz lässt sich weder aus Wasser noch aus Alkohol umkrystallisiren; beide Lösungsmittel führen partielle Dissociation herbei.

Cevinnatrium wird erhalten, indem man fein pulverisirtes Cevin mit starker Natronlauge digerirt. Die Base geht dabei nicht in Lösung und es tritt anscheinend keinerlei Veränderung ein. Doch bleibt das Product, auf Thon im Exsiccator getrocknet, zum Unterschied vom Cevin bis gegen 260° unverändert und zersetzt sich erst gegen 260—265°.

Cevinchlorhydrat, $C_{27}H_{43}NO_8 . HCl + 2H_2O$, wird erhalten, wenn man die Base 5—10 Minuten in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoff belässt und das Product dann in wenig Wasser oder Alkohol löst, wodurch schöne Nadeln vom Schmp. 240° erhalten werden. Das Salz enthält zwei Moleküle Wasser, von denen eines bei 110—120° entweicht. Die so getrocknete Substanz ergab folgende Werthe:

0.2652 g Sbst.: 0.5634 g CO_2, 0.1988 g H_2O.
0.2424 g Sbst.: 0.5166 g CO_2, 0.1791 g H_2O.
0.1557 g Sbst.: 0.3289 g CO_2, 0.1155 g H_2O.

$C_{27}H_{43}NO_8 . HCl + H_2O$. Ber. C 57.5, H 8.16.
Gef. » 57.9, 58.1, 57.6, » 8.3, 8.2, 8.2.

Das bei 110—120° getrocknete Salz erlitt bei 130—135° noch einen Gewichtsverlust von ca. 4 pCt. und gab dann folgende Werthe:

0.2048 g Sbst.: 0.4464 g CO_2, 0.155 g H_2O.

$C_{27}H_{43}NO_8 . HCl$. Ber. C 59.39, H 8.07.
Gef. » 59.45, » 8.41.

Cevinjodmethylat, $C_{27}H_{43}NO_8 . CH_3J$. Löst man trocknes Cevin in wasserfreiem Aether und fügt Jodmethyl hinzu, so scheidet sich bei mehrstündigem Stehen das Jodmethylat als weisse, krystallinische Masse ab. Aus der Lösung in wenig absolutem Alkohol erhält

man auf Aetherzusatz Krystalle, die sich gegen 240—250° zersetzen.

0.2468 g Sbst.: 0.4651 g CO_2, 0.1605 g H_2O.

$C_{28}H_{46}NO_8J$. Ber. C 51.6, H 7.07.
Gef. » 51.4, » 7.22.

Das Jodmethylat enthält, wie uns Hr. Prof. Herzig gütigst mittheilte, eine Methylgruppe am Stickstoff; die Methoxylbestimmung fiel negativ aus. In Uebereinstimmung damit konnte er beim Cevin überhaupt kein Methyl nachweisen.

Untersuchung der bei der Spaltung gebildeten Säuren.

Die alkoholische, stark alkalische Lauge wurde in gelinder Wärme mit Kohlensäure gesättigt, das Filtrat vorsichtig eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die entwässerte ätherische Lösung schied nach dem Einengen etwas Veratrinsäure ab, welche von einem Gehalt unseres Cevadins, welches wir zur Verseifung nicht weiter gereinigt hatten, an Veratrin herrührt. Die beim Verjagen hinterbleibende halbfeste Masse wurde einmal destillirt und siedete zwischen 185—200°. Das Destillat erstarrte beim Stehen zu Krystallen, die aber schon gegen 20—25° schmolzen. Durch Verwandlung in das Calciumsalz liess sich eine Trennung in Tiglinsäure und Angelikasäure bewerkstelligen[1]).

Physiologisches Verhalten von Cevadin und Cevin.

Hr. Dr. Edmund Falk hatte die Güte, die beiden Basen in Form ihrer Chlorhydrate im pharmakologischen Institut der Berliner Universität physiologisch zu untersuchen und theilt uns Folgendes darüber mit:

Das Cevadin besitzt eminent toxische Eigenschaften; es wirkt local reizend; schon wenige Tropfen einer einprocentigen Lösung in ein Kaninchenauge gebracht, erzeugen gleichzeitig Allgemeinerscheinungen, Kaubewegungen und Niesen, jedoch keinen Speichelfluss. In kleinsten Dosen wirkt es bei Kalt- und Warm-Blütern toxisch; 0.001 g Substanz einem Frosch injicirt, erzeugen Lähmung, während aber die Reflexe vollkommen erhalten sind. Das scheinbar vollständig gelähmte Bein wird daher bei Reizung krampfhaft gestreckt. Zu einem ausgesprochenen Krampf kommt es jedoch nicht, der Frosch liegt nach 15 Minuten regungslos in der bekannten Paternoster-Stellung, eine Muskelstarre liess sich nicht beobachten. Hingegen ist die Haut mit Schaum bedeckt, die vermehrte Secretion ist wahrscheinlich durch Drüsenbewegung bedingt. Bei Dosen von 0.01 g tritt in 15 Minuten der Tod ein unter den Zeichen der Herzlähmung. Bei Kaninchen erzeugt es in Dosen von 0.02 g pro Kilo Lähmung, welche durch Streckkrämpfe unterbrochen wird. Durch Lähmung der Athmungsmuskulatur kommt es zu Dyspnoë und dyspnoëischen Krämpfen, eine Temperaturerhöhung tritt erst bei toxischen Dosen zur Zeit der vollständigen Lähmung ein.

---

[1]) Vergl. Pagenstecher, Ann. d. Chem. 195, 108.

Cevin ist wesentlich weniger toxisch; erst bei Dosen von 0.05 g wirkt es bei Kaltblütern lähmend, und zwar wirkt es direct auf die motorischen Nervenendigungen, später auch auf das motorische Centrum ein, die Sensibilität bleibt erhalten. Beim Warmblütern ist 0.1 pro Kilo Kaninchen die toxische Dosis, sie erzeugt gleichfalls Lähmung, gleichzeitig bestehen andauernde krampfhafte Schleuderbewegungen des Kopfes, in späterem Stadium treten krampfhafte Zuckungen der Extremitäten hinzu. Temperatur herabsetzend wirkt es nicht, auch bei künstlich erzeugter Fiebertemperatur — Einspritzen von virulenten Pyocyanenculturen — setzt es die Temperatur nicht herab. Es erzeugt zwar geringe locale Anästhesie, dieselbe ist jedoch therapeutisch nicht verwerthbar, da sie mit Reizung der Schleimhäute verbunden ist. Bei Menschen wirkt es nicht anästhesirend.

---

113. Hans Verwer und Friedrich Groll: Zur Frage des Kohlenstoffgehaltes elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens.

Bemerkungen zu einem Aufsatz der HHrn. S. Avery und Benton Dales.

[Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. März.)

In Heft No. 1 dieser Berichte (S. 64) vom 23. Januar 1899 veröffentlichen die HH. S. Avery und Benton Dales eine Arbeit über »Die Fehlerquellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens«. Unter Anderem wird hier die elektrolytische Ausscheidung des Eisens aus der mit oxalsaurem Ammonium versetzten Lösung des Eisenammoniumoxalates [1]) besprochen. Die Verfasser kommen zu dem Schluss, dass 1. das Eisen nach dieser Methode nicht vollständig abgeschieden werde, sondern dass die abgegossene Lösung noch eisenhaltig sei; 2. dass die Eisenniederschläge trotzdem ein zu hohes Gewicht zeigen, was einem Gehalte derselben an Kohlenstoff zuzuschreiben sei.

Trotzdem die genannten Herren in ihrer Arbeit den vollgültigen experimentellen Beweis für diese Behauptung erbracht zu haben scheinen, so stehen doch ihre Beobachtungen in so schroffem Gegensatz zu den langjährigen Erfahrungen, die im hiesigen Laboratorium mit der Eisenelektrolyse gemacht worden sind, dass eine Nachprüfung ihrer Angaben nicht ganz zwecklos erschien.

Was zunächst die unvollständige Abscheidung des Eisens aus der Lösung angeht, so sei bemerkt, dass es in Classen's »Analyse durch Elektrolyse« wörtlich heisst [1]): »Zur Erkennung der Endreaction

---

[1]) Classen, quantit. Anal. dch. Elektrolyse, IV. Aufl., S. 148 u. ff., engl. Ausgabe, III. Aufl., S. 137.

nimmt man mit Hülfe eines Capillarrohres eine geringe Menge der entfärbten Flüssigkeit aus der Schale heraus, übersättigt mit Chlorwasserstoffsäure und versetzt mit Rhodankalium.«

Wenn man die ungemeine Empfindlichkeit der Rhodankaliumreaction in Betracht zieht, so kann man wohl eine dieser Bedingung genügende Elektrolytflüssigkeit als im Sinne des Analytikers vollkommen eisenfrei bezeichnen. Es kann also keine Bestimmung »genau nach Classen« ausgeführt sein, wenn die abgegossene Lösung noch Eisen enthält. Zur Prüfung der Elektrolytflüssigkeit auf Eisen nach ausgeführter Elektrolyse dampften wir die abgegossenen Flüssigkeiten von acht, unten angeführten Eisenelektrolysen stark ein; der Rückstand lieferte nach vorangegangener Oxydation weder mit Rhodankalium, noch sonst irgend einem Reagens die geringste Eisenreaction. Wohl ist es aber in einzelnen Fällen beobachtet worden, dass die durchlochten Uhrgläser, die während der Dauer der Elektrolyse die Platinschale bedeckten, an der Unterseite kleine, gelbe Pünktchen zeigten, die sich beim Lösen mit Salzsäure und Betupfen mit Rhodankalium als eisenhaltig erwiesen. Diese Pünktchen rühren einfach von minimalen Theilchen der Elektrolytflüssigkeit her, welche durch die von der Platinanode aufsteigenden Gasblasen mitgerissen und an's Uhrglas gespritzt waren, eine Fehlerquelle, der doch gewiss leicht abzuhelfen ist. Die beistehende Analysenreihe zeigt deutlich ein sehr geringes, die Brauchbarkeit der Methode wohl nicht beeinträchtigendes Mindergewicht der Eisenniederschläge gegenüber der theoretischen Menge. »Eingewogene Substanz« war reines, umkrystallisirtes Eisenoxydulammoniumsulfat. Es wurden ca. 8 g Ammoniumoxalat zu jeder Analyse verwendet und die Bestimmung bei 50—60° ausgeführt.

No.	Eingewogene Substanz g	Ampères pro qdm Kathodenfläche	Volt	Dauer des Versuches	Fe gefunden	Fe berechnet
I.	1.0011	1	3	3½ Std.	0.1425	0.1430
II.	1.1375	1	2.8	3 Std. 10 Min.	0.1612	0.1625
III.	1.0685	0.95	2.5	15 Std. (üb. Nacht)	0.1500	0.1526
IV.	1.1585	0.95	3	15 Std. (üb. Nacht)	0.1649	0.1655
V.	1.4824	0.95—1	2.5	4 Std. 20 Min.	0.2115	0.2117
VI.	2.1068	1.05	2.6—2.8	4 Std. 20 Min.	0.3003	0.30097
VII.	1.2080	1	2.9	4 Std. 15 Min.	0.1721	0.17257
VIII.	2.2494	1.1	3	4 Std. 15 Min.	0.3200	0.3218

Hiermit schien uns zur Genüge dargethan, dass weder Eisen in der Lösung verbleibt, noch dass die Niederschläge zu schwer ausfallen.

Um nun auch festzustellen, ob thatsächlich die nach der Ammoniumoxalatmethode erhaltenen Eisenniederschläge nachweisbare

Mengen von Kohlenstoff enthalten, wurde im Wesentlichen die Versuchsanordnung der HHrn. Avery und Dales beibehalten. Als Kathode diente eine Platinplatte von 1 qdm Grösse, schwach mattirt, als Anode eine ebensolche, doch unmattirt. Zwischen diesen wurde eine nach Classen's Vorschrift bereitete Lösung von Mohr'schem Salz in Ammoniumoxalatlösung elektrolysirt. Nach der Elektrolyse wurde die mit Eisen beschlagene Kathode zusammengerollt und in ein sorgfältig ausgeglühtes Verbrennungsrohr geschoben, worin das Eisen auf die übliche Weise im Sauerstoffstrome verbrannt wurde.

Es wurde eine Sauerstoffbombe benutzt, deren Gas, da es Kohlensäure enthielt, vor dem Eintritt in den Ofen durch ein System von Absorptionsgefässen mit Kalilauge und Barytwasser geleitet wurde. Die aus dem Ofen entweichenden Gase wurden in Barytwasser aufgefangen. Bei keinem einzigen der Versuche war eine Trübung des Barytwassers wahrzunehmen. Verbrannt wurden:

1. ein Niederschlag von 0.745 g Fe;
2. » » » 0.305 g Fe;

ausserdem noch eine ganze Reihe von nicht gewogenen Niederschlägen.

Um ganz sicher zu gehen, wurden in Platinschalen in einem Falle 0.8915 g Eisen, ein andermal 1.4675 g in schön metallischer Form mit Ammoniumoxalat elektrolytisch niedergeschlagen, diese Niederschläge wurden in einer Lösung von Kupferchlorid-Chlorammonium aufgelöst[1]). Es liess sich nicht die Spur eines Rückstandes in der Lösung entdecken. Es war also sicherlich in keinem der beobachteten Fälle auch nur die geringste Menge von Kohlenstoff im Eisenniederschlag vorhanden, was sich mit früher hier gemachten Beobachtungen deckt.

Wir glauben daraufhin annehmen zu dürfen, dass, im Gegensatz zu den Beobachtungen der HHrn. Avery und Dales, der Gebrauch des Ammoniumoxalates bei der Elektrolyse von Eisensalzen keine Veranlassung giebt zur gleichzeitigen Ausscheidung von Kohlenstoff an der Kathode, sei es als solcher, sei es als Metallcarbid, dass ferner die Eisenniederschläge kein zu hohes Gewicht ergeben, sowie dass das Eisen ganz vollständig aus der Lösung ausgeschieden wird.

Offenbar zeigen die Oxalsäure und ihre Salze hierin ein anderes Verhalten, als z. B. die Citronensäure und Weinsäure und deren Salze. Es mag hierbei erinnert werden an das Verhalten der Oxalsäure an und für sich bei der Elektrolyse, wobei sie nach den

---

[1]) Classen, Quantit. Anal., IV. Aufl., S. 244. Fresenius, Quantit. Anal., II., S. 415.

Forschungen von Brester[1]), Bourgoin[2]) Balbiano und Alessi[3]), Bunge[4]), Renard[5]) an der Kathode nur Wasserstoff, an der Anode Kohlenoxyd und Kohlensäure liefert. In der Wärme tritt an der Anode nur Kohlensäure auf. Gerade auf diesem Verhalten beruht die weitgehende Verwendbarkeit der oxalsauren Salze, die sich der freien Säure völlig analog verhalten, zur Metallelektrolyse, im Gegensatz zu anderen organischen Säuren und ihren Salzen. Darauf deutet auch schon die Constitution der Oxalsäure hin, der ja ausser in den Carboxylgruppen jeder Kohlenstoffgehalt abgeht. Dass der Gebrauch der Citronensäure und der Weinsäure, die noch andere kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, bei der Eisenelektrolyse die Bildung kohlenstoffhaltiger Niederschläge bewirkt, erscheint an und für sich schon viel glaubhafter. In der That wurde schon früher durch die auf Veranlassung von Classen angestellten Versuche Heidenreich's[6]) bestätigt, dass mit Benutzung dieser letzteren beiden Säuren elektrolytisch abgeschiedenes Eisen relativ viel Kohlenstoff enthält[7]).

Der Frage des Kohlenstoff- und Phosphor-Gehaltes von Eisenniederschlägen, die aus Ammoniummetaphosphatlösungen erhalten werden, näherzutreten, unterliessen wir vorab, da diese Methode hier nicht geübt wird.

Wir gedenken jedoch, auch in dieser Richtung weitere Versuche anzustellen.

114. P. Petrenko-Kritschenko: Ueber Tetrahydropyronverbindungen.

(Eingegangen am 15. März.)

[Zweite Mittheilung.]

Mit dieser kleinen Notiz will ich meine erste Mittheilung[8]) über die in der Ueberschrift genannten Verbindungen ergänzen. Die Umwandlung der Hydropyrone in ungesättigte Ketone:

$$\begin{array}{c} CH_2 . CO . CH_2 \\ R . CH - O - CH . R \end{array} = \begin{array}{c} CH . CO . CH \\ R . CH \qquad CH . R \end{array} + H_2O$$

[1]) Jahresber. f. Chem. 1867, 87. [2]) Compt. rend. 67, 97.
[3]) Gazz. chim. 1882, 190. Diese Berichte 15, 2236.
[4]) Diese Berichte 11, 78.
[5]) Ann. Chim. phys. [5] 17, 289. Siehe auch: Löb, »Unsere Kenntn. i. d. Elektrolyse u. Elektrosynthese organischer Verbindungen«.
[6]) Heidenreich, diese Berichte 29, 1585.
[7]) Vergl. Nicholson u. Avery, Journ. Am. Chem. Soc. 18, 657.
[8]) Diese Berichte 31, 1508.

kann nicht allein durch Salzsäure, wie früher angegeben, sondern auch durch Salpetersäure, Schwefelsäure etc. bewirkt werden. Einige Tropfen wässriger Mineralsäuren genügen, um Hydropyrone in alkoholischer Lösung nach kurzem Kochen vollständig in ungesättigte Ketone umzuwandeln. Verdünnte Essigsäure wirkt ebenso, nur dass die Umwandlung langsamer vorschreitet. Eisessig ist nicht in dieser Art wirksam. Die in Rede stehenden Umwandlungen habe ich am Diphenyl[1])- und am *o*-Dimethoxydiphenyl[2])-Derivat beobachtet. Jetzt füge ich die Beschreibung des *o*-Diäthoxydiphenyl-Derivats bei, das ebenfalls leicht in das entsprechende Keton übergeht.

In den folgenden Zeilen will ich mit der Beschreibung der Säuren

$$\begin{array}{c} HOOC.CH.CO.CH.COOH \\ R.CH-O-CH.R \end{array}$$

einen Beitrag zur Kenntniss der Hydropyronverbindungen liefern.

Condensation der Acetondicarbonsäure mit Methylsalicylaldehyd.

Das Gemisch von zwei Mol.-Gew. Aldehyd und einem Mol.-Gew. Acetondicarbonsäure wurde mit dem gleichen Volumen Essigsäure übergossen und unter Abkühlung mit Salzsäure gesättigt. Ueber Nacht gesteht das Gemisch zu einer compacten Krystallmasse, die mit Essigsäure gewaschen, abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Diese Krystalle sind *o*-Dimethoxydiphenyltetrahydropyrondicarbonsäure,

$$CO_2H.CH_2.CO.CH_2.CO_2H + 2\,C_6H_4{<}^{CHO}_{OCH_3}$$

$$= \begin{array}{c} CH_3O.C_6H_4.CH-O-CH.C_6H_4.OCH_3 \\ CO_2H.CH.CO.CH.CO_2H \end{array} + H_2O.$$

Sie ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, Essigsäure und kaltem Alkohol, etwas leichter in heissem. Sie schmilzt unter Kohlensäure-Abgabe und hat daher keinen bestimmten Schmelzpunkt. Wird die Säure langsam erhitzt, so schmilzt sie bei 140°, bei schnellem Erhitzen tritt die Schmelzung gegen 170° ein. In alkoholischer Lösung giebt die Säure mit $FeCl_3$ eine rothe Färbung.

$C_{21}H_{20}O_8$. Ber. C 63.0, H 5.0.
Gef. » 62.7, » 5.4.

Da die Salze der Säure sehr unbeständig sind, so wurden die sauren Eigenschaften der Verbindung durch Titration ermittelt.

$C_{21}H_{18}O_8K_2$. Ber. K 16.3. Gef. K 15.6.

In der Lösung zerfallen die Salze unter Kohlensäure-Abscheidung, besonders beim Erwärmen, und gehen in das diese Berichte 31, 1511 beschriebene Hydropyron über.

---

[1]) Diese Berichte 30, 2801. [2]) Diese Berichte 31, 1510.

Dieses Verhalten bietet einen bequemen Weg zur Darstellung deso-Dimethoxydiphenyltetrahydropyrons; die Säure wird in überschüssigem Ammoniak gelöst und auf dem Wasserbade bis zur Trockne abgedampft.

Der Rückstand liefert, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, reines Hydropyron. Dieses Hydropyron vom Schmelzpunkt 171° erhielt ich früher, indem ich die Säure bis zur völligen Abspaltung von Kohlensäure erhitzte. Das hier beschriebene Verfahren ist bequemer.

Condensation der Acetondicarbonsäure mit Aethylsalicylaldehyd.

Dem Vorgehenden ganz analog, erhält man durch Condensation des Aethylsalicylaldehyds mit Acetondicarbonsäure o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyrondicarbonsäure,

$$\begin{array}{c} HOOC.\dot{C}H.CO.\dot{C}H.COOH \\ C_2H_5O.C_6H_4.CH-O-CH.C_6H_4.OC_2H_5. \end{array}$$

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet sie weisse Krystalle, die in Wasser nicht löslich sind, in Aether, Benzol und kaltem Alkohol sich schwer lösen, in heissem Alkohol aber ziemlich löslich sind. In alkoholischer Lösung giebt die Säure mit $FeCl_3$ eine rothe Färbung; rasch erhitzt, schmilzt sie bei 170°, sonst bei 140°.

$C_{23}H_{24}O_8$. Ber. C 64.4, H 5.6.
Gef. » 63.8, » 5.7.

Die sauren Eigenschaften wurden auch hier durch Titration bestimmt.

$C_{23}H_{22}O_8K_2$. Ber. K 15.4. Gef. K 15.1.

Das Ammoniumsalz eignet sich am besten, um die Säure in o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyron,

$$\begin{array}{c} \dot{C}H_2.CO.\dot{C}H_2 \\ C_2H_5O.C_6H_4.CH-O-CH.C_6H_4.OC_2H_5, \end{array}$$

überzuführen. Dampft man die Lösung desselben auf dem Wasserbade ab, so bleibt fast reines Hydropyron zurück. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet dieses Hydropyron weisse, bei 126° schmelzende Krystalle, die in heissem Alkohol löslich, aber in kaltem Alkohol schwer und in Wasser garnicht löslich sind.

$C_{21}H_{24}O_4$. Ber. C 74.1, H 7.0.
Gef. » 74.0, » 6.9.

Wird die alkoholische Lösung des Hydropyrons mit einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so findet die glatte Umwandlung in das ungesättigte Keton,

$$C_2H_5O.C_6H_4.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_4.OC_2H_5,$$

statt. Nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich gelbe Krystalle

desselben ab, welche in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether reichlich, in kaltem Alkohol schwerer löslich sind. Zur Umkrystallisation eignet sich besonders wässriger Alkohol. Das Keton schmilzt bei 88°.

$C_{21}H_{22}O_3$. Ber. C 78.2, H 6.8.
Gef. » 77.9, » 6.9.

Odessa, Universität.

115. F. Tiemann: Ueber die Trennung des Citrals vom Citronellal und Methylheptenon.

[Aus dem Berliner I. chem. Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 18. März.)

Vor einigen Monaten haben J. Flatau und H. Labbé[1]) ein Verfahren zur Trennung des Citronellals vom Citral angegeben. Nach demselben soll aus einer wässrigen Auflösung der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindungen des Citronellals und Citrals durch Baryumchlorid nur Citronellal als Citronellalbaryumbisulfit zu fällen sein. Diese Angabe trifft nicht zu; denn in der wässrigen Auflösung der normalen Natriumbisulfitverbindung des Citrals entsteht ebenso wie in der Auflösung der entsprechenden Citronellalverbindung durch Baryumchlorid ein Niederschlag. Das gleiche Verhalten zeigen in wässriger Auflösung die Natriumbisulfitverbindungen des Benzaldehyds und Methylheptenons.

Citronellalnatriumbisulfit löst sich in Wasser im Wesentlichen unzersetzt; Citralnatriumbisulfit dagegen, so lange man nicht besondere Vorsichtsmaassregeln anwendet, nur zum Theil. In der Regel wird Citralnatriumbisulfit durch Wasser, namentlich beim Erwärmen, unter Abspaltung von Citral in Citralhydrosulfonsäuresalze übergeführt, in deren wässriger Auflösung Baryumchlorid keine Fällung hervorruft. Daher kommt es, dass man einen wesentlich aus Citronellalbaryumbisulfit bestehenden Niederschlag erhält, wenn man ein Gemisch aus den Doppelverbindungen der beiden Aldehyde in Wasser löst und die Lösung mit Baryumchlorid versetzt. Von einer quantitativen Trennung des Citronellals vom Citral kann gleichwohl nicht die Rede sein, da ein Theil des Citralnatriumbisulfits unverändert in Lösung geht, und dem entsprechend dem ausfallenden Citronellalbaryumbisulfit sich grössere oder geringere Mengen von Citralbaryumbisulfit beimischen.

[1]) Bull. soc. chim. 19, 20, 1012; siehe auch H. Labbé, ibid. 21, 22, 77.

Wenn an Stelle von Wasser eine natriumsulfithaltige Natriumbisulfitlösung auf die normalen Natriumbisulfitdoppelverbindungen des Citronellals und Citrals einwirkt, so erhält man eine Lösung, welche neben den soeben erwähnten Verbindungen citronellalhydrosulfonsaures Natrium, sowie stabiles und labiles citraldihydrodisulfonsaures Natrium in wechselnden Mengen enthält. Von den genannten Salzen werden wiederum nur die normalen Doppelverbindungen durch Baryumchlorid gefällt; auch unter diesen Umständen erhält man einen citralhaltigen Niederschlag von Citronellalbaryumbisulfit.

Flatau und Labbé regeneriren Citronellal aus dem erhaltenen Baryumniederschlage, indem sie denselben durch Schütteln mit 10-procentiger, alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen. Das alkoholische Filtrat wird mit Kohlensäure gesättigt, worauf man vom Alkalicarbonat abfiltrirt, mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Citronellal in Aether aufnimmt.

Citral wird aus dem Filtrat vom Baryumniederschlage durch Natronlauge abgeschieden. Man gewinnt dabei im Wesentlichen nur das Citral, welches in Form von labilem, citraldihydrodisulfonsaurem Natrium in Lösung gegangen ist.

Behufs Prüfung des vorstehend erörterten Verfahrens sind die folgenden Versuche angestellt worden:

Versuch I.

5 g der reinen normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals, entsprechend 2.99 g Citral, wurden, fein gepulvert, möglichst schnell in 150 ccm Wasser gelöst und mit der Auflösung von 3 g Baryumchlorid ($BaCl_2 + 2\,H_2O$) in 12 Theilen Wasser versetzt. Es entstand ein reichlicher Niederschlag, welcher, auf Thon getrocknet, 3.8 g wog. Nach der Formel $\left(C_9H_{15}.C{<}^{OH}_{SO_3}\right)_2Ba$ entspricht derselbe 1.9 g Citral. Die Ausfällung der Bisulfitdoppelverbindung des Citrals durch Baryumchlorid ist nicht vollständig; durch Natronlauge wurden aus der vom Baryumniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem man die überschüssigen Baryumsalze durch Zusatz von Natriumsulfat entfernt hatte, noch 0.7 g Citral abgeschieden.

Es wurden mithin zurückgewonnen 1.9 g Citral in Form des obigen Baryumsalzes und 0.7 g freies Citral, zusammen 2.6 g. Der durch die Bildung von stabilem, citraldihydrodisulfonsaurem Natrium bedingte Verlust beträgt nur $2.99 - 2.6 = 0.39$ g. Gewöhnlich erleidet man grössere Verluste. Bei längerem Stehen der Lösung tritt immer Dissociation und in Folge davon vermehrte Bildung von stabilem, neben labilem, citraldihydrodisulfonsaurem Natrium ein.

Aus dem oben erwähnten Baryumsalz ist das Citral nicht quantitativ zu regeneriren. Die Spaltung der Citralbaryumbisulfitdoppelverbindung kann durch Verreiben mit verdünnter Natronlauge bewerkstelligt werden.

12 g der nach der obigen Vorschrift bereiteten Citralbaryumbisulfitdoppelverbindung, welcher ca. 6 g Citral entsprechen, gaben dabei nur 3.5 g

Citral = 58 pCt. der theoretischen Ausbeute. Das regenerirte Citral wurde durch Umwandlung in die bei 199—200° schmelzende Citryl-β-naphtocinchoninsäure als solches gekennzeichnet.

Versuch II.

5 g der aus reinem Citronellal dargestellten normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung, welcher ca. 3 g Citronellal entsprechen, genau ebenso verarbeitet, wie es unter Versuch I für die normale Citralnatriumbisulfitdoppelverbindung beschrieben worden ist, gaben eine Fällung von 4.6 g Citronellalbaryumbisulfit, entsprechend 2.33 g Citronellal. Aus dem soeben erwähnten Niederschlage ist das Citronellal unter den von Flatau und Labbé angegebenen Bedingungen durch Spaltung mit alkoholischer Kalilauge zu 60—80 pCt. der theoretischen Ausbeute zu regeneriren.

Die Ausfällung des Citronellals als Citronellalbaryumbisulfit ist indessen ebenfalls nicht vollständig. So wurden z. B. bei Versuch II aus der vom Baryumniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit durch Versetzen mit Natronlauge noch 0.3 g Citronellal, identificirt durch die bei 225° schmelzende Naphtocinchoninsäure, wiedergewonnen, welche von der nicht ausgefällten normalen Doppelverbindung dieses Aldehyds herrührten.

H. Labbé[1]) hat die aus dem Lemongrasöl dargestellte normale Natriumbisulfitdoppelverbindung der vorhandenen Aldehyde in Wasser gelöst, die Lösung mit Baryumchlorid gefällt, den erhaltenen Niederschlag mit alkoholischer Kalilauge zerlegt und den dadurch in Freiheit gesetzten Aldehyd als Citronellal angesprochen. Diese Folgerung ist falsch, wie Versuch I zeigt. Citronellal lässt sich in Gemischen von Citronellal und Citral mittels der Döbner'schen Probe nachweisen, wenn das Gemisch noch 10 pCt. Citronellal enthält[2]). Um festzustellen, ob in der von Labbé für Citronellal gehaltenen Aldehydfraction wesentliche Mengen von diesem Aldehyd vorkommen, wurde der folgende Versuch angestellt:

Versuch III.

50 g Lemongrasöl und 15 ccm Aether wurden mit der wässrigen Auflösung von 50 g festem Natriumbisulfit in 70 g Wasser unter Eiskühlung geschüttelt. Die nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte Masse wurde mit 200 g Wasser versetzt und weiter geschüttelt. Dabei wird ein Theil des vorhandenen Citrals als solches wieder abgespalten und vereinigt sich mit den nichtaldehydischen Bestandtheilen des Lemongrasöls. Ein Theil des Citrals geht als normale Natriumbisulfitdoppelverbindung und ein anderer Theil als stabiles, citraldihydrodisulfonsaures Natrium in Lösung. Der grössere Theil des vorhandenen Citrals wird als labiles, citraldihydrodisulfonsaures Natrium gelöst. Etwa vorhandenes Citronellalnatriumbisulfit würde nach den vorliegenden Erfahrungen unter diesen Bedingungen zum grössten Theil ebenfalls unverändert in Lösung gehen.

---

[1]) Bull. soc. chim. 21, 22, 78. [2]) Siehe diese Berichte 31, 3328.

Das abgeschiedene Oel, aus den nichtaldehydischen Bestandtheilen des Lemongrasöle bestehend, erwies sich, entsprechend den vorstehenden Erläuterungen, noch citrallhaltig. Das Gewicht des Oeles betrug 30 g.

Der aus der wässrigen Auflösung ausgefällte Baryumniederschlag wog 18 g. Derselbe sollte nach H. Labbé Citronellal enthalten. Mit alkoholischer Kalilauge zerlegt, lieferte er nur 2.8 g eines Aldehyds, welcher sich bei der Prüfung mittels der Döbner'schen Probe auf dem diese Berichte 31, 3328 angegebenen Wege als Citral erwies.

Da die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citronellals sich in Berührung mit Wasser ebenfalls zum Theil unter Rückbildung von Citronellal dissociirt, wurden die oben erwähnten 30 g Oel, welche von Aldehyden ausser Citral auch noch etwas Citronellal enthalten könnten, nochmals derselben Behandlung unterworfen. Wiederum wurde aus der abgeschiedenen und in Wasser wieder gelösten, normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung ein Baryumniederschlag erhalten. In dem daraus abgespaltenen Aldehyd konnte mittels der Doebner'schen Probe ebenso wenig wie in dem aus dem ersten Baryumniederschlage dargestellten Aldehyd Citronellal nachgewiesen werden.

Auf dem von Flatau und Labbé empfohlenen Wege war mithin, wie sich voraussehen liess, im Lemongrasöl Citronellal nicht aufzufinden.

Am Schluss der Abhandlung über die Hydrosulfonsäureabkömmlinge des Zimmtaldehyds, Citronellals und Citrals habe ich[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass das verschiedene Verhalten von Citral und Citronellal gegen eine Auflösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat sich wahrscheinlich zu der Trennung beider Aldehyde von einander verwerthen lasse, dass das betreffende Verfahren aber noch der weiteren Ausarbeitung bedürfe. Die zu dem Ende angestellten Versuche haben die erwähnte Voraussetzung im vollen Umfange bestätigt.

Trennung des Citrals vom Citronellal durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat.

Bei der Ausführung dieser Trennung kommt das nachstehende Verhalten von Citral und Citronellal gegen wässrige Auflösungen von Natriumbisulfit und Natriumsulfit ohne und mit Zusatz einer Säure oder eines sauren Salzes in Betracht.

1. Bei dem Schütteln einer wässrigen Lösung von Natriumbisulfit mit Citral entsteht bei niedriger Temperatur immer zuerst die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals, $C_9H_{15}.CH<^{OH}_{SO_3Na}$.

---

[1]) Diese Berichte 31, 3339.

2. Bei dem Schütteln von Citral mit einer Lösung von Natriumbisulfit, welche Natriumsulfit enthält, bildet sich ebenfalls zuerst vorwiegend die normale Doppelverbindung.

Die wässrige Lösung der reinen Doppelverbindung reagirt neutral. Wenn man durch Schütteln mit überschüssigem Citral die gesammte Menge des in der obigen Lösung vorhandenen Natriumbisulfits als Citralnatriumbisulfit bindet, so zeigt die Flüssigkeit eine von dem vorhandenen Natriumsulfit herrührende, deutlich alkalische Reaction.

3. Dieses Verhalten ist indessen dem Citral nicht allein eigenthümlich. Ein anderer Aldehyd, z. B. Benzaldehyd, mit der Auflösung eines Gemisches aus Natriumbisulfit und Natriumsulfit geschüttelt, ruft dieselben Erscheinungen hervor.

4. Bemerkenswerth ist, dass von den bisher untersuchten ungesättigten Aldehyden nur Citral mit Natriumsulfit allein unter Abspaltung von Natriumhydrat und Bildung eines löslichen hydrosulfonsauren Salzes reagirt. Diese Reaction kommt bald zum Stillstand, da das entstandene hydrosulfonsaure Salz durch überschüssige Alkalilauge wieder gespalten wird. Die Rothfärbung einer mit Phenolphtaleïn versetzten Lösung von Natriumsulfit lässt sich durch Hinzufügen eines Tropfens einer Säure aufheben. Ist aber Alkalihydrat zugegen, so verschwindet die Rothfärbung der Lösung erst nach völliger Neutralisirung des Alkalihydrats. Die Anwesenheit von Citral in einem ätherischen Oele kann man daran erkennen, dass beim Schütteln desselben mit einer wässrigen Lösung von Natriumsulfit durch Phenolphtaleïn Abspaltung von Alkalihydrat angezeigt wird.

5. Citral, mit einer wässrigen, sauer reagirenden Auflösung von überschüssigem Natriumbisulfit gelinde erwärmt, geht nahezu quantitativ in stabiles, durch Natronlauge nicht spaltbares, citraldihydrodisulfonsaures Natrium über.

6. Wenn eine Auflösung von Natriumbisulfit und Natriumsulfit bei gewöhnlicher Temperatur auf Citral wirkt, so entsteht zuerst die schwer lösliche, normale Natriumbisulfitdoppelverbindung, welche, so lange die Flüssigkeit von nicht gebundenem Natriumbisulfit noch sauer reagirt, zum kleinen Theil als solche, zum Theil als stabiles und zum Theil als labiles, citraldihydrodisulfonsaures Salz allmählich in Lösung geht. Sobald die Reaction alkalisch wird, entsteht nur noch labiles, durch Natronlauge spaltbares, citraldihydrodisulfonsaures Natrium.

7. Citral wird selbst von einer stark verdünnten, mit Natriumbicarbonat versetzten Lösung von Natriumsulfit noch quantitativ als labiles, citraldihydrodisulfonsaures Natrium aufgenommen und aus dieser Lösung auf Zusatz von Natronlauge wieder vollständig abgeschieden.

8. Citronellal wird durch Natriumbisulfit, welches überschüssige schweflige Säure enthält, weitgehend zersetzt [1]).

9. Citronellal wird durch eine von überschüssiger schwefliger Säure *freie Lösung von Natriumbisulfit, ebenso wie von einer Auflösung*, welche Natriumsulfit neben Natriumbisulfit enthält, zunächst immer in die normale, schwer lösliche Natriumbisulfitdoppelverbindung, $C_9H_{17}.CH<^{OH}_{SO_3Na}$, übergeführt.

10. Sobald, namentlich bei etwas höherer Temperatur, ein Ueberschuss von Natriumbisulfit auf freies Citronellal oder die normale Doppelverbindung dieses Aldehyds wirkt, entsteht das in Wasser lösliche, durch Natronlauge *nicht mehr spaltbare Dihydrosulfonsäure*derivat des Citronellals von der Formel $C_9H_{18}(SO_3Na).CH<^{OH}_{SO_3Na}$ [2]).

11. Dieselbe Verbindung bezw. das durch Natronlauge ebenfalls *nicht zerlegbare Hydrosulfonsäurederivat von der Formel* $C_9H_{18}(SO_3Na).COH$ bildet sich, wenn man Citronellal mit einer Lösung von Natriumsulfit schüttelt und ausreichend lange Kohlensäure einleitet, bezw. allmählich eine andere Säure in genügender Menge hinzufügt.

Versuch.

15.5 g reines Citronellal wurden auf eine Lösung von 75 g Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 7H_2O$) in 300 ccm Wasser geschichtet und im Rührapparat bei Zimmertemperatur mit einem starken Kohlensäurestrom behandelt. Die anfangs ausgeschiedene Doppelverbindung löste sich allmählich, und nach Verlauf von 6 Stunden war eine klare Flüssigkeit entstanden. Aus derselben wurde weder durch Soda, noch durch Natronlauge Citronellal abgeschieden.

12. Citronellal wird bei dem Schütteln mit einer genügend concentrirten Lösung von Natriumsulfit in Wasser, welcher man eine ausreichende Menge von Natriumbicarbonat hinzugefügt hat, quantitativ in die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung übergeführt. Diese Umwandlung geschieht z. B., wenn man auf 1 Theil Citronellal eine mit 0.75 Theilen Natriumbicarbonat versetzte Auflösung von 3.5 Theilen Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 7H_2O$) in 10 Theilen Wasser anwendet.

Versuch.

Aus 20 Theilen reinen Citronellals wurden 33 Theile an Stelle von 33.5 Theilen der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung gewonnen. Diese ist in Methylalkohol löslich und daraus umzukrystallisiren. Durch Auflösen *in Methylalkohol kann man feststellen*, dass der normalen Doppelverbindung Natriumbicarbonat u. s. f. nicht mehr beigemengt ist.

13. Wenn man bei dem Schütteln von Citronellal mit einer concentrirten Auflösung von Natriumsulfit einen grossen Ueberschuss von *Natriumbicarbonat hinzusetzt*, so wird zwar ein grosser

[1]) Diese Berichte 31, 3306. [2]) Diese Berichte 31, 2308.

Theil des Citronellals in die normale Doppelverbindung umgewandelt, gewisse Antheile dieses Aldehyds gehen aber auch in das durch Natronlauge nicht zerlegbare Hydrosulfonsäurederivat über.

Versuch.

45.5 g reines Citronellal mit der Auflösung von 180 g Natriumsulfit in 800 g Wasser unter Zusatz von 100 g Natriumbicarbonat 12 Stunden geschüttelt, wurden vollständig gebunden. Aus der abgeschiedenen Doppelverbindung wurden durch Soda 37 g = 81.3 pCt. der theoretischen Ausbeute an Citronellal regenerirt. 8.5 g Citronellal waren in das leicht lösliche citronellalhydrosulfonsaure Natrium übergegangen. Dieses wurde durch Eindampfen der Lösung und Ausziehen des natriumcarbonathaltigen Rückstandes mit Methylalkohol und abermaliges Eindampfen als amorphe, spröde, in Wasser und Methylalkohol leicht lösliche Masse gewonnen, aus welcher weder Soda noch Natronlauge Citronellal abschied.

14. Citronellal wird aus der reinen, aus Methylalkohol umkrystallisirten Natriumbisulfitdoppelverbindung bei der Spaltung mit Natriumcarbonat nahezu quantitativ wiedergewonnen.

Versuch.

20 g der reinen Doppelverbindung lieferten bei der Zerlegung mit Soda 11 g Citronellal, während die Theorie 11.9 g verlangt.

Die Eigenschaften des aus der umkrystallisirten Doppelverbindung abgeschiedenen Citronellals stelle ich im Folgenden den im Jahre 1896[1]) für diesen Aldehyd festgestellten Eigenschaften gegenüber:

Citronellal	neuerdings untersucht	früher von Tiemann und Schmidt untersucht.
Siedepunkt[2]):		
a) unter Atmosphärendruck . . .	203—204°	205—208°
b) unter 20 mm Druck	—	103—105°
c) unter 14 mm Druck	89—91°	—
Volumgewicht bei 17.5°	0.8554	0.8538
Brechungsindex n_D	1.4461	1.4481
Molekularrefraction gefunden	48.00	48.29
» Ber. für $C_{10}H_{18}O$.	47.92	47.92

15. Citronellal wird von einer verdünnten Auflösung von Natriumsulfit ($Na_2SO_4 + 7 H_2O$), z. B. einer Auflösung in der zehnfachen Menge Wassers, auch nach Zusatz überschüssigen Natriumbicarbonats nicht angegriffen, während Citral unter diesen Bedingungen als labiles, citraldihydrodisulfonsaures Natrium völlig in Lösung geht.

---

[1]) F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 29, 905.

[2]) Der corrigirte Siedepunkt ist etwas höher. Alle in der Terpengruppe von mir bislang ausgeführten Siedepunktsbestimmungen sind zwar mit Normalthermometern, aber nicht mit Thermometern ganz im Dampf gemacht worden, also uncorrigirt.

Versuch I.

Ein Gemisch aus 10 g Citral und 10 g Citronellal wurde mit der Lösung von 70 g Natriumsulfit in 700 g Wasser und 25 g Natriumbicarbonat sechs Stunden geschüttelt.

Aether entzog dem Gemisch 9.8 g Citronellal vom Siedepunkt 203° unter Atmosphärendruck, welches, mit einer concentrirten Auflösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat geschüttelt, alsbald in die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citronellals überging.

Aus der wässrigen Lösung wurden durch Natronlauge 9.7 g reines Citral vom Siedepunkt 114.5° bei 17 mm abgeschieden.

Versuch II.

Hr. Dr. Kürsten hat die Güte gehabt, die sub 15 erläuterte Trennungsmethode im Laboratorium der Firma Schimmel & Co. in Leipzig zu wiederholen und aus einem künstlich bereiteten Gemisch von 95 Theilen Citral und 5 Theilen Citronellal auf diesem Wege 4.8 Theile Citronellal wiedergewonnen.

16. Die Trennung des Citrals vom Citronellal kann man auch in der Weise bewirken, dass man das Gemisch mit einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat schüttelt. Unter diesen Umständen wird Citronellal in die sich ausscheidende normale Natriumbisulfitdoppelverbindung übergeführt, während Citral als citraldihydrodisulfonsaures Natrium in Lösung geht.

Versuch I.

Ein Gemisch aus 10 g Citral und 10 g Citronellal wurde mit der Auflösung von 105 g $Na_2SO_3 + 7\,H_2O$ und 60 g $NaHCO_3$ in 600 g Wasser 6 Stunden geschüttelt. Die abgeschiedene Natriumbisulfitdoppelverbindung wog 15 g, entsprechend 9 g Citronellal, und zeigte also 90 pCt. von dem vorhandenen Citronellal an. Der bei der Zersetzung der Doppelverbindung erhaltene Aldehyd erwies sich als reines Citronellal.

Aus der wässrigen Lösung wurden auf Zusatz von Natronlauge 9.8 g Citral zurückgewonnen, entsprechend 98 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Versuch II.

Ein Gemisch aus 40 g Citral und 10 g Citronellal wurde mit der Lösung von 350 g $Na_2SO_3 + 7\,H_2O$ und 125 g $NaHCO_3$ in 1800 g Wasser 6 Stunden geschüttelt. Die ausgeschiedene Doppelverbindung wog 14 g, entsprechend 8.4 g oder 84 pCt. des vorhandenen Citronellals. Aus dem klaren Filtrat schied Natronlauge 38 g entsprechend 95 pCt des zum Versuch angewandten Citrals ab.

17. Wenn man ein citronellalarmes Gemisch von Citral und Citronellal mit einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat schüttelt und von den soeben erwähnten Salzen eine den vorhandenen Aldehyden äquivalente Menge oder nur wenig mehr anwendet, so treten diese Salze zuerst mit Citral unter Bildung von citraldihydrodisulfonsaurem Natrium und Natriumcarbonat in Reaction. Die wässrige Lösung verliert in Folge dessen die Eigenschaft, Citronellal in

seine normale Natriumbisulfitdoppelverbindung umzuwandeln. Citronellal bleibt ungelöst und kann dem Reactionsgemisch durch Aether entzogen werden. Schüttelt man den Aetherrückstand aber mit einer concentrirten Auflösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat, so wird das darin vorhandene Citronellal in die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung umgewandelt. Da diese von Salzlösungen schwieriger als von Wasser aufgenommen wird, wendet man zu dem zweiten Schütteln eine Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat an, welche einen Ueberschuss von Natriumsulfit enthält.

Man kann das soeben geschilderte Verhalten dazu benutzen, um im rohen Citral geringe Mengen von Citronellal nachzuweisen.

Versuch I.

Ein Gemisch aus 99 g Citral und 1 g Citronellal wurde mit der Lösung von 350 g $Na_2SO_3 + 7 H_2O$ in 1 L Wasser, welcher man 125 g $NaHCO_3$ hinzugefügt hatte, 6 Stunden geschüttelt. Nach dieser Zeit war das Citral als citraldihydrodisulfonsaures Natrium in Lösung gegangen. Darauf schwamm das unangegriffene Citronellal in Form von Oeltröpfchen. Das Oel wurde in Aether aufgenommen und der Aetherrückstand mit ca. 30 ccm einer filtrirten Lösung von 350 g $Na_2SO_3 + 7 H_2O$ und 62.5 g $NaHCO_3$ in 1 L Wasser geschüttelt. Dabei schieden sich statt der berechneten 1.5 g des Citronellalnatriumbisulfits 1.1 g dieser Doppelverbindung, also ca. 73 pCt. der berechneten Menge ab. Die Reinheit des daraus abgespaltenen Citronellals ergab sich aus der leicht zu bewirkenden Umwandlung desselben in die bei 225° schmelzende Citronellyl-β-naphtocinchoninsäure.

Versuch II.

(Nachweis von Citronellal im Lemongrasöl.)

Unter den sub 17 erläuterten Bedingungen lässt sich Citronellal auch im Lemongrasöl auffinden. Man trennt daraus durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit unter Zusatz von Natriumbicarbonat das Citral als in Wasser lösliches, labiles citraldihydrodisulfonsaures Natrium ab und schüttelt sodann die von Citral befreiten Bestandtheile des Lemongrasöls mit dem zehnfachen Volum einer filtrirten Auflösung von 350 g $Na_2SO_3 + 7 H_2O$ und 62.5 g $NaHCO_3$ in 1 L Wasser. Ist Citronellal vorhanden, so scheidet sich dasselbe als normales Citronellalnatriumbisulfit ab. Auf diesem Wege wurden aus den citralfreien Rückständen von 300 g Lemongrasöl 0.2 g des normalen Citronellalnatriumbisulfits, entsprechend 0.12 g Citronellal, gewonnen.

Citronellal findet sich demnach, wie ich übrigens in Gemeinschaft mit R. Schmidt[1]) auf anderem Wege bereits dargethan habe, in kleinen Mengen im Lemongrasöl vor. Der Citronellalgehalt des Lemongrasöls dürfte in der Regel nur Bruchtheile eines Procentes betragen. Auch citronellalfreies Lemongrasöl scheint vorzukommen, da die obige Probe nicht immer positive Ergebnisse geliefert hat.

Um genauer zu erforschen, in wie weit die aus den citralfreien Rückständen des Lemongrasöls auf obige Weise gewonnene normale Natrium-

[1]) Diese Berichte 29, 918.

bisulfitdoppelverbindung des Citronellals einen Rückschluss auf die im Lemongrasöl vorhandene Menge des Citronellals gestattet, wurden diese Rückstände durch wiederholtes Schütteln mit einer filtrirten Lösung von 350 g $Na_2SO_3 + 7\ H_2O$ und 62.5 g $NaHCO_3$ in 1 L Wasser vollständig von Citronellal befreit, alsdann mit bestimmten Mengen reinen Citronellals versetzt und dieses durch Schütteln mit der soeben erwähnten Lösung wieder isolirt.

Die citral- und citronellal-freien Rückstände aus 200 g Lemongrasöl wurden mit 2 g reinem Citronellal gemischt.

Durch Schütteln mit dem zehnfachen Volum der obigen filtrirten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat wurden daraus 0.6 g statt 3.2 g des normalen Citronellalnatriumbisulfits, also nicht ganz ein Fünftel der berechneten Menge zurückgewonnen. Legt man dieses Verhältniss der Berechnung zu Grunde, so entsprechen die aus 800 g Lemongrasöl in Form der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung isolirten 0.12 g Citronellal einem wirklichen Citronellalgehalt von 0.6 g.

Das untersuchte Lemongrasöl würde demnach 0.2 pCt. Citronellal enthalten.

Versuch III.

Nachdem auf die beschriebene Weise der Citronellalgehalt des untersuchten Lemongrasöls festgestellt war, wurde versucht, in wieweit Citronellal aus einem künstlich hergestellten Gemisch des betreffenden Lemongrasöls mit reinem Citronellal zurückzugewinnen ist.

Aus einem Gemisch von 95 g dieses Lemongrasöls und 5 g Citronellal wurde durch Schütteln mit einer Auflösung von 350 g $Na_2SO_3 + 7\ H_2O$ in 1 L Wasser unter Zusatz von 125 g $NaHCO_3$ auf dem mehrfach beschriebenen Wege 67 g reines Citral und 31.5 g eines citralfreien Rückstandes erhalten. Dieser lieferte bei wiederholtem Schütteln mit dem zehnfachen Volum einer filtrirten Lösung von 350 g $Na_2SO_3 + 7\ H_2O$ und 62.5 g $NaHCO_3$ in 1 L Wasser 7.6 g Citronellalnatriumbisulfit, entsprechend 4.6 g = 92 pCt. des zum Versuch angewandten Citronellals.

Allerdings erleidet man bei der Abspaltung des Citronellals aus der rohen Doppelverbindung weitere Verluste. Das abgespaltene Citronellal war jedoch nahezu rein und wurde als solches durch Umwandlung in die bei 225° schmelzende Citronellyl-β-naphtocinchoninsäure gekennzeichnet.

Bei der Isolirung der aus den citralfreien Rückständen des Lemongrasöls dargestellten kleinen Mengen der normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citronellals muss man vorsichtig verfahren. Die abgeschiedene Doppelverbindung ist auf einem Filter abzusaugen und sodann auf einer porösen Thonplatte auszubreiten. Sie dissociirt sich sofort, wenn man sie mit Aether wäscht, so lange ihr Wasser noch anhaftet, wodurch erhebliche Verluste entstehen können. Die auf dem angegebenen Wege ausreichend getrocknete Doppelverbindung lässt sich dagegen ohne Schwierigkeit durch Waschen mit Aether von allen anhaftenden, organischen Verunreinigungen befreien.

Versuch IV.

(Nachweis von Citronellal im Citronenöl.)

Das sub 17 erläuterte Verfahren lässt sich auch verwenden, um Citronenöl auf Citronellal zu prüfen. Nach den hier angestellten Versuchen ist der Citronellalgehalt des Citronenöls in der Regel nur gering. Es empfiehlt sich daher, durch fractionirte Destillation die höher siedenden Antheile des Citronenöls, in welchem Citronellal vorkommen kann, zu isoliren, bevor man die Probe anstellt.

Die aus etwa einem halben Kilo Citronenöl erhaltene hochsiedende Fraction wurde durch Schütteln mit einer verdünnten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat von Citral befreit und alsdann zweimal mit dem zehnfachen Volum einer Lösung von 350 g $Na_2SO_3 + 7H_2O$ und 60 g $NaHCO_3$ in 1 L Wasser geschüttelt.

Dabei schieden sich 0.7 g des Citronellalnatriumbisulfits, entsprechend 0.41 g Citronellal, ab. Das aus der Doppelverbindung abgespaltene Citronellal zeigte, der Döbner'schen Probe unterworfen, das bekannte Verhalten des Citronellals.

Der Citronellalgehalt des Citronenöls, aus welchem die von uns untersuchte Fraction ausgesiedet worden ist, lässt sich auf etwa 0.4 pCt. unter der Voraussetzung schätzen, dass den nicht aldehydischen Bestandtheilen des Citronenöls, ebenso wie den von Citral befreiten Rückständen des Lemongrasöls auf dem vorstehend beschriebenen Wege nur etwa ein Fünftel des darin thatsächlich vorhandenen Citronellals zu entziehen ist.

Zur quantitativen Trennung des Citrals vom Citronellal bieten sich mithin die folgenden Wege dar:

1. Man kann dem Gemisch durch Schütteln mit einer ausreichend verdünnten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat das Citral entziehen. Siehe die sub 15 angeführten Versuchsbedingungen.

2. Man kann durch Behandeln des Gemisches mit einer concentrirteren, mit Natriumbicarbonat versetzten Lösung von Natriumsulfit das darin vorhandene Citral in labiles citraldihydrodisulfonsaures Natrium und Citronellal in die in Salzlösungen nahezu unlösliche, normale Natriumbisulfitdoppelverbindung umwandeln. Siehe die sub 16 angeführten Versuchsbedingungen.

3. Man kann das Gemisch unter Einleiten von Kohlensäure mit einer Lösung von Natriumsulfit schütteln; dabei geht Citral als labiles, durch Alkalilauge zerlegbares, citraldihydrodisulfonsaures Natrium, und Citronellal als stabiles, durch Alkalilauge nicht spaltbares, citronellalhydrosulfonsaures Natrium in Lösung. Die Menge des Citronellals ist im letzteren Falle nicht direct zu bestimmen, sondern ergiebt sich aus der Differenz zwischen dem Gewicht des zum Versuch angewandten Aldehydgemisches und dem Gewicht des durch Natronlauge abgeschiedenen Citrals.

4. Einem Gemisch aus Terpenen, Terpenalkoholen, Citral und Citronellal kann das Citral durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 7H_2O$) in der zehnfachen Menge Wasser

nach Zusatz einer ausreichenden Menge von Natriumbicarbonat entzogen werden. Schüttelt man das vom Citral befreite Gemisch mit der Lösung von 350 g Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 7H_2O$) und 62.5 g Natriumbicarbonat in 1 L Wasser, so wird das Citronellal in der Form von normalem Citronellalnatriumbisulfit abgeschieden.

Kleine Mengen von Citronellal (Bruchtheile eines Procentes, auf das untersuchte Oel berechnet) bleiben dabei in den nicht aldehydischen Bestandtheilen zurück.

Trennung des Citrals, Citronellals und Methylheptenons von einander.

Einem Gemisch aus Citral, Citronellal und Methylheptenon kann man das Citral durch Schütteln mit der Lösung von Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 7H_2O$) in der 10-fachen Menge Wasser unter Zusatz von Natriumbicarbonat entziehen. Aus dem zurückbleibenden Gemisch von Citronellal und Methylheptenon kann man das Citronellal durch Schütteln mit einer filtrirten Lösung von 350 g $Na_2SO_3 + 7H_2O$ und 62.5 g $NaHCO_3$ in 1 L Wasser als normales Citronellalnatriumbisulfit abtrennen. Das Methylheptenon, welches unter diesen Umständen nicht angegriffen wird, kann man ausäthern. Diese Trennungen lassen sich auch durchführen, wenn Citral, Citronellal und Methylheptenon mit Terpenalkoholen und Terpenen gemischt sind. In diesem Falle bleibt Methylheptenon, gemischt mit Terpenen und Terpenalkoholen, zurück. Methylheptenon kann aus diesem Gemisch durch Schütteln mit einer durch Eis gekühlten Lösung von käuflichem Natriumbisulfit in $1^1/_2$ Theilen Wasser als krystallisirte Natriumbisulfitdoppelverbindung abgetrennt, daraus durch Soda in Freiheit gesetzt und durch Umwandlung in das bei 136—138° schmelzende Semicarbazon nachgewiesen werden.

Bei der Ausarbeitung der beschriebenen Trennungsmethoden habe ich mich der thatkräftigen Unterstützung der HHrn. DDrn. J. Marwedel und H. Tigges zu erfreuen gehabt, welchen ich dafür auch an dieser Stelle verbindlich danke.

116. Ferd. Tiemann: Ueber die Citronellalidencyanessigsäure.

[Aus dem Berliner I. chem. Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 18. März.)

Die Umwandlung von Citral in die bei 122° schmelzende Citralidencyanessigsäure bietet, wie ich[1]) nachgewiesen habe, ein vortreffliches Mittel zur Charakterisirung und quantitativen Bestimmung dieses Aldehyds dar. Da Citral und Citronellal zuweilen zusammen in ätherischen Oelen vorkommen, ist es von Interesse, das Verhalten auch von Citronellal gegen Cyanessigsäure kennen zu lernen.

Citronellalidencyanessigsäure, $C_9H_{17}.CH:C<\begin{matrix}CN\\CO_2H\end{matrix}$.

5 g Citronellal wurden mit der Lösung von 2.75 g Cyanessigsäure und 2 g Natriumhydrat in 20 g Wasser geschüttelt. Die Condensation geht ziemlich glatt von Statten, wenn man das Reactionsgemisch kühlt; im anderem Falle entstehen viel harzige Nebenproducte. Die klare alkalische Lösung wird zur Beseitigung der Verunreinigungen ausgeäthert, dann angesäuert und von Neuem mit Aether ausgezogen. Der Aetherrückstand erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Die Krystalle werden durch Ausbreiten auf einer porösen Thonplatte von den anhaftenden öligen Reactionsproducten getrennt. Die Ausbeute an krystallisirter Säure beträgt 30—40 pCt. vom Gewicht des zum Versuch angewandten Citronellals, ist also nicht quantitativ. Citronellalidencyanessigsäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol in tafelförmigen, bei 137—138° schmelzenden Krystallen gewonnen.

$C_{13}H_{19}NO_2$. Ber. C 70.59, H 8.59, N 6.33.
Gef. » 70.61, » 9.08, » 6.59.

Citronellalidencyanessigsäure zeigt weniger ausgeprägt saure Eigenschaften, als die Citralidencyanessigsäure. Die letztere wird z. B. leichter als die erstere von Sodalösung und wässrigem Ammoniak aufgenommen. Für die Citronellalidencyanessigsäure ist das Natriumsalz besonders charakteristisch. Dasselbe ist verhältnissmässig schwer löslich und scheidet sich in Krystallen ab, wenn man die unter Erwärmen erhaltene Lösung von Citronellalidencyanessigsäure in nicht zu verdünnter Sodalösung erkalten lässt. Bei der gleichen Behandlung der Citralidencyanessigsäure bleibt das daraus gebildete Natriumsalz in Lösung.

Dagegen rufen Chlorcalcium, Kupferacetat und Bleisalze in Lösungen sowohl der Citralidencyanessigsäure als auch der Citronellalidencyanessigsäure, welche mit Ammoniak neutralisirt worden sind, in nahezu gleicher Weise Fällungen hervor.

[1]) Diese Berichte 31, 3329.

Der qualitative Nachweis von Citral in Form der bei 122° schmelzenden Citralidencyanessigsäure wird durch die Anwesenheit geringer Mengen von Citronellal nicht gestört. So wurden z. B. aus einem Gemisch von 90 Theilen Citral und 10 Theilen Citronellal bei der alkalischen Condensation mit Cyanessigsäure reichliche Mengen eines alsbald erstarrenden Reactionsproductes gewonnen, aus welchem die Citralidencyanessigsäure durch einmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn in den charakteristischen, bei 122° schmelzenden Krystallen isolirt werden konnte.

Ich bin Hrn. Dr. Max Kerschbaum für seine Mitwirkung bei Ausführung der beschriebenen Versuche zu Dank verpflichtet.

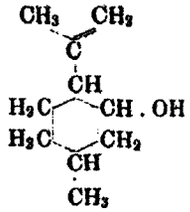
---

117. Ferd. Tiemann: Ueber das Vorkommen von Isopulegol im käuflichen Citronellal.

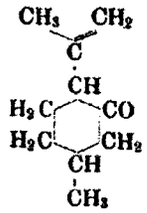
[Aus dem Berliner I. chem. Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 18. März.)

Citronellal geht, wie R. Schmidt und ich [1]) nachgewiesen haben, unter der Einwirkung von Säuren leicht in Isopulegol über. Diesem kommt nach einer neuerdings von C. Harries ausgeführten, in der Sitzung vom 6. März vorgetragenen Untersuchung die Formel:



zu. Das dem Isopulegol entsprechende Isopulegon



tritt, wie der nämliche Forscher dargethan hat, in zwei raumisomeren Formen auf, deren eine ein in Aether schwerlösliches Semicarbazon

[1]) Diese Berichte 29 (1896), 913.

vom Schmp. 180° liefert, während das in Aether leichter lösliche Semicarbazon der anderen Form bei 171—172° und das Gemisch beider Semicarbazone bei 173—174° schmilzt.

Aus einem Gemenge von Citronellal mit anderen Terpenverbindungen lässt sich Citronellal quantitativ abtrennen [1]), indem man das Gemenge wiederholt längere Zeit (bis zu 20 Stunden) mit einer Lösung von Natriumsulfit unter Einleiten von Kohlensäure schüttelt, wobei Citronellal als stabiles citronellalhydrosulfonsaures Natrium in die wässrige Lösung übergeht. Bei dieser Behandlung des käuflichen Citronellals wurde wiederholt ein ca. 6 pCt. von dem verarbeiteten Präparat betragender, deutlich nach Isopulegol riechender Rückstand erhalten. Derselbe siedete unter 13.5 mm Druck bei 92—95°, und hatte einen Brechungsindex n_D von 1.4677, wohingegen Isopulegol unter 13 mm Druck bei 91° siedet und einen Brechungsindex n_D von 1.4729 zeigt.

Obschon die angeführten Zahlenwerthe nahe bei einander liegen, darf man daraus noch nicht die Identität der nicht aldehydischen Bestandtheile des käuflichen Citronellals mit Isopulegol folgern. In dem soeben erwähnten, von Citronellal befreiten Rückstande finden sich auch Terpenalkohole, wahrscheinlich Geraniol und Citronellol, in kleinen Mengen vor. Um Isopulegol nachzuweisen, wurde das bezügliche Oel mit Chromsäuregemisch oxydirt. Etwa vorhandenes Isopulegol musste dabei in Isopulegon übergehen. Das erhaltene Keton gab in der That das für Isopulegon charakteristische, bei 173° schmelzende Semicarbazongemisch, welches durch Ausziehen mit Aether in ein in diesem Lösungsmittel schwer lösliches Semicarbazon vom Schmp. 179—180° und ein in Aether leichter lösliches Semicarbazon vom Schmp. 171—172° zerlegt wurde. Damit ist der Nachweis von Isopulegol im käuflichen Citronellal erbracht. Weitere Versuche sind erforderlich, um festzustellen, ob Isopulegol in den citronellalhaltigen ätherischen Oelen fertig gebildet vorkommt oder ob dieser cyclische Alkohol sich erst aus Citronellal bei dem Aufbewahren unter der Einwirkung einer Beimengung bildet.

Ich danke Hrn. Dr. J. Marwedel, welcher mich bei Ausführung der beschriebenen Versuche unterstützt hat.

[1]) Siehe auch die Mittheilung über die Trennung des Citrals vom Citronellal in diesem Hefte.

118. Ferd. Tiemann: Ueber die drei Lemongrasaldehyde des Hrn. W. Stiehl.

(Eingegangen am 18. März.)

Vor einiger Zeit[1]) hat W. Stiehl mitgetheilt, dass im Lemongrasöl nicht nur Citral vorkomme, sondern dass sich darin drei structurisomere Aldehyde von der Formel $C_{10}H_{16}O$, nämlich Citriodoraldehyd, Citral und Allolemonal, vorfänden.

W. Stiehl hat die Richtigkeit dieser Angaben auch aus früher gemachten Beobachtungen anderer Forscher herzuleiten gesucht.

Sowohl F. W. Semmler[2]) als auch O. Döbner[3]) haben dagegen dargethan, dass Lemongrasöl als wesentlichen aldehydischen Bestandtheil nur Citral enthält.

Aus früheren Beobachtungen anderer Forscher ergeben sich keinerlei Anhaltspunkte für die Annahme des Auftretens von structurisomeren Citralen im Lemongrasöl, wie die Geschichte des Citrals[4]) lehrt.

Unter diesen Umständen liegt kein Anlass vor, diese Zeitschrift mit einer eingehenden Kritik der Stiehl'schen Abhandlungen zu beschweren. Einem Wunsche derjenigen Fachgenossen Folge gebend, welche sich für Klarstellung aller Einzelheiten auf dem Gebiete der Citralchemie interessiren, habe ich indessen eine ausführliche Kritik der geschichtlichen Ausführungen und experimentellen Beobachtungen von Stiehl in Form einer Broschüre veröffentlicht, welche unter dem gleichen Titel wie diese Mittheilung im Verlage von R. Friedländer & Sohn in Berlin erschienen ist.

Im Folgenden beschränke ich mich auf eine kurze Darlegung des Sachverhalts.

W. Stiehl hat das, aus verschiedenen Verbindungen des Citrals mit Natriumbisulfit, regenerirte Citral mit Unrecht als verschiedene Aldehyde, Citriodoraldehyd und Citral, angesprochen; er hat die aus Lemongrasöl bereitete normale Natriumbisulfitdoppelverbindung nicht ausreichend von den nichtaldehydischen Bestandtheilen des Lemongrasöls getrennt und in Folge dessen nach ihrer theilweisen Dissociation als Allolemonal ein Citral isolirt, welches zu 30—45 pCt. aus nichtaldehydischen Terpenverbindungen und unter diesen zumal aus Geraniol

[1]) Journ. pr. Chem. 58, 51. Bull. soc. chim. 19, 20, 959.
[2]) Diese Berichte 31, 3002. [3]) Diese Berichte 31, 3196.
[4]) Diese Berichte 31, 3278.

und optisch activen Terpenalkoholen besteht. Aus diesem Gemisch lässt sich reines Citral mittels bekannter Methoden leicht abtrennen.

Citral und Citriodoraldehyd sind identisch, wie ich bereits in der Mittheilung[1]) über die Hydrosulfonsäureabkömmlinge des Citrals nachgewiesen habe.

Die HHrn. DDrn. R. Schmidt und Max Kerschbaum haben sich der mühseligen Aufgabe unterzogen — wofür ich ihnen auch an dieser Stelle verbindlich danke — die Stiehl'schen Versuche Schritt für Schritt zu wiederholen und dabei nach ausreichender Abtrennung der nicht aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls als Citriodoraldehyd, Citral und Allolemonal immer ein und dasselbe Citral erhalten. Wenn man die als Citral (Geranial) und Allolemonal bezeichneten Citralfractionen, wie Stiehl es empfiehlt, wiederholt in die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung überführt und daraus die Aldehyde durch Schütteln mit kalter Sodalösung abscheidet, so wird im Sinne der diese Berichte 32, S. 119, gegebenen Erläuterungen die Citralfraction b mehr oder weniger vollständig abgetrennt, welche in den rohen, als Citral und Allolemonal bezeichneten Fractionen ebenso wie im sogenannten Citriodoraldehyd zu etwa 5 pCt. vorkommt.

Die Ergebnisse der von den HHrn. Schmidt und Kerschbaum ausgeführten Versuche stelle ich in der folgenden Tabelle zusammen:

	Citriodoraldehyd	Citral (Geranial)	Allolemonal
Siedepunkt unter 20 mm Druck . .	116—120°	118—120°	118—120°
Volumgewicht bei 20°	0.8894	0.8888	0.8877
Brechungsindex n_D	1.4881	1.4884	1.4852
Optische Activität	± 0	± 0	± 0
Schmelzpunkt des Semicarbazons (Natriumacetat-Semicarbazidchlorhydrat-Methode) roh.	135°	—	—
nach wiederholtem Umkrystallisiren	171°	164°	164°
Schmelzpunkt des nach der Semicarbazidchlorhydrat-Eisessig-Methode dargestellten Semicarbazons	164°	164°	164°
Schmelzpunkt des Condensationsproductes mit Cyanessigsäure (Citralidencyanessigsäure)	122°	122°	122°
Schmelzpunkt des β-Naphtocinchoninsäurederivats, roh	197°	198°	197°
nach wiederholtem Umkrystallisiren	199—200°	199—200°	199—200°
Derivate . . . aus	Citriodoraldehyd	Citral (Geranial)	Allolemonal

[1]) Diese Berichte 31, 3301.

	Citriodoraldehyd	Citral (Geranial)	Allolemonal
Pseudojonon			
Siedepunkt unter 20 mm Druck . .	158—161°	159—163°	158—162°
Volumgewicht bei 20°	0.8950	0.8954	0.8960
Brechungsindex n_D	1.5305	1.5317	1.5316
Schmelzpunkt des Semicarbazons, roh	112—115°	—	—
nach wiederholtem Umkrystallisiren	142°	142°	142°
Schmelzpunkt des Semicarbazons des mit conc. H_2SO_4 daraus erhaltenen β-Jonons	148°	148°	148°
Jonon			
durch Kochen mit verd. H_2SO_4 aus dem entsprechenden Pseudojonon erhalten, Siedepunkt	131—138° unter 18 mm Druck	135—144° unter 20 mm Druck	—
Volumgewicht bei 20°	0.938	0.936	—
Brechungsindex n_D	1.507	1.5065	—
Schmelzpunkt des daraus dargestellten α-Jonon-*p*-bromphenylhydrazons	142—143°	142—143°	142—143°

Die in der Tabelle angeführten, als Citral (Geranial) und Allolemonal bezeichneten Citralfractionen sind durch wiederholtes Umwandeln in die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung und Abspalten mit Soda aus derselben gereinigt, sie bestehen demgemäss fast ausschliesslich aus der Citralfraction a. Das ist der Grund, weshalb die daraus dargestellten Semicarbazone, sowie die Semicarbazone der entsprechenden Pseudojonone alsbald richtig schmelzen, während die Anwesenheit von ca. 5 pCt. der Citralfraction b im Citriodoraldehyd bezw. in dem zur Darstellung von Pseudojonon verwandten Citriodoraldehyd andere Schmelzpunkte dieser Semicarbazone veranlasst.

Der Nachweis der gleichen chemischen Structur des Citriodoraldehyds, Citrals (Geranials) und Allolemonals ist durch die nach Verley mittels Erhitzens mit Sodalösung ausgeführte Spaltung in Methylheptenon und Acetaldehyd und durch den nach Tiemann und Semmler durch subsequente Behandlung mit Chamäleonlösung und Chromsäuregemisch bewirkten Abbau zu Aceton und Lävulinsäure geführt worden. Die ausreichend gereinigten drei Lemongrasaldehyde W. Stiehl's haben sich dabei absolut gleich verhalten. Citriodoraldehyd, Citral und Allolemonal, sowie die daraus dargestellten Pseudojonone und Jonone sind mithin identisch.

Der Veröffentlichung Semmler's[1]) gegenüber hat W. Stiehl[2]) versucht, Verschiedenheiten der Natriumbisulfitdoppelverbindungen des

[1]) Diese Berichte 31, 3002.

[2]) Chemiker-Zeitung 22 (1898), No. 104, S. 1088.

Citriodoraldehyds, Citrals und Allolemonals aufrecht zu halten. Im Laboratorium von A. v. Baeyer in München ist die Identität der drei Doppelverbindungen, wie Hr. Dr. R. Schmidt mir mittheilt, dadurch in einfacher Weise nachgewiesen worden, dass mit Hülfe einer concentrirten Kochsalzlösung aus den erstarrten Reactionsgemischen das im Ueberschuss vorhandene natriumsulfithaltige Natriumbisulfit, welches Anlass zur Bildung von citraldihydrodisulfonsaurem Natrium geben kann, verdrängt wurde. Die Doppelverbindungen werden dabei grobkrystallinisch. Sie lassen sich in diesem Zustande durch Schütteln mit Ligroïn und darauf folgendes Kneten mit etwas Alkohol und Aether von öligen Beimengungen unschwer befreien.

Die so gereinigten Doppelverbindungen stellen, gleichgültig ob man bei ihrer Bereitung von Citriodoraldehyd, Citral (Geranial) oder Allolemonal ausgeht, immer normales Citralnatriumbisulfit dar.

Im Lemongrasöl kommt mithin nur ein Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$, nämlich das bekannte Citral vor, dessen Structur durch die Formel $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.COH$ gekennzeichnet wird und das möglicherweise in zwei Configurationen auftritt.

Das Licht, welches W. Stiehl sich rühmt, durch seine Versuche auf das durch die Untersuchungen von Dodge, sowie von Barbier und Bouveault nicht ausreichend aufgeklärte Gebiet der Chemie des Lemongrasöls geworfen zu haben, hat sich somit als ein Irrlicht erwiesen.

---

119. Ferd. Tiemann: Ueber das natürlich vorkommende Citral und die Zusammensetzung des Lemongrasöls.

(Eingegangen am 18. März.)

Ueber das natürliche Vorkommen des Citrals hat Hr. Dr. J. Bertram im chemischen Laboratorium der Firma Schimmel & Co. in Leipzig reiche Erfahrungen gesammelt. Nach den mir von dem genannten Forscher für die Zwecke dieser Veröffentlichung gemachten brieflichen Mittheilungen ist Citral bisher aufgefunden worden:

1) im Lemongrasöl,
2) » Citronenöl,
3) » Limetteöl,
4) » Mandarinenöl,
5) » Backhausiaöl,
6) » Oel von Eucalyptus Steigeriana,
7) » » der Citronellfrüchte (von Tetranthera citrata),
8) » japanischen Pfefferöl (von Xantoxylon piperitum).

In kleinen Mengen komme Citral im Bayöl, im Pommeranzenöl und wahrscheinlich auch im Melissenöl vor.

Das ergiebigste Ausgangsmaterial für die Darstellung des Citrals ist das Lemongrasöl. Dieses sowie das aus dem Lemongrasöl bereitete Citral haben im Verlauf des letzten Jahres wiederholt den Gegenstand chemischer Untersuchungen gebildet [1]).

Nachdem diese Arbeiten zu einem gewissen Abschluss gekommen sind, soweit die aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls in Betracht kommen, erscheint es angezeigt, die sicher ermittelten Ergebnisse der ausgeführten Untersuchungen kurz zusammenzustellen.

Citral im Lemongrasöl. Die neuerdings ausgebildeten Methoden zur Bestimmung des Citrals [2]), sowie zur Trennung des Citrals vom Citronellal und Methylheptenon [3]) sind zumal zur Untersuchung von Lemongrasöl verwendet worden. Dabei hat sich von Neuem herausgestellt, dass die aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls im Wesentlichen nur aus Citral bestehen. Der Citralgehalt der untersuchten Proben von Lemongrasöl schwankte zwischen 73 — 82 pCt. Die Leistungsfähigkeit der einzelnen Methoden zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Citrals habe ich diese Berichte 31,

---

[1]) Siehe O. Döbner, Zur Kenntniss des Citrals, diese Berichte 31, 1888. J. Ziegler, Ueber Veilchenöl aus Lemongrasöl, Journ. prakt. Chem. 57, 493. J. Ziegler, Sur l'essence de violette extraite de l'essence de lemon-grass, Bull. soc. chim. XIX, XX, 621. F. Tiemann, Ueber Jonon aus Lemongrasöl, diese Berichte 31, 2313. W. Stiehl, Journ. prakt. Chem. 58, 51. W. Stiehl, Document sur la connaissance de l'essence de lemon-grass, Bull. soc. chim. XIX, XX, 959. F. W. Semmler, Ueber Citral (Geranial) und Lemongrasöl, diese Berichte 31, 3001. O. Döbner, Zur Kenntniss des Citrals, diese Berichte 31, 3195. F. Tiemann, Ueber Hydrosulfonsäureabkömmlinge des Zimmtaldehyds, des Citronellals und des Citrals, diese Berichte 31, 3297. F. Tiemann, Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Citrals, diese Berichte 31, 3324. F. Tiemann, Ueber die Einwirkung von alkalischen und sauren Agentien auf Citral, diese Berichte 32. 107. F. Tiemann, Ueber das Verhalten verschieden gereinigten Citrals gegen Semicarbazid, diese Berichte 32, 115. J. Flatau et H. Labbé, Sur un procédé de séparation du citronellal et du citral, Bull. soc. chim. XIX, XX, 1012. H. Labbé, Sur l'essence de lemon-grass, Bull. soc. chim. XXI, XXII, 77. J. Flatau, Sur l'essence de lemon-grass et l'essence de citronelle, Bull. soc. chim. XXI, XXII, 158. H. Labbé, Sur les éthers de l'essence de lemon-grass, Bull. soc. chim. XXI, XXII, 159. Siehe auch die in diesem Hefte der Berichte abgedruckten Mittheilungen von F. Tiemann: 1. Ueber die Trennung des Citrals, des Citronellals und des Methylheptenons von einander; 2. Ueber die Citronellalidencyanessigsäure und 3. Ueber die drei Lemongrasaldehyde des Hrn. W. Stiehl.

[2]) Diese Berichte 31, 3324.

[3]) Siehe die in diesem Hefte abgedruckte bezügliche Mittheilung.

3339 eingehend gekennzeichnet. Will man Citral direct bestimmen, so ist die Abscheidung desselben aus dem Lemongrasöl durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat am meisten zu empfehlen. Sorgfältiges Operiren vorausgesetzt, beträgt die Menge des auf diesem Wege isolirten Citrals 90 — 98 pCt. des thatsächlich im Lemongrasöl vorhandenen Citrals.

Hr. Dr. R. Kürsten hat die Güte gehabt, diese Methode im chemischen Laboratorium der Firma Schimmel & Co. in Leipzig zu wiederholen und mittels derselben schon nach vierstündigem Schütteln von Lemongrasöl mit der diese Berichte 31, 3339 empfohlenen Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat 89 pCt. des thatsächlich vorhandenen Citrals isolirt. Ueber die Eigenschaften des von Hrn. Dr. R. Kürsten abgeschiedenen Citrals macht Hr. Dr. J. Bertram die folgenden Mittheilungen:

Siedepunkt unter 12 mm Druck .	110—111°
Volumgewicht bei 15°	0.8930
Brechungsindex n_D	1.49015

Nachweis des Citrals im Lemongrasöl als Pseudojonon. Der qualitative Nachweis des Citrals im Lemongrasöl lässt sich auch durch directe Umwandlung desselben in Pseudojonon führen, dessen Reindarstellung besondere Schwierigkeiten nicht bietet und welches durch mehrere Derivate scharf zu charakterisiren ist. Vor einem Jahre bereits habe ich[1]) einen Weg angegeben, auf welchem man zum Ziele gelangen kann. Es giebt jetzt allerdings einfachere Methoden zur genauen Kennzeichnung des Citrals als die Ueberführung desselben in Pseudojonon. Gleichwohl ist es von Interesse, dass der Nachweis des in einem complicirten Gemisch von Terpenverbindungen, wie es Lemongrasöl darstellt, aus Citral entstandenen Pseudojonons sich auch bei dem Verarbeiten relativ kleiner Mengen mit voller Sicherheit führen lässt. Aus diesem Grunde komme ich auf diesen Nachweis in dieser Mittheilung mit einigen Worten zurück.

Die Condensation des im Lemongrasöl vorhandenen Citrals mit Aceton zu Pseudojonon ist, wie ich früher angegeben habe, z. B. in alkoholischer Lösung durch Natriumäthylat, aber ausserdem unter wechselnden Bedingungen durch die verschiedensten, anderen, alkalischen Agentien zu bewirken. Die folgenden Versuche zeigen, dass der Nachweis des im Lemongrasöl gebildeten Pseudojonons besondere Schwierigkeiten nicht bietet, auch wenn man andere Bedingungen innehält, als ich in der citirten Mittheilung angegeben habe. Einerseits wurde das im Lemongrasöl vorhandene Citral mit Aceton in schwach alkoholischer Lösung durch Calciumhydrat und andererseits reines Citral durch längeres Schütteln mit einer wässrigen

[1]) Diese Berichte 31, 822.

Acetonlösung unter Zusatz von Baryumhydrat zu Pseudojonon condensirt. Die von nicht aldehydischen Bestandtheilen des Lemongrasöls, sowie Aceton und unverändertem Citral im Dampfstrom möglichst befreiten und von hochsiedenden Nebenproducten durch Destillation in vacuo annähernd getrennten Reactionsproducte wurden 8 Stunden mit Natriumbisulfitlösung am Rückflusskühler gekocht. Die wiederholt ausgeätherten, wässrigen Lösungen wurden in der Kälte mit Natronlauge versetzt und die sich nach kurzer Zeit ausscheidenden Oele in Aether aufgenommen. Die so gewonnenen Pseudojonone zeigten die folgenden Eigenschaften:

Pseudojonon	aus Lemongrasöl	aus reinem Citral
Siedepunkt	149—153° unter 15 mm Druck	156—162° unter 20 mm Druck
Volumgewicht bei 20°	0.8975	0.8960
Brechungsindex n_D	1.5370	1.5302
Schmelzpunkt des direct gewonnenen Semicarbazongemisches.	110—115°	112°
Schmelzpunkt des durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Semicarbazons.	142°	142°
Schmelzpunkt des Semicarbazons des bei der Invertirung mit concentrirter Schwefelsäure entstandenen β-Jonons	148°	148°
Schmelzpunkt des *p*-Bromphenylhydrazons, welches aus dem bei der Invertirung mit verdünnter Schwefelsäure entstandenen Jonon (Gemisch von α- und β-Jonon) erhalten wurde.	143°	143°

Die beiden Präparate sind, wie man sieht, identisch. Für die Zwecke einer quantitativen Schätzung lässt sich allerdings die Umwandlung des im Lemongrasöl befindlichen Citrals in Pseudojonon nicht wohl verwerthen, weil sie immer unter Bildung von höher siedenden Nebenproducten erfolgt, deren Menge unter wenig von einander abweichenden Versuchsbedingungen erheblich schwankt. Man braucht sich nur daran zu erinnern, dass bei der alkalischen Condensation eines Aldehyds mit Aceton im Sinne der nachstehenden Gleichungen:

$$R.CHO + CH_3.CO.CH_3 = R.CH:CH.CO.CH_3 + H_2O \text{ und}$$
$$2\,R.CHO + CH_3.CO.CH_3 = R.CH:CH.CO.CH:CH.R + 2\,H_2O$$

gewöhnlich zwei Reactionen neben einander verlaufen und dass Pseudojonon als ungesättigtes Keton mit drei doppelten Bindungen im Molekül zu Polymerisationen noch mehr, als einfache Aethylenabkömmlinge neigt, um die eintretende Bildung solcher höher siedenden Nebenproducte des Pseudojonons zu verstehen.

Citronellal im Lemongrasöl. Der Nachweis kann, wie in der Mittheilung über die Trennung des Citrals vom Citronellal erläutert ist, geführt werden, indem man Lemongrasöl durch Schütteln mit einer verdünnten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat vollständig von Citral befreit und aus den dabei aus 200—500 g Lemongrasöl erhaltenen Rückständen die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citronellals durch Schütteln mit einer concentrirten filtrirten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat abscheidet. Die neuerdings untersuchten Proben von Lemongrasöl erwiesen sich zum Theil frei von Citronellal, und die anderen enthielten davon nur geringe Mengen (Bruchtheile eines Procentes). Die Angabe von Flatau und Labbé[1]), im Lemongrasöl fänden sich 5—6 pCt. Citronellal vor, die Angabe von Labbé[2]), der Citronellalgehalt des Lemongrasöls betrage 7—8 pCt., sowie die Angabe von Flatau[3]), Citronellal trete in Lemongrasöl zu 2—4 pCt. auf, treffen mithin nicht zu.

Methylheptenon im Lemongrasöl. Dasselbe kann isolirt werden, indem man die von Citral und von den etwa vorhandenen kleinen Mengen von Citronellal befreiten Rückstände des Lemongrasöls unter Eiskühlung mit der filtrirten Lösung von 20 Theilen festen käuflichen Natriumbisulfits in 30 Theilen Wasser schüttelt, wobei die normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Methylheptenons sich abscheidet. Das Methylheptenon wird daraus durch Soda abgespalten und als solches durch Umwandlung in das bei 136—138° schmelzende Semicarbazon gekennzeichnet.

Der Methylheptenongehalt der neuerdings untersuchten Proben von Lemongrasöl schwankte zwischen 1.2—3 pCt. Hr. Dr. J. Bertram theilt mir brieflich mit, dass Lemongrasöl nach seinen Versuchen gewöhnlich ca. 2 pCt. Methylheptenon enthalte. Die Eigenschaften des aus Lemongrasöl durch fractionirte Destillation des Rohöles und Behandlung des Vorlaufs mit Bisulfit isolirten Methylheptenons sind in Leipzig, wie folgt, gefunden worden:

Siedepunkt unter Atmosphärendruck .	173°.
Volumgewicht bei 15°	0.855.
Brechungsindex n_D	1.4388.

Anderweitige Bestandtheile des Lemongrasöls. Diese sind neuerdings zumal im Laboratorium von Schimmel & Co. untersucht worden. Hr. Dr. J. Bertram macht mir über die dabei erhaltenen Resultate die folgenden Mittheilungen:

Im Lemongrasöl kommen nur 5—6 pCt. Kohlenwasserstoffe, und zwar ausser Limonen bezw. Dipenten, besonders Sesquiterpene vor. Ferner sind darin Terpenalkohole, sowie Ester derselben enthalten.

[1]) Bull. soc. chim. 19, 20, 1013. [2]) Bull. soc. chim. 21, 22, 79.
[3]) Bull. soc. chim. 21, 22, 158.

Zur Gewinnung der Alkohole wurden die nicht aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls behufs Verseifung der darin vorhandenen Ester zunächst mit alkoholischer Kalilauge behandelt und darauf im Dampfstrom destillirt. Durch fractionirte Destillation des übergegangenen Oeles wurden Methylheptenon und rohes Geraniol isolirt, welch' letzteres durch Umwandlung in die krystallisirte Chlorcalciumverbindung leicht zu reinigen ist.

Ein Präparat, welches aus Lemongrasöl direct, ohne vorhergehende Behandlung mit Bisulfit, durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid und Verseifung der entstandenen Benzoësäureester hergestellt war, erwies sich als optisch inactiv und zeigte die folgenden Eigenschaften:

Siedepunkt unter Atmosphärendruck .	229–230°.
Volumgewicht bei 15°	0.8808.
Brechungsindex n_D	1.47665.

Im Laufe der letzten Jahre sind auf diesem Wege mehrere Hundert kg Geraniol von der Firma Schimmel & Co. aus Lemongrasöl abgeschieden worden.

Ausser Geraniol enthält Lemongrasöl noch optisch active Terpenalkohole, wahrscheinlich *l*-Linalool und *l*-Terpineol, mit deren genauer Charakterisirung die Chemiker der Firma Schimmel & Co. noch beschäftigt sind.

Ich bin Hrn. Dr. J. Bertram für die Mittheilung dieser meine Untersuchung des Lemongrasöls ergänzenden Beobachtungen zu verbindlichem Danke verpflichtet.

---

120. E. Fromm und E. Philippe: Ueber Dithiobiurete.

(Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.)

(Eingegangen am 16. März, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Unter der Einwirkung gasförmiger Salzsäure condensiren sich die Dithiobiurete mit Aldehyden und Ketonen zu sogenannten Aldureten und Ketureten. Bei diesen Condensationen tritt aber, wie früher gezeigt worden ist[1]), der Carbonylsauerstoff mit Amid- oder Imid-Wasserstoff aus, d. h. das Carbonylkohlenstoffatom ist in den Ketureten und Aldureten an Stickstoff gebunden. Niemals wurde bei diesen Condensationen etwa ein Austritt von Sulfhydrylwasserstoff und demgemäss eine Verkettung von Carbonylkohlenstoff an Schwefel beob-

[1]) Fromm, Ann. d. Chem. 275, 20, und E. Fromm und E. Junius, diese Berichte 28, 1096 und 1102.

achtet. Dass in der That die erwähnte Reaction den eben erörterten und keinen anderen Verlauf nimmt, geht daraus hervor, dass in die Aldurete und Keturete durch Benzylchlorid und Natronlauge in der Kälte noch je ein oder zwei Benzylreste eingeführt werden können, Benzylreste, welche nachher wieder in Gestalt von Benzylmercaptan abspaltbar sind. Legt man diese Beobachtungen zu Grunde, so ergeben sich nur noch zwei Möglichkeiten für die Constitution der Aldurete und Keturete und zwar für die aus Phenyldithiobiuret gewonnenen die Formeln:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.NH.\overset{S}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.NH.\overset{S}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.N:C<\begin{matrix}R\\R\end{matrix},$$

oder

$$\text{II.}\quad C_6H_5.NH.\overset{S}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.N.\overset{S}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.NH,\quad (R.C.R)$$

und für die aus Phenylmethyldithiobiuret gewonnenen die entsprechenden Formeln:

$$\text{Ia.}\quad C_6H_5.N(CH_3).\overset{S}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.NH.\overset{S}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.N:C<\begin{matrix}R\\R\end{matrix},$$

und

$$\text{IIa.}\quad C_6H_5.N(CH_3).\overset{S}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.N.\overset{S}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.NH.\quad (R.C.R)$$

In den Formeln I und II können, wie leicht ersichtlich, durch Tautomerie noch zwei Sulfhydrylgruppen gebildet werden; demgemäss nehmen auch diese Aldurete und Keturete noch zwei Benzylreste auf, welche als Benzylmercaptan wieder abgespalten werden können, z. B.:

$$C_6H_5.N:\overset{SC_7H_7}{\overset{\cdot}{C}}.N.\overset{SC_7H_7}{\overset{\cdot}{C}}:N\quad .\quad (R.C.R)$$

In den Formeln Ia und IIa ist dagegen nur noch die Bildung einer Sulfhydrylgruppe möglich, und hier wird in der That auch nur eine als Benzylmercaptan wieder abspaltbare Benzylgruppe aufgenommen, z. B.

$$C_6H_5.N(CH_3).\overset{S}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.N:\overset{S.C_7H_7}{\overset{\cdot}{C}}.N:C<\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}.\ -$$

Zwischen den Formeln I und II (bezw. Ia und IIa) zu entscheiden wäre wohl möglich gewesen, wenn man die Condensationen mit Aldehyden und Ketonen an dem nicht substituirten Dithiobiuret hätte durchführen können; denn wenn die Condensation in der durch Formel II angedeuteten Weise verläuft, so tritt der Carbonylsauerstoff mit dem Wasserstoff einer endständigen Amidgruppe und dem einer

mittelständigen Imidgruppe aus. In diesem Falle konnte das nicht substituirte Dithiobiuret nur mit einem Molekül Aldehyd oder Keton reagiren und es musste eine Verbindung der Formel:

$$\begin{array}{c} \overset{S}{\overset{\cdot\cdot}{C}}\,.\,N.\overset{S}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.NH \\ NH_2 \qquad\qquad \diagdown \\ R.C.R_1 \end{array}$$

entstehen. Tritt dagegen die Condensation zwischen Dithiobiureten und Carbonylverbindungen im Sinne der Formel I ein, so würde doch der Carbonylsauerstoff mit dem Wasserstoff einer endständigen Amidgruppe austreten. Da nun aber das nicht substituirte Dithiobiuret zwei solcher endständiger Amidgruppen besitzt, so müsste es auch mit zwei Molekülen Aldehyd oder Keton unter Bildung einer Verbindung $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!>\!C:N.\overset{S}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.NH.\overset{S}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.N:C\!<\!\begin{matrix} R_1 \\ R \end{matrix}$ reagiren. Aus diesem Grunde sind bereits vor einigen Jahren Versuche unternommen worden, das nicht substituirte Dithiobiuret zu erhalten[1]). Bei diesen Versuchen sollte der Trithioallophansäurebenzylester durch Ammoniak in Dithiobiuret und Benzylmercaptan gespalten werden:

$$\begin{array}{c} C_7H_7.S.\ \overset{S}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.NH.\overset{S}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.NH_2. \\ H.\ NH_2 \end{array}$$

Der Versuch hat indessen ergeben, dass der Trithioallophanester bei jeder Berührung mit Ammoniak oder mit Aminen sofort unter Bildung von Rhodanammonium zerfällt ohne Dithiobiuret zu liefern. Andere Methoden zur Gewinnung des gesuchten Dithiobiurets sind zur Zeit nicht bekannt, und daher ist dieser Weg zur Entscheidung der Frage nach der Constitution der Aldurete und Keturete nicht gangbar. —

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es daher, durch neue Condensationen mit den bekannten substituirten Dithiobiureten wenn möglich neue Anhaltspunkte für die Constitution der Aldurete und Keturete beizubringen. Hierfür schien zunächst der Acetessigester als Keton geeignet. Es gelingt in der That ganz leicht, Acetessigester mit Phenyldithiobiuret durch gasförmige Salzsäure unter Wasseraustritt zu condensiren:

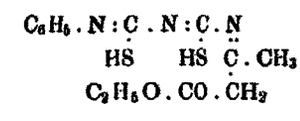
$$C_8H_9N_3S_2 + C_6H_{10}O_3 = C_{14}H_{17}N_3S_2O_2 + H_2O.$$

Dieses Condensationsproduct muss nach der Nomenclatur von Fromm[2]) als *α*-Phenyldithio-di-*C*-methylketuretcarbon-

[1]) Fromm, diese Berichte 28, II., 1935.
[2]) Diese Berichte 25, I., 1277.

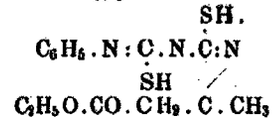
säureäthylester, nach der Nomenclatur von Maquenne[1]) dagegen als *α*-Phenyl-*b*-*c*-(2.2-butan-4-säureäthylester)-dithiobiurimin bezeichnet werden. Aus dem oben über die früheren Arbeiten auf diesem Gebiete Gesagten ergiebt sich, dass für das neue Condensationsproduct die beiden, in der tautomeren Form geschriebenen Formeln

Ib

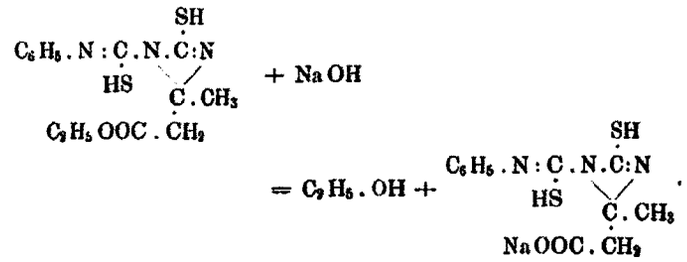


und

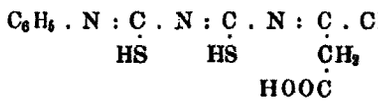
IIb



in Betracht kommen. Es ist leicht ersichtlich, dass nach der ersteren Formel eine weitere innere Condensation unter Abspaltung von Alkohol sehr wahrscheinlich, nach der letzteren Formel zwar nicht unmöglich, aber jedenfalls nicht so naheliegend erscheint. Eine solche Condensation hätte wohl schon freiwillig eintreten können, wurde aber niemals beobachtet, selbst bei wiederholtem Umkrystallisiren des neuen Esters tritt keine Abspaltung von Alkohol ein. Um nun die innere Condensation und den erwarteten Ringschluss etwa zu ermöglichen, wurde der Ester mit verdünnter Natronlauge gekocht. Hierdurch erreicht man allerdings eine Abspaltung von Alkohol, keineswegs aber einen Ringschluss; die Einwirkung der Natronlauge besteht vielmehr nur in einer einfachen Verseifung, bei welcher aus dem Ester das Natriumsalz der *α*-Phenyldithiodi-*C*-methylketuretcarbonsäure (oder des *α*-Phenyl-*b*.*c*-[2.2-butan-4-säure]-dithiobiurimins) entsteht:



Noch mehr als der Ester scheint die zugehörige Säure zu einer Condensation und zu neuem Ringschluss unter Austritt von Wasser geeignet, zumal wenn sie im Sinne der Formel I b constituirt ist:



[1]) Bull. soc. chim. Paris (3) 9, 907.

Indessen auch bei der Säure ist dergleichen durchaus nicht zu beobachten; man kann die Säure aus ihrem Natriumsalz durch verdünnte Mineralsäuren abscheiden, man kann sie in krystallisirtem Zustande gewinnen und aus den verschiedensten Lösungsmitteln umkrystallisiren, ohne dass sie die geringste Neigung zeigt, Wasser abzuspalten.

Um die etwa mögliche Wasserabspaltung und den Ringschluss zu erzwingen, wurde schliesslich die Säure mit Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Aber auch dieses Mittel wirkt nicht in der angedeuteten Weise. Bei kurzem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht vielmehr ein Monoacetylderivat, welches sich durch seine auffällig leichte Verseifbarkeit auszeichnet. Schon einfaches Umkrystallisiren aus Alkohol oder sogar aus Eisessig genügt, um das Acetylproduct in Essigsäure und die Ausgangssäure zu zerlegen. Man wird vielleicht nicht fehl gehen, wenn man diese auffällig leichte Verseifbarkeit so deutet, dass hier ein sogenanntes gemischtes Säureanhydrid:

III. $$\begin{array}{c} C_6H_5 . NH . CS . N . CS . NH \\ \diagdown\!\!\diagup \\ CH_3CO . O . CO . CH_2 . C . CH_3, \end{array}$$

das *α*-Phenyldithiodi-*C*-methylketuretcarbonessigsäureanhydrid vorliegt, wie solche Autenrieth auf ähnliche Weise erhalten und beschrieben hat[1]). Wird das Kochen mit Essigsäureanhydrid längere Zeit fortgesetzt, so tritt Schwefelwasserstoffabspaltung und tiefgehende Zersetzung ein, aus deren Producten fassbare Verbindungen bisher nicht isolirt werden konnten.

Dass die neue Säure auch gegen überschüssiges Alkali beständig ist und auch mit diesem Mittel nicht unter Wasserabspaltung und Ringschluss reagirt, dürfte daraus hervorgehen, dass die Säure bei der Behandlung mit alkoholischer Natronlauge und Benzylchlorid drei Benzylreste aufnimmt, indem sowohl die Sulfhydrylgruppen alkylirt als auch die Carboxylgruppe verestert wird. Man erhält bei dieser Reaction demnach den *α*-Phenyldithiobenzyl-di-*C*-methylketuretcarbonsäurebenzylester (*α*-Phenyl-*b*. *c*-[2.2-butan-4-säurebenzylester]dithiobenzylbiurimin.)

IV. $$\begin{array}{c} S . C_7H_7 \quad S . C_7H_7 \\ C_6H_5 . N : C \;.\; N \;.\; C : N \\ \diagdown\!\!\diagup \\ C_7H_7OOC . CH_2 . C . CH_3 \end{array}$$

Die angeführten Reactionen sprechen wohl alle gegen die oben erwähnte Formel I b für das Condensationsproduct aus Phenyldithiobiuret und Acetessigester, ohne allerdings die Formel II b zu beweisen.

[1]) Diese Berichte 20, II., 3187.

Wären die vergeblich gesuchten Ringschlüsse bei dem Condensationsproduct aus Phenyldithiobiuret und Acetessigester eingetreten, so würden sich sechsgliedrige Ringe gebildet haben. Es lag nahe, statt dem β-substituirten Keton, dem Acetessigester, ein α-substituirtes Keton zu verwenden und so vielleicht die Bildung fünfgliedriger Ringe zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurden Versuche angestellt, Dithiobiurete mit Monochloraceton zu condensiren.

Hierbei zeigt sich zunächst das überraschende Resultat, dass sich das Monochloraceton durchaus anders verhält, als alle bisher untersuchten Aldehyde und Ketone. Nach den bisher gewonnenen Erfahrungen lassen sich nämlich alle Aldehyde und Ketone mit Dithiobiureten durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure unter Wasseraustritt condensiren. Unterwirft man aber die Mischung eines Dithiobiurets mit Monochloraceton der Einwirkung eines Stromes gasförmiger Salzsäure, so tritt in der Kälte gar keine Reaction ein; eine solche tritt erst dann ein, wenn das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt wird, ja es zeigt sich, dass die Reaction ganz ohne Salzsäure durch einfaches Erwärmen der beiden Componenten auf dem Wasserbade *quantitativ* durchgeführt werden kann. Augenscheinlich tritt also die Reaction, welche zur Keturetbildung führt, mit dem Monochloraceton nicht ein, dafür aber eine andere und zwar die, welche nach den Beobachtungen von Hantzsch und Traumann[1]) zur Bildung von Amidothiazolen bezw. Imidothiazolinen führt. Diese Forscher haben gezeigt, dass Sulfoharnstoffe mit Monochloraceton bei Wasserbadtemperatur nach der Gleichung:

$$CH_3.\overset{CH_2Cl}{\dot{C}}O + \underset{HN}{\overset{HS}{\dot{C}}}.NH_2 = H_2O + CH_3\underset{N}{\overset{CH.S}{C \quad \dot{C}}}.NH_2.HCl$$

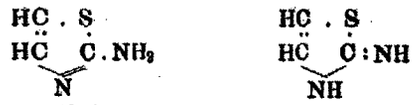
unter Bildung von Amidothiazolchlorhydraten einwirken.

Bei genauer Betrachtung dieser Reaction ergiebt sich, dass das Monochloraceton in diesen Fällen nicht als Keton, sondern vielmehr in seiner tautomeren hydroxylhaltigen Form $CHCl:C(OH).CH_3$ reagirt. Auch Hantzsch und Traumann haben dies bereits erkannt und festgestellt, dass hierbei die Hydroxylgruppe des Monochloracetons mit Imidwasserstoff, zugleich das Chloratom mit Sulfhydrylwasserstoff austritt[2]); endlich haben auch diese Forscher bereits beobachtet, dass den Amidothiazolen eine tautomere oder isomere Form, die der Imido-

[1]) Ann. d. Chem. 249, 131 und 250, 257.

[2]) Traumann, Ann. d. Chem. 249, 32.

thiazoline entspricht, welche bei gewissen Gelegenheiten statt der erstgenannten Form auftritt:



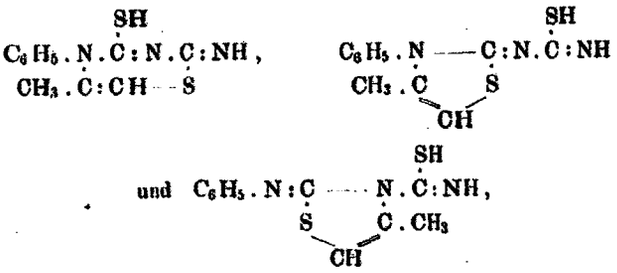
Amidothiazol Imidothiazolin.

Man darf wohl annehmen, dass sich die Dithiobiurete gegen Monochloraceton nicht wesentlich anders verhalten, als die Sulfoharnstoffe, und dass auch mit den Dithiobiureten substituirte Amidothiazole oder Imidothiazoline entstehen. Dass diese Annahme berechtigt ist, und dass thatsächlich das Monochloraceton auf die Dithiobiurete in derselben Weise einwirkt wie auf die Sulfoharnstoffe, geht nicht allein aus dem Versagen der Reaction mit Salzsäure und ihrem Eintreten bei Erwärmung hervor, sondern es ergiebt sich dies auch aus dem Verhalten der bei dieser Reaction gebildeten Verbindungen. Bei der Entstehung der Aldurete und Keturete aus den Dithiobiureten durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure greifen die Schwefelatome nicht mit in die Reaction ein. Beide Schwefelatome sind, wie oft gezeigt worden ist, noch in den Ketureten oder Aldureten substituirbar. Anders liegt dies bei der Einwirkung von Monochloraceton auf die Dithiobiurete. Hier tritt ganz wie bei der Bildung der Thiazole nach Hantzsch und Traumann ein Schwefelatom mit in die Reaction und in die Ringbildung ein. Dies geht insbesondere aus der im Folgenden noch näher zu erörternden Thatsache hervor, dass nach der Condensation mit Monochloraceton an eines der beiden Schwefelatome des Phenyldithiobiurets unter keinen Umständen mehr durch Benzylchlorid und Natronlauge Alkyl gekettet werden kann, weil es sich eben an der Ringbildung betheiligt hat.

Für die Thiazole von Hantzsch und Traumann kommen nur verhältnissmässig wenige Constitutionsmöglichkeiten in Betracht, da nur das »typische« Sulfoharnstoffkohlenstoffatom sich an der Ringbildung mit dem Monochloracetonrest betheiligt. Da ja die Dithiobiurete zwei solche »typische« Sulfoharnstoffkohlenstoffatome besitzen, sind auch die Constitutionsmöglichkeiten hier zahlreicher. Die folgenden Beobachtungen haben es ermöglicht, den grössten Theil der möglichen Formeln auszuschliessen.

1. Es hat sich gezeigt, dass die Condensation mit Monochloraceton sowohl mit Phenyldithiobiuret als auch mit Phenylmethyldithiobiuret eintritt. Hieraus ergiebt sich, dass alle Formeln wegfallen müssen, in denen die Condensation auf Kosten des Anilinwasserstoffes in seiner normalen oder in seiner

tautomeren Stellung geschehen könnte. Demnach kommen ohne Weiteres die folgenden 3 Formeln:

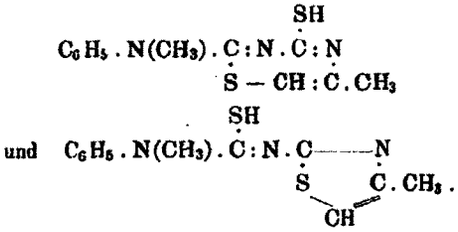


und

nicht mehr in Betracht. Diese Formeln sind wie alle folgenden stets absichtlich in der tautomeren Form geschrieben.

2. Es konnte erwiesen werden, dass das Condensationsproduct aus Phenyldithiobiuret und Monochloraceton bei der Behandlung mit Benzylchlorid und alkoholischer Natronlauge in der Kälte noch einen Benzylrest, das Condensationsproduct aus Phenylmethyldithiobiuret und Monochloraceton bei gleicher Behandlung dagegen keinen Benzylrest mehr aufnimmt.

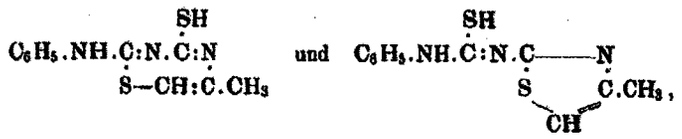
Da nun bei der Einwirkung von Natronlauge und Benzylchlorid in der Kälte bei zahlreichen Derivaten des Dithiobiurets und der Sulfoharnstoffe die Reaction stets so verläuft, dass Benzyl für Sulfhydrylwasserstoff, niemals aber für Imid- oder Amid-Wasserstoff eintritt[1]), so darf man aus den eben erwähnten Beobachtungen wohl folgern, dass bei dem Thiazolin aus Phenyldithiobiuret noch einmal die Möglichkeit der Bildung einer Sulfhydrylgruppe vorliegt, dass aber bei dem Thiazolin aus Phenylmethyldithiobiuret die Bildung einer Sulfhydrylgruppe (durch Tautomerie) ausgeschlossen sein muss. Gegen diese letztgenannte Bedingung verstossen indessen die folgenden 2 Constitutionsmöglichkeiten der Thiazoline aus Phenylmethyldithiobiuret:



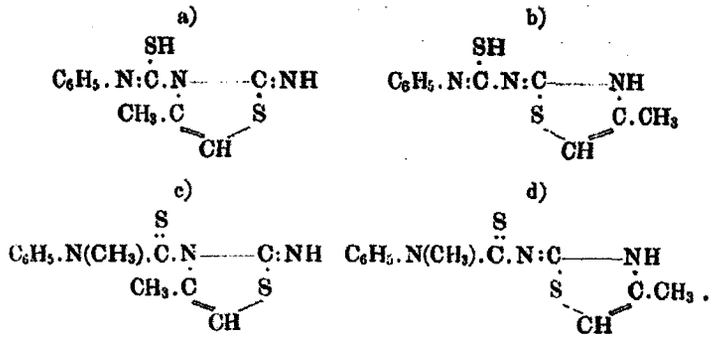
und

[1]) Fromm, Ann. d. Chem. 275, 20; diese Berichte 28, 1302 u. 1935; Fromm und Junius, diese Berichte 28, 1096 u. 1102.

Hier ist, wie ersichtlich, noch die Möglichkeit zur Bildung eines Sulfhydryls; diese Formeln mögen daher wohl ebenso wie die ihnen entsprechenden des Thiazolins aus Phenyldithiobiuret:



für ausgeschlossen gelten. Nach diesen Ausschaltungen bleiben nur noch zwei Formelmöglichkeiten für jedes Thiazolin, welche alle oben erwähnten Reactionen erklären, nämlich die Formeln a und b für das Thiazolin aus Phenyldithiobiuret und die Formeln c und d für das aus Phenylmethyldithiobiuret, übrig:

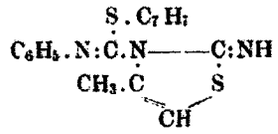


Bei diesen Formeln (a und b) ist das Anilinwasserstoffatom an der Ringbildung nicht betheiligt, bei diesen Formeln (c und d) ist die Bildung einer Sulfhydrylgruppe durch Tautomerie in dem Condensationsproduct aus Phenylmethyldithiobiuret nicht mehr möglich. Demnach entsprechen von allen Möglichkeiten nur die letztgenannten zwei für jedes Thiazolin allen Beobachtungen.

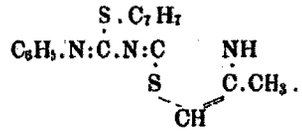
Eine nähere Betrachtung der Formeln a, b, c und d ergiebt, dass dieselben alle substituirte Thioharnstoffe darstellen; und zwar sind diese Sulfoharnstoffe einerseits durch Phenyl bezw. auch Methyl, andererseits durch einen Methylimidothiazolinring substituirt. Die zwei isomeren Formeln a und b, ebenso c und d unterscheiden sich von einander nur dadurch, dass in ihnen jedesmal ein anderes Stickstoffatom des Imidothiazolinrings an der Sulfoharnstoffbildung Theil genommen hat. Demnach wäre Verbindung a oder b als Phenylmethylimidothiazolin-thioharnstoff, Verbindung c oder d als Phenylmethyl-methylimidothiazolin-thioharnstoff zu be-

zeichnen. Wie bereits mehrfach erwähnt, nimmt die erstgenannte Verbindung bei der Einwirkung von Natronlauge und Benzylchlorid noch einen Benzylrest für Sulfhydrylwasserstoff auf. Die so entstehende neue Substanz muss einer der Formeln e oder f entsprechen und ist als Phenyl-methylimidothiazolin-thiobenzyl-ψ-harnstoff anzusprechen:

e)



f)



Die Bildung der Aldurete und Keturete vollzieht sich unter der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure. Um das Arbeiten mit diesem unbequemen Mittel zu umgehen, wurde versucht, Essigsäureanhydrid als wasserentziehendes Condensationsmittel zu verwenden. Der Erfolg war indessen ein negativer, da das Essigsäureanhydrid bei kurzem Erhitzen schon mit dem Phenyldithiobiuret für sich unter Bildung von Monoacetylphenyldithiobiuret und von Diacetylphenyldithiobiuret reagirt und bei längerem Erhitzen das Dithiobiuret unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff tiefgreifend zersetzt.

Beschreibung der Versuche.

A. *Versuche mit Acetessigester.*

1. α-Phenyldithiodi-*C*-Methylketuretcarbonsäureäthylester oder α-Phenyl-*b.c*-(2.2-butan-carbonsäureäthylester)-dithiobiurimin IIb.

10 g Phenyldithiobiuret werden, mit 20 g Acetessigester in einem Kölbchen gemischt, zwei Stunden lang der Einwirkung eines kräftigen Stromes gasförmigen Chlorwasserstoffs ausgesetzt. Die Masse färbt sich gelb und verwandelt sich schliesslich in eine syrupdicke Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten mit viel Wasser und etwas verdünnter Sodalösung längere Zeit kräftig durchgeschüttelt wird. Die Masse wird hierdurch fest, sodass sie abfiltrirt werden kann. Den Filterrückstand wäscht man mit Alkohol und Wasser, krystallisirt ihn mehrmals aus Eisessig um und kocht schliesslich zur Entfernung anhaftenden Eisessigs mit Alkohol aus. So erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 219—220°, welche in Wasser und Alkohol unlöslich, in Eisessig ziemlich löslich sind.

$C_{14}H_{17}N_3S_2O_2$. Ber. C 52.01, H 5.2, N 13.0, S 19.81.
Gef. » 51.76, » 5.42, » 13.51, » 20.26.

2. *α*-Phenyldithiodi-*C*-methylketuretcarbonsäure oder *α*-Phenyl-*b.c*-(2.2-butan-carbonsäure-)dithiobiurimin.

6 g des Esters werden mit 20 ccm Normalkalilauge (ber. Menge), ziemlich viel Wasser und etwas Alkohol eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Sobald eine herausgenommene Probe sich mit Wasser nicht mehr trübt, lässt man erkalten und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Hierdurch fällt die neue Säure unlöslich aus; sie wird abfiltrirt, aus Alkohol umkrystallisirt und bildet so feine, weisse Nadeln, welche bei 214—216° schmelzen.

$C_{12}H_{13}N_3S_2O_4$. Ber. C 48.81, H 4.40, N 14.3, S 21.6.
Gef. » 49.17, » 4.59, » 14.76, » 21.37.

3. *α*-Phenyldithiobenzyldi-*C*-methylketuretcarbonsäurebenzylester oder *α*-Phenyl-*b.c*-(2.2-butan-4-carbonsäurebenzylester)-dithiobenzylbiurimin IV.

Ein Mol. Gew. der Säure und je drei Mol.-Gew. verdünnter Natronlauge und Benzylchlorid werden mit Alkohol bis zur klaren Lösung versetzt und einige Tage stehen gelassen. Nach kurzer Zeit tritt unter Trübung der Flüssigkeit Reaction ein, es scheiden sich Oeltröpfchen aus, welche später erstarren. Die Reaction kann auch durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade beschleunigt werden. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird abgesaugt, zur Entfernung des Benzylchlorids mit Alkohol, dann zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser gewaschen und endlich aus Alkohol umkrystallisirt. So erhält man farblose Nadeln des neuen Tribenzylproductes vom Schmp. 133°.

$C_{33}H_{31}N_3S_2O_2$. Ber. C 70.00, H 5.50, N 7.43, S 11.32.
Gef. » 70.14, » 5.73, » 7.38, » 11.51.

4. *α*-Phenyldithiodi-*C*-methylketuretcarbonessigsäureanhydrid III.

Wird die Phenyldithiodimethylketuretcarbonsäure mit dem Sechsfachen ihres Gewichtes an Essigsäureanhydrid unter Rückfluss erhitzt, so geht die Säure völlig in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich erst gelb und später dunkler. Man unterbricht das Erhitzen, sobald die Dunkelfärbung beginnt, da sonst tiefgreifende Zersetzungen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff eintreten, und lässt erkalten. Nach 24 Stunden haben sich Krystalle des neuen Anhydrides abgeschieden, welche in Alkohol und Aether unlöslich sind. Versuche, das Anhydrid aus Eisessig zu krystallisiren, haben keinen Erfolg, denn dasselbe nimmt beim Erhitzen mit Eisessig Wasser auf und zerfällt in Essigsäure und Keturetcarbonsäure. Derselbe Zerfall wird durch Natronlauge schon in der Kälte bewirkt. Eine Reinigung des neuen Anhydrides wird am besten durch Auflösen in kaltem Aceton

und Fällen mittels Ligroin bewirkt. Sollte die gefällte Substanz noch etwas gefärbt sein, so kann sie durch Digeriren mit wenig Aceton entfärbt werden. Das reine Anhydrid bildet farblose Krystalle vom Schmp. 168°.

$C_{14}H_{15}N_3S_3O_3$. Ber. C 49.85, H 4.45, N 12.46, S 19.00.
Gef. » 49.86, » 4.87, » 12.9, » 19.27.

B. *Versuche mit Monochloraceton.*

5. Phenyl-methylimidothiazolin-thioharnstoff. (*a* oder *b*).

Wird Phenyldithiobiuret mit dem doppelten Gewichte Monochloraceton auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung erwärmt, so tritt nach kurzer Zeit lebhafte Reaction unter Temperaturerhöhung ein und die ganze Masse erstarrt krystallinisch. Der erkaltete Krystallkuchen wird zerkleinert, mit Wasser durchgeschüttelt, abgesaugt und mit Aether nachgewaschen um das überschüssige Monochloraceton zu entfernen. Das rückständige Salz wird aus Alkohol umkrystallisirt, event. durch Zusatz von Wasser wieder gefällt, und bildet so seideglänzende, weisse Nadeln, welche bei 163° schmelzen, in Wasser schwer, in Aether nicht, in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_8H_9N_3S_2 + C_3H_5ClO = C_{11}H_{11}N_3S_2 . HCl + H_2O.$$

$C_{11}H_{12}N_3S_2Cl$. Ber. C 46.23, H 4.2, N 14.71, S 22.42, Cl 12.43
Gef. » 46.03, » 4.1, » 14.86, » 22.63, » 12.49.

Um die freie Base aus dem Chlorhydrat zu gewinnen, wird das letztere mit Soda verrieben, der Rückstand abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit Aether geschüttelt; die Base geht in die ätherische Lösung über und hinterbleibt bei freiwilliger Verdunstung derselben als schwach gelb gefärbte Krystalle, welche bei 163° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{11}H_{11}N_3S_2$. Ber. C 53.01, H 4.41, N 16.87, S 25.70.
Gef. » 52.79, » 4.68, » 16.63, » 25.90.

6. Phenyl-methylimidothiazolin-thiobenzyl-ψ-harnstoff (*e* oder *f*). 3 g des Chlorhydrats mit 8-procentiger Natronlauge werden mit Alkohol versetzt und die entstehende Lösung filtrirt. Zum Filtrat giebt man 2.7 g Benzylchlorid und lässt bei Zimmertemperatur stehen. Im Verlauf von 2—3 Tagen vollzieht sich die Reaction nach der Gleichung:

$$C_{11}H_{11}N_3S_2 . HCl + C_7H_7Cl + 2NaOH = C_{18}H_{17}N_7S_2 + 2NaCl + 2H_2O .$$

Zufuhr von Wärme schädigt die Reaction und beeinträchtigt die Reinheit des Productes. Nach Beendigung der Reaction wird abfiltrirt, der Filterrückstand mit wenig Alkohol gewaschen und dann

aus Alkohol umkrystallisirt. Das reine Benzylproduct bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 89–90°.

$C_{16}H_{17}N_3S_2$. Ber. C 63.71, H 5.01, N 12.38, S 18.87.
Gef. » 63.55, » 4.95, » 12.59, » 18.66.

7. Phenylmethyl-methylimidothiazolin-thioharnstoff. (*c* oder *d*). Phenylmethyldithiobiuret wird mit Monochloraceton auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Masse eine orangerothe Farbe angenommen hat und dann über Nacht stehen gelassen. Bis dahin ist die ganze Masse erstarrt; sie wird zerkleinert, mit Wasser geschüttelt, abfiltrirt und in einer Reibschaale mit Aether verrieben. Man giesst den Aether ab und wiederholt das letztere Verfahren mehrmals. So erhält man das reine Chlorhydrat vom Schmp. 216°.

$C_{12}H_{13}N_3S_2.HCl$. Ber. Cl 11.85, N 14.02, S 21.36.
Gef. » 11.67, » 13.99, » 21.11.

Das Chlorhydrat dissociirt merkwürdiger Weise sehr leicht. Man braucht das Salz nur in siedendem Alkohol zu lösen und die Lösung mit Wasser zu versetzen, um bereits einen Niederschlag der reinen Base zu erhalten. Die Base krystallisirt aus verdunstendem Aether in strahligen Krystallen, welche in Wasser nicht, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich sind und bei 84° schmelzen.

$C_{12}H_{13}N_3S_2$. Ber. C 54.75, H 4.94, S. 24.33. N 15.93.
Gef. » 54.69, » 5.19, » 24.62, » 15.96.

Ein Versuch, dieses Product mittels Natronlauge und Benzylchorid zu alkyliren, ergiebt, dass eine Alkylirung nicht gelingt. Nach zwei Tagen hatte sich nur eine sehr geringe Menge von Krystallen abgeschieden, welche stickstofffrei waren und bei 49° schmolzen, also wohl ohne Weiteres als Benzyldisulfid angesehen werden dürfen. Die Mutterlauge von diesen Krystallen wurde mit Essigsäure angesäuert und zur Entfernung des Benzylchlorids mit Wasserdampf destillirt. Im Rückstand verblieb eine beträchtliche Menge Substanz, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 84° schmolz und 16,2 pCt. Stickstoff enthielt, also sicher nichts anderes als unveränderter Phenylmethyl-methylimidothiazolin-thioharnstoff ist.

C. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenyldithiobiuret.

Mono- und Di-acetyl-phenyldithiobiuret.

Wird Phenyldithiobiuret mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid unter Rückfluss bis zur völligen Lösung erwärmt, so erhält man eine gelbbraune Lösung, welche sich bei längerem Erhitzen dunkel färbt, und Schwefelwasserstoff unter tiefgreifender Zersetzung entwickelt. Lässt man es indessen nicht zur Schwefelwasserstoffentwickelung kommen, sondern giesst die Masse gleich nachdem Lösung eingetreten ist in Wasser, schüttelt mehrmals mit Wasser durch und

wäscht dann nacheinander mit wenig Alkohol und viel Aether, so erhält man ein krystallisirendes Gemenge zweier Körper. Um diese beiden Verbindungen zu trennen, löst man das Gemenge in ebenso viel siedendem Alkohol, als zur Lösung gerade ausreicht. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich gelbe Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 184° schmelzen und der Zusammensetzung des Monoacetylphenyldithiobiurets entsprechen.

$C_{10}H_{11}N_3S_2O$. Ber. C 47.43, H 4.34, N 16.60, S 25.29.
Gef. » 47.31, » 4,18, » 16.48, » 25.50.

Die Mutterlauge der Monoacetylverbindung wird eingedampft, der Rückstand mit Aether zur Entfernung von schmierigen Verunreinigungen behandelt und dann aus sehr wenig Alkohol umgelöst: So erhält man gleichfalls gelbe Nadeln vom Schmp. 193°, deren Zusammensetzung einem Diacetylphenyldithiobiuret entspricht.

$C_{12}H_{13}N_3S_2O_2$. Ber. C 48.81, H 4.40, N 14.23, S 21.70.
Gef. » 49.1 , » 4.21, » 14.05, » 21.98.

Freiburg i./B., März 1899.

---

121. M. Scholtz und P. Friemehlt: Einwirkung von 1.4-Dibrompentan auf primäre und secundäre Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stolzner.)

Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Wirkungsweise des ortho-Xylylenbromids auf primäre aromatische Amine davon abhängt, ob das Amin einen zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten besitzt oder nicht[1]), war es unsere Absicht, zu untersuchen, ob sich die gleiche Gesetzmässigkeit in der Wirkung der ortho-Substituenten auch bei der Einwirkung anderer Bromide auf aromatische Basen bemerkbar macht. Da die Einwirkung des Xylylenbromids in dem einen Falle zur Bildung eines Dihydroisoindolderivats, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > N.R$, also zur Ringschliessung, im anderen zur Entstehung eines Xylylendiaminderivats: $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2.NH.R \\ CH_2.NH.R \end{matrix}$ geführt hatte, so musste zum Vergleich ein Bromid herangezogen werden, dessen Constitution ebenfalls unter den geeigneten Bedingungen den Eintritt der Ringschliessung als wahr-

---

[1]) M. Scholtz, diese Berichte 31, 414, 627, 1154, 1707.

scheinlich erscheinen liess. Das dem *o*-Xylylenbromid am nächsten stehende Bromid der aliphatischen Reihe ist das 1.4-Dibrombutan:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2 . CH_2Br \\ CH_2 . CH_2Br \end{matrix}$$

o-Xylylenbromid. 1.4-Dibrombutan,

doch wählten wir das leichter zugängliche Homologe desselben, das 1.4-Dibrompentan (*γ*-Pentylenbromid): $CH_2Br.CH.CH_2.CHBr.CH_3$.

Die Einwirkung dieser Verbindung auf Basen verläuft weniger energisch, als die des *o*-Xylylenbromids, doch tritt bei längerem Kochen in alkoholischer Lösung stets Umsetzung ein, und zwar verläuft dieselbe in allen untersuchten Fällen in dem beim Xylylenbromid beobachteten Sinne. So reagirt das 1.4-Dibrompentan mit Anilin unter Bildung eines Pyrrolidinderivates, des N-Phenyl-*α*-Methyl-Pyrrolidins:

$$\begin{matrix} CH_2 . CHBr . CH_2 \\ CH_2 . CH_2Br \end{matrix} + H_2N . C_6H_5 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 . CH \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > N . C_6H_5 + 2HBr.$$

Ebenso entsteht aus 1.4-Dibrompentan und para-Toluidin *N*-Tolyl-*α*-Methyl-Pyrrolidin: $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 . CH \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > N . C_6H_4 . CH_3$.

Beim ortho-Toluidin hingegen wird die Ringschliessung durch die Wirkung der orthoständigen Methylgruppe verhindert, hier entsteht 1.4-Ditoluidin-*o*-pentan: $\begin{matrix} C_7H_7 . NH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH . CH_3 \\ NH . C_7H_7 \end{matrix}$

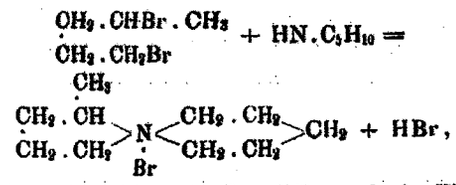
Ferner wurde die Untersuchung auf die Wirkung der Nitrogruppe ausgedehnt. 1.4-Dibrompentan und meta-Nitranilin führte zur Bildung von *N*-Nitrophenyl-*α*-Methylpyrrolidin: $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 . CH \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > N . C_6H_4 . NO_2$,

ortho-Nitranilin hingegen lieferte 1.4-Di-Nitranilin-*o*-pentan:

$$\begin{matrix} O_2N . C_6H_4 . NH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH . CH_3 . \\ NH . C_6H_4 . NO_2. \end{matrix}$$

Es scheint demnach die Verhinderung der Ringschliessung durch einen ortho-Substituenten bei der Einwirkung von 1.4-Dibromiden auf aromatische Amine eine allgemeine zu sein.

Auch auf secundäre Amine der aliphatischen Reihe wirkt das 1.4-Dibrompentan in derselben Weise wie ortho-Xylylenbromid, nämlich unter Bildung eines Ammoniumbromids. So entsteht aus 1.4-Dibrompentan und Piperidin: Pentamethylen-*α*-Methyl-Pyrrolidiniumbromid:



eine Verbindung, in welcher ein Pyrrolidin- und ein Piperidin-Ring mit gemeinsamem Stickstoffatom enthalten sind.

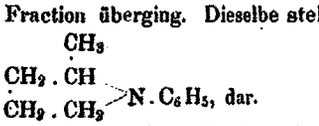
Experimenteller Theil.

1.4-Dibrompentan und primäre aromatische Amine.

Das zu diesen Versuchen erforderliche 1.4-Dibrompentan wurde durch Behandeln des nach Freer und Perkin[1]) aus Acetessigester und Aethylenbromid dargestellten 1.4-Pentandiols mit Bromwasserstoff nach der von Lipp[2]) gegebenen Vorschrift gewonnen.

Wir erhielten dasselbe, wie es auch von Lipp beschrieben wird, als eine in frisch dargestelltem Zustande farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

5 g dieses Bromids werden mit einem Ueberschuss von Anilin in alkoholischer Lösung gemischt. Während die Umsetzung zwischen Anilin und *o*-Xylylenbromid unter Selbsterwärmung stattfindet[3]), tritt zwischen 1.4-Dibrompentan und Anilin ohne Zuführung von Wärme keine Reaction ein. Es wurde daher eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und die Mischung sodann in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein schweres braunes Oel abschied. Dasselbe wurde in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen im Vacuum destillirt, wobei unter 25 mm Druck eine bei 134° constant siedende, farblose Fraction überging. Dieselbe stellt *N*-Phenyl-*α*-Methyl-Pyrrolidin:



dar.

$C_{11}H_{15}N$. Ber. C 81.9. H 9.4. N 8.7.
Gef. » 81.8. » 9.3. » 8.9.

Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften. In Salzsäure löst sie sich mit Leichtigkeit auf und auf Zusatz von Platinchlorid fällt ein Platindoppelsalz aus, welches, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in Nadeln erhalten wird.

$(C_{11}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 26.6. Gef. Pt 26.8.

Das Goldsalz fällt anfangs als gelber, flockiger Niederschlag, der aber bald, namentlich bei dem Versuch, ihn umzukrystallisiren, reducirt wird.

[1]) Journ. chem. Soc. 1887, 836. [2]) Diese Berichte 22, 2570.
[3]) Diese Berichte 31, 421.

Sehr gut krystallisirt hingegen das pikrinsaure Salz, das sich beim Zusammengiessen alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure nach einiger Zeit in Nadeln ausscheidet, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 105° schmelzen.

$C_{17}H_{18}N_4O_6$. Ber. N 14.4. Gef. N 14.7.

Auch bei der Einwirkung von *o*-Toluidin auf 1.4-Dibrompentan war in der Kälte keine Einwirkung wahrzunehmen. Auch hier schied sich nach längerem Kochen beim Eingiessen in Wasser ein Oel ab, dessen Hauptmenge nach dem Trocknen unter 23 mm Druck bei 191—193° überging. Die Verbindung stellt 1.4-Ditoluidin-*o*-pentan, $C_7H_7.NH.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\underset{NH.C_7H_7}{|}}{CH}.CH_3$, dar.

$C_{19}H_{26}N_2$. Ber. C 80.7, H 9.3, N 9.9.
Gef. » 80.9, » 9.1, » 10.2.

Die Metalldoppelsalze wurden beim Erwärmen sehr schnell reducirt. Das Pikrinsäuresalz wird, aus Alkohol umkrystallisirt, in Nadeln vom Schmp. 147° erhalten.

$C_{31}H_{32}N_8O_{14}$. Ber. N 16.4. Gef. N 16.6.

p-Toluidin reagirt, abweichend von der *o*-Verbindung, wiederum unter Bildung eines Pyrrolidinderivats. Die in der, beim Anilin angegebenen Weise dargestellte Verbindung stellt ein farbloses, unter 20 mm Druck zwischen 147—149° übergehendes Oel dar.

$C_{19}H_{17}N$. Ber. C 82.1, H 9.7, N 8.0.
Gef. » 82.2, » 9.5, » 8.3.

Es liegt mithin N-*p*-Tolyl-*α*-Methyl-Pyrrolidin,

$$\begin{matrix} & CH_3 \\ CH_2.CH & \\ CH_2.CH_2 & \end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_4.CH_3,$$

vor.

Das pikrinsaure Salz dieser Verbindung scheidet sich beim Zusammengiessen nicht zu verdünnter alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure sofort in mikroskopischen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren bei 117° schmelzen.

$C_{18}H_{20}N_4O_7$. Ber. N 13.8. Gef. N 13.9.

Die Nitraniline sind mit 1.4-Dibrompentan schwieriger in Reaction zu bringen, als die bisher beschriebenen Basen; die entstehenden Producte besitzen keine basischen Eigenschaften mehr. Zur Isolirung derselben empfiehlt sich daher das folgende Verfahren.

5 g 1.4-Dibrompentan werden mit einem geringen Ueberschuss von *m*-Nitranilin in alkoholischer Lösung drei Stunden gekocht. Nach dem Eindampfen der Lösung hinterbleibt eine krystallinische Masse, die zur Entfernung von unverändertem Nitranilin wiederholt mit ver-

dünnter Salzsäure ausgekocht wird. Der hinterbleibende Rest stellt eine in Wasser unlösliche, in Alkohol sehr schwer lösliche, krystallinische Masse dar. Leicht löst sie sich hingegen in Benzol und scheidet sich hieraus bei vorsichtigem Zusatz von Ligroïn in braunrothen Nadeln aus, die bei 140° schmelzen. Die Verbindung ist *N*-*m*-Nitrophenyl-*α*-Methylpyrrolidin:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2.CH \\ CH_2.CH_2 \end{array} > N.C_6H_4.NO_2 .$$

$C_{11}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 64.0, H 6.8, N 13.6.
Gef. » 64.2, » 7.0, » 13.8.

Das Reactionsproduct zwischen 1.4-Dibrompentan und *o*-Nitranilin wurde in derselben Weise isolirt.

Aus der mit Ligroïn versetzten Benzollösung krystallisirt es in orangerothen Nadeln vom Schmp. 172°.

$C_{17}H_{20}N_4O_4$. Ber. C 59.2, H 5.8, N 16.3.
Gef. » 59.5, » 5.7, » 16.5.

Es liegt mithin 1.4-Di-*o*-Nitranilinpentan,

$$O_2N.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{C_6H_4.NO_2}{CH}.CH_3 ,$$

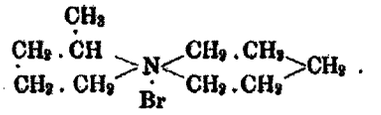
vor.

1.4-Dibrompentan und secundäre aliphatische Amine.

Wird 1.4-Dibrompentan in alkoholischer Lösung mit Piperidin im Ueberschuss versetzt, so tritt nach kurzer Zeit lebhafte Erwärmung ein und beim Erkalten findet reichliche Ausscheidung von bromwasserstoffsaurem Piperidin statt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der halb krystallinische, halb syrupöse Rückstand in Wasser aufgenommen, bis zur völligen Zerlegung des bromwasserstoffsauren Piperidins mit Aetzkali versetzt und das Piperidin im Wasserdampfstrome überdestillirt. Der Destillationsrückstand wurde hierauf mit Kali gesättigt, worauf sich das entstandene Ammoniumbromid zunächst ölig, aber bald erstarrend abschied. Die Krystallmasse wurde auf Glaswolle gesammelt, auf einem Thonteller getrocknet und in Chloroform gelöst. Aus dieser Lösung scheiden sich auf Zusatz von Aether mikroskopische Prismen ab. Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich, in Aether unlöslich und sehr hygroskopisch. Wie die Analyse zeigt, ist die Verbindung durch Zusammentritt von einem Mol. Dibrompentan mit einem Mol. Piperidin unter Austritt eines Mol. Bromwasserstoff entstanden.

$C_{10}H_{20}NBr$. Ber. C 51.3, H 8.5, N 5.9.
Gef. » 51.3, » 8.6, » 5.8.

Die Substanz zeigt alle Eigenschaften eines echten Ammoniumbromids. Durch Alkalien wird sie nicht verändert, an feuchtes Silberoxyd hingegen giebt sie sofort ihr Brom ab unter Bildung einer stark alkalischen Flüssigkeit. Die freie Ammoniumbase hinterblieb beim Eindampfen als Syrup. Die Verbindung ist als Pentamethylen-α-Methyl-Pyrrolidiniumbromid zu bezeichnen:



Aus der salzsauren Lösung der freien Ammoniumbase fällt Platinchlorid ein Doppelsalz, das, aus Wasser umkrystallisirt, Nadeln vom Schmp. 250° bildet.

$(C_{10}H_{20}NCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.2. Gef. Pt 27.0.

Das Goldsalz fällt in Flocken und wird beim Umkrystallisiren als mikrokrystallinisches Pulver ohne deutliche Krystallform erhalten. Es schmilzt bei 220°.

$C_{10}H_{20}NCl.AuCl_3$. Ber. Au 40.0. Gef. Au 39.9.

122. E. Knoevenagel: Ueber die zwei Formen des β-Aminocrotonsäureesters.

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

In dem mir soeben zugehenden Hefte 4 dieses Jahrganges der Berliner Berichte, Seite 544, findet sich eine Notiz von R. Behrend »über zwei Formen des β-Aminocrotonsäureesters«, von denen die eine bei 20° und die andere bei 33° schmilzt, welche der Verfasser eingehender auf die Frage zu untersuchen beabsichtigt, ob es sich dabei »lediglich um physikalische oder gleichzeitig um chemische Isomerie handelt«.

Da ich diese zwei Formen des β-Aminocrotonsäureesters seit einem halben Jahre ebenfalls kennen gelernt habe und auch schon einiges experimentelle Material zur Entscheidung der Frage nach der Art ihrer Isomerie gesammelt habe, sehe ich mich veranlasst, darüber kurz Mittheilung zu machen, obwohl ich ursprünglich die Absicht hatte, diese Ergebnisse später zu veröffentlichen, zusammen mit einer auch nach anderer Richtung hin vorgenommenen, aber noch nicht abgeschlossenen Untersuchung des β-Aminocrotonesters.

Vorab bemerke ich gleich, dass ich die Erstarrungspunkte der beiden Modificationen nach sorgfältiger Reinigung zu 23—24° und zu 34° fand, und dass ich, wie Behrend, Umwandlung des niedrig

schmelzenden festen Körpers in den höher schmelzenden durch Animpfen mit einem hochschmelzenden Krystall beobachtete, dass aber auch durch andere, bis jetzt nicht näher bestimmbare Ursachen die Umwandlung in dem gleichen Sinne erfolgen kann. Niemals wurde jedoch Umwandlung im entgegengesetzten Sinne im festen Zustande beobachtet; nur durch Verflüssigen (Schmelzen oder Lösen) der Modification vom Erstarrungspunkt 34° bis zur »Keimfreiheit« wird umgekehrt wieder die Modification vom Erstarrungspunkt 23—24° erhalten.

Obwohl nach K. Schaum[1]) schon diese »Umwandlung im krystallisirten Zustande bei Ausschluss jeglicher Spur eines Lösungsmittels« als Kriterium für physikalische Isomerie ausreicht, glaubte ich doch gerade in diesem Falle noch besonderen Beweis für das Vorliegen oder Nichtvorliegen von Desmotrop-Isomerie führen zu sollen. Bedenkt man nämlich, wie leicht bei Körpern, die in desmotropen Formen auftreten, die Umwandlung der einen Modification in die andere erfolgt, und dass zudem diese Desmotrop-Isomerie erst in jüngster Zeit bekannt wurde und bisher nur in verhältnissmässig wenigen Fällen genauer untersucht ist, so wird man die Möglichkeit zugeben, dass bei Untersuchung neuer Fälle von Desmotrop-Isomerie auch noch neue Umlagerungserscheinungen sich zeigen konnten; zum mindesten wäre ein gleichzeitiges Auftreten beider Arten von Isomerie — der Desmotrop-Isomerie neben der physikalischen Isomerie — bei dem in Frage stehenden Ammoniakderivat des Acetessigesters möglich gewesen.

Von diesen Gesichtspunkten aus hielt ich eine eingehendere experimentelle Entscheidung für erforderlich, ob in den beiden, verschieden schmelzenden Körpern die Ammoniakderivate der beiden desmotropen Formen des Acetessigesters:

der β-Aminocrotonsäureester, $CH_3 . C(NH_2) : CH . COOC_2H_5$, und

der β-Imidobuttersäureester, $CH_3 . C(: NH) . CH_2 . COOC_2H_5$,

vorlägen.

Die Versuche, welche ich zur Lösung dieser Frage ausgeführt habe, sprechen lediglich zu Gunsten zweier physikalisch-isomerer Formen, in den bei 23—24° und bei 34° schmelzenden Körpern.

Bereitet wurde der β-Aminocrotonester durch Einleiten von gasförmigem, durch Natronkalk getrocknetem Ammoniak in Acetessigester bei Zimmertemperatur bis zur vollständigen Sättigung, wobei je nach der Schnelligkeit des Einleitens und der Menge des verarbeiteten Acetessigesters die Temperatur zunächst auf ungefähr 50—80° anstieg und bis zum Schluss des Einleitens wieder auf Zimmertemperatur fiel. Nach 24-stündigem Stehen muss noch starker Geruch nach Ammoniak zu bemerken sein. Man trennt alsdann den β-Amino-

[1]) Ann. d. Chem. 300, 205.

crotonester von dem darüber befindlichen Reactionswasser, trocknet mit Natriumsulfat und destillirt im Vacuum. Der Ester siedet gleich das erste Mal fast völlig constant — und wenn genügend Ammoniak eingeleitet war, fast ohne Vorlauf — bei 101° unter 13 mm Druck und erstarrt, nach dem Einleiten der Krystallisation in Eiswasser, zwischen 19—20°.

Mit meinen Schülern stellte ich diesen Ester in den letzten zwei Jahren sehr oft dar, beobachtete aber auch bei sorgfältigster Reinigung nie einen Schmelzpunkt über 21°, abweichend von den Angaben Collie's[1]) (Schmp. 34°) und Conrad und Epstein's[2]) (Schmp. 37°). Collie bemerkt ausdrücklich, dass der Schmelzpunkt des Esters durch geringen Wassergehalt bedeutend herabgedrückt wird, eine Angabe, die ich vollauf bestätigen kann; bei allen Bemühungen aber, Wasser aus dem bei 19—20° schmelzenden β-Aminocrotonester durch sorgfältiges Trocknen zu entfernen, konnte der Erstarrungspunkt nicht über 21° erhöht werden.

Ich versuchte nunmehr, zu verschieden schmelzenden Formen beim β-Aminocrotonester zu gelangen unter Zuhülfenahme der Beobachtungen von R. Schiff über die desmotropen Formen des Acetessigesters. Schiff[3]) schreibt Spuren von Piperidin ketisirende Wirkung und Spuren von Natriumalkoholat enolisirende Wirkung auf den Acetessigester zu.

Man konnte daher hoffen, durch Einwirkung von Ammoniak auf die durch geringe Mengen Piperidin ketisirte Form des Acetessigesters den β-Imidobuttersäureester und auf die durch geringe Mengen Natriumalkoholat enolisirte Form den β-Amidocrotonsäureester zu gewinnen. Aber auch bei den hierauf gerichteten Versuchen wurde stets der niedrig schmelzende Ester vom Erstarrungspunkte 21° erhalten.

Soweit waren die Versuche über die bestehenden Schmelzpunktsdifferenzen gekommen, als Hr. Stud. Noethlichs, welcher den β-Aminocrotonester zu anderweitigen Versuchen nach der oben gegebenen Vorschrift bereitete, zufällig einmal ein bei etwa 32° schmelzendes Product erhielt. Als mit diesem Product die anderen niedrigschmelzenden Präparate (Schmp. 19—20°) geimpft wurden, zeigte sich die auch von Behrend beschriebene Erscheinung: unter Erwärmung und Porzellanartig-werden der klaren Krystallmasse fand Verwandlung in den höher schmelzenden Körper (Schmp. 32°) statt.

Seit der Zeit war es uns möglich, in beliebiger Weise den niedrig- oder hoch-schmelzenden Ester zu bereiten. Die hoch-schmelzende, stabile Modification konnten wir mit Sicherheit nur durch An-

[1]) Ann. d. Chem. 226, 301. [2]) Diese Berichte 20, 3055.
[3]) Diese Berichte 31, 601.

impfen bereiten; wir haben deshalb seit ihrer ersten zufälligen Entstehung dafür gesorgt, dass sie nie vollständig aufgebraucht wurde. Die niedrig-schmelzende labile Modification erhält man leicht und sicher durch vollständiges Schmelzen der stabilen im Wasserbade und Wiedererstarren des Geschmolzenen durch Kühlen mit Eiswasser. Durch chemische Mittel, wie Einwirkung von concentrirtem wässrigem Ammoniak, von Piperidin oder Kalilauge oder Schwefelsäure in geringen Mengen, konnte eine Umwandlung der niedrig-schmelzenden Modification in die hoch-schmelzende nicht erreicht werden.

Die stabile Form vom Schmp. 32° erhöhte beim Umkrystallisiren aus Ligroïn ihren Erstarrungspunkt auf 34°, welcher durch erneutes Umkrystallisiren nicht weiter stieg. Das so gewonnene, reine, stabile Product wurde durch Schmelzen und Wiedererstarren in die labile Modification verwandelt, welche nunmehr den Erstarrungspunkt 23—24° zeigte.

Von beiden Modificationen bestimmte Hr. Noethlichs durch Verflüssigen bei 36° das specifische Gewicht im Pyknometer.

Im Mittel aus je zwei Bestimmungen gab:

die labile Form (Schmp. 23—24°) $d^{36°}_{4°}$ 1.0143

die stabile Form (Schmp. 34°) $d^{36°}_{4°}$ 1.0144 .

Von beiden bei 40° verflüssigten Producten wurden in Pulfrich's Refractometer (Brechungsexponent des Glasprismas 1.61511), welches gleichfalls auf 40° vorgewärmt war, die Winkel i der totalen Reflexion bei abfallenden Temperaturen t bestimmt.

t	38	36	34	33	31	29	28	27	26
Labile Form i	38° 7'	37° 49'	—	37° 44'	37° 35'	37° 28'	37° 24'	37° 21'	37° 16'
Stabile Form i	38° 11'	38°	37° 55'	—	37° 43'	37° 35'	37° 30'	37° 22'	37° 16'

Die Versuche zeigen, dass die beiden Modificationen — selbst wenn man sie unter Vermeidung von Ueberhitzung schmilzt — völlig identische geschmolzene Producte liefern.

Die Identität beider Modificationen des β-Aminocrotonesters wurde überdies noch durch chemische Reactionen in alkoholischer Lösung gestützt, wobei die Erwärmung nicht über Zimmertemperatur gesteigert wurde.

Geeignet zur Erkennung möglicher Verschiedenheit der Lösungen schien mir die schon früher studirte Reaction zwischen gleichen Molekülen Benzalacetessigester und β-Aminocrotonester, wobei Phenyldihydrolutidindicarbonester entsteht[1]).

[1]) Diese Berichte 31, 743.

Je 1.6 g (1 Mol.) der beiden Modificationen des β-Aminocrotonesters wurden bei Zimmertemperatur in 1 g Alkohol gelöst und je eine Lösung von 2.5 g (1 Mol.) Benzalacetessigester in 3 g Alkohol bei Zimmertemperatur hinzugefügt. Nach dreitägigem Stehen schieden sich in beiden Versuchen ganz gleichmässig dieselben Mengen Phenyldihydrolutidindicarbonester (Schmp. 157°) ab. Um jede Unregelmässigkeit auszuschliessen, wurden die zwei Versuche je dreimal ausgeführt und jedesmal entstand das Dihydropyridinderivat in einer Ausbeute, die bei den einzelnen Versuchen zwischen 45—50 pCt. der Theorie schwankte. Diese Ausbeute ist schlechter, als die früher a. a. O. erhaltene (75 pCt.), weil bedeutend mehr Alkohol angewandt wurde, der einen Theil des Dihydropyridinderivates in Lösung hält.

Eben solche übereinstimmende Resultate gaben unter ähnlichen Vorsichtsmaassregeln angestellte Versuche über die Einwirkung von Nitriten auf die beiden Formen des β-Aminocrotonesters, deren Ergebnisse ich gemeinschaftlich mit Hrn. Strecker mittheilen werde, sobald die betreffende Untersuchung abgeschlossen ist.

Die angeführten Versuche zeigen indessen schon zur Genüge, dass die Isomerie der beiden Formen des β-Aminocrotonesters ausschliesslich physikalischer Natur ist.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

123. J. M. van 't Hoff und Wolf Müller: Ueber die racemische Umwandlung des Kaliumracemats.

(Eingegangen am 21. März).

Da Hr. Bakhuis-Roozeboom zur Beobachtung von Löslichkeitsverhältnissen und Schmelzpunktserscheinungen an Racemkörpern und deren Spaltproducten geeignetes Material sucht[1]), theilen wir im Nachstehenden die Thatsachen mit, die wir beim Studium des Kaliumracemats feststellen konnten und wonach in diesem Körper der bis jetzt vielleicht am leichtesten zugängliche und einfachste Fall einer racemischen Spaltung vorliegt.

Wir gingen beim Auffinden dieser Verhältnisse von der wiederholt gemachten Beobachtung aus, dass eine racemische Spaltung oder Vereinigung durch Temperatursteigerung von Krystallwasser-

[1]) Diese Berichte, 32. 537.

abgabe begleitet ist. Die Spaltung des Ammoniumbimalats[1]) findet z. B. bei 73° statt im Sinne der Gleichung:

$$(C_4H_5O_5.NH_4)_2\,2H_2O = \circlearrowright C_4H_5O_5.NH_4 + \circlearrowleft C_4H_5O_5.NH_4 + 2H_2O$$

während die Vereinigung der Antipoden zum Natriumammoniumracemat bei 27° stattfindet[2]) im Sinne der Gleichung:

$$\circlearrowright C_4H_4O_6Na.NH_4.4H_2O + \circlearrowleft C_4H_4O_6Na.NH_4.4HO$$
$$= (C_6H_6O_6Na.NH_6.H_2O)_2 + 6H_2O.$$

Stellt man also die racemischen Salze und deren Spaltproducte mit Rücksicht auf Krystallwassergehalt tabellarisch zusammen, so leuchtet alsbald ein, unter welchen Umständen eine racemische Spaltung sich erwarten lässt. Wir haben dabei in erster Linie die Salze mit einer einzigen Base berücksichtigt, weil sonst, wie beim Natriumammoniumracemat, die Spaltung in die Einzelsalze als verwickelndes Moment mit hineintreten kann. Unsere Aufmerksamkeit fiel dabei zunächst auf Kalium-, Ammonium- und Natrium-Racemat mit den nachfolgend angegebenen Krystallwassermengen:

	Racemat	Tartrat
$C_4H_4O_6K_2$	$2H_2O$	$\frac{1}{2}H_2O$
$C_4H_4O_6\,(NH_4)_2$	0	0
$C_4H_4O_6Na_2$	0	$2H_2O$

Damit war die Möglichkeit gegeben, dass Kaliumracemat sich beim Erhitzen unter theilweiser Abgabe seines Krystallwassers in die Antipoden spalten würde, während beim Natriumracemat die Aussicht vorliegt, dass bei Abkühlung unter Wasseraufnahme die Spaltung erfolgt. Beim Ammoniumsalz schliesslich lässt sich auf Grund der Krystallwasserverhältnisse nichts in Bezug auf die Umwandlungstemperatur aussagen; jedoch wäre hier die allgemeine Methode anwendbar, welche sich aus unserer früheren Arbeit[3]) ergiebt: Man hat nur bei zwei, etwa 10° auseinander liegenden Temperaturen eine Löslichkeitsbestimmung an der Mischung von Racemat und einer der Antipoden durchzuführen und zu bestimmen, bei welcher Temperatur der relative Ueberschuss an activer Substanz verschwindet; nachträglich ist dann auf anderem Wege, etwa dilatometrisch, die genaue Lage der Umwandlungstemperatur festzustellen.

Bei der Untersuchung des Kaliumracemats stiessen wir zunächst auf zwei Hydrate, das metastabile Monohydrat, das vielleicht schon

---

[1]) van 't Hoff, Kenrick und Dawson: Diese Berichte 30, 1741; 31, 528.

[2]) van 't Hoff, van Deventer, Goldschmidt und Jorissen, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 173; 17, 49.

[3]) van 't Hoff und Wolf Müller, Diese Ber. 31, 2206.

Pasteur in Händen hatte[1]), indem er ein rhombisches Salz beschreibt; die von unserem Salz abgegossene Mutterlauge zeigte sich an dem sich alsbald ausscheidenden Bihydrat, das von Lang als monosymmetrisch beschrieb[2]), übersättigt.

Beide Hydrate spalten beim Erhitzen Wasser ab; das Monohydrat schon unweit 30°. Etwa 8 g im Probirrohr oberhalb 30° geschmolzen und dann mit Baumwolle umgeben, sich selbst überlassen, zeigten am eingetauchten Thermometer unter Umrühren eine anfangs fallende, dann bis zu einem Maximum ansteigende Temperatur, die sich einige Zeit constant erhält. Ablesung pro Minute ergab z. B.:

31; 29.5; 28.2; 27; 26; 25.6; 27.3; 28.6; 29.2; 29.2; 28.8.

Nach mehrfacher Wiederholung dieses Versuchs tritt aber plötzlich Bildung des Bihydrats ein, das Ganze erstarrt unter stark ansteigender Temperatur und die Umwandlung tritt jetzt erst gegen 70° auf. Am neu dargestellten Bihydrat liess dieselbe sich sehr scharf mit Beckmann's Apparat bei 71.78° feststellen. Dass sich hierbei Tartrat bildet, und dass es sich also um eine Spaltung im Sinne der Gleichung:

$$(C_4H_6O_6K_2 \,.\, 2\,H_2O)_2 =$$
$$C_4H_4O_6K_2 \,.\, {}^1/_2 H_2O + C_4H_4O_6K_2 \,.\, {}^1/_2 H_2O + 3H_2O.$$

handelt, wurde dadurch wahrscheinlich, dass bei Zusatz von (0.473 g) Tartrat zu (22.5 g) Racemat die Beckmann'sche Einstellung sich ungeändert auf 3.635° erhielt, während Zusatz eines nicht vorhandenen Körpers, wie (0.347 g) Kaliumcarbonat, eine Erniedrigung von 3.09° veranlasste. Die oberhalb 71.78°, bei etwa 80°, sich aus einer Lösung ausscheidenden Krystalle entsprachen der Form nach ebenfalls Kaliumtartrat, jedoch gelang die Abtrennung einzelner Krystalle zur Feststellung der optischen Drehung nur unvollständig. Auch auf die Löslichkeitsverhältnisse wurde nicht weiter eingegangen, da dieselben inzwischen durch unsere Untersuchung des Rubidiumracemats für unseren Zweck im Wesentlichen klargelegt waren.

Charlottenburg-Münster i. W., 19. März.

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) 24, 453. [2]) Wien, Akad. Ber. 45, 2. Abth. 33.

124. R. Blank und E. Samson: Eine neue Bildungsweise des Dicarbintetracarbonsäureesters.

[Eingeg. am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.]

Für den Dicarbintetracarbonsäureester $(R.OOC)_2.C:C.(COO.R)_2$ sind bereits mehrere Bildungsweisen bekannt[1]). Als bestgeeignetes Ausgangsmaterial dafür hat sich bisher der Malonsäurediäthylester erwiesen, dessen mittlere Wasserstoffatome sehr leicht beweglich sind und daher dem Moleküle leicht entzogen werden können.

Wir haben nun, mit der Bearbeitung des Malonsäurediäthylesters beschäftigt, zufällig eine neue Bildungsweise des Dicarbintetracarbonsäureesters aufgefunden, die, ihrer Einfachheit und ihres glatten Verlaufs wegen wohl einiges Interesse verdienen dürfte.

Brommalonsäurediäthylester verliert nämlich, in indifferenten Lösungsmitteln gelöst, bei Berührung mit trockenem Kaliumcarbonat Bromwasserstoff und reagirt damit nach der Gleichung:

$$2\,[CH\,Br.(COOR)_2] = 2\,HBr + (R.OOC)_2.C:C(COO.R)_2.$$

Diese Reaction vollzieht sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur; erfordert dann allerdings, um nahezu vollständig zu sein, mehrere Wochen. So erhielten wir nach fünfwöchentlichem Stehen einer ätherischen Lösung des Brommalonsäureesters mit trocknem Kaliumcarbonat unter zeitweiligem Umschütteln 88 pCt. der Theorie an reinem Dicarbintetracarbonsäureester vom Schmp. 58°.

$C_{14}H_{20}O_8$. Ber. C 53.16 H 6.33.
Gef. » 53.17; 53.40. » 6.80; 6.25.

Rascher gelangt man zum Ziele, wenn man ein höher siedendes Lösungsmittel anwendet und in der Wärme operirt.

So lieferten z. B. 10 g Brommalonsäureester in Benzollösung mit 30 g trocknem Kaliumcarbonat während 20 Std. auf dem Wasserbade digerirt, 6.4 g reinen Dicarbintetracarbonsäureester, während die Theorie 6.6 g verlangt.

Chlormalonsäurediäthylester reagirt analog dem Bromester, aber bedeutend träger.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

---

[1]) Conrad, Guthzeit, Ann. d. Chem. 214, 76; Diese Berichte 16, 2631. Bischoff, Roch, diese Berichte 17, 2787, 2798; Conrad, Brückner, diese Berichte 24, 2997. Paal, Otten, diese Berichte 23, 2591; Bischoff, diese Berichte 28, 2333.

125. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die krystallinischen Bestandtheile der Galangawurzel.

(Eingegangen am 24. März.)

Die krystallinischen Bestandtheile der Galangawurzel sind vor längerer Zeit von E. Jahns [1]) untersucht worden. Ueber die nähere Constitution der von ihm beschriebenen, in dem Extract der erwähnten Wurzel aufgefundenen Körper, dem Kämpferid, dem Galangin und Alpinin, ist jedoch bis zur Zeit nichts weiter bekannt geworden. Wir haben daher eine Neuaufnahme der Untersuchung der in der Galangawurzel enthaltenen krystallinischen Bestandtheile nöthig erachtet. In dieser vorläufigen Mittheilung beschränken wir uns darauf, über einige Versuche, die das Kämpferid betreffen, zu berichten, und behalten uns vor, später eingehender darauf und auch auf die anderen Körper, die in der Galangawurzel vorkommen, zurückzukommen.

Der von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogene alkoholische Extract der Wurzel stellte einen dunkel gefärbten, stark aromatisch riechenden Balsam dar, der mit schmutzig-gelben, krystallinischen Körnern oder Warzen durchsetzt war.

Anstatt den sehr umständlichen, von Jahns angegebenen Weg der Reinigung zu verfolgen, gelangten wir ohne grosse Mühe und in kurzer Zeit zu einem leidlich reinen Rohproduct, indem wir den oben erwähnten Extract kalt mit dem doppeltem Volumen Benzol versetzten, und die dünnflüssig gewordene Lösung durch ein Leinen-Filter filtrirten. Die auf dem Filter bleibenden krystallinischen Bestandtheile, die in kaltem Benzol unlöslich sind, wurden durch Nachwaschen mit wenig Benzol unter Absaugen von der braunschwarzen Lösung getrennt. Der so genügend ausgewaschene Filterrückstand wird nach dem Verdunsten des Benzols mit etwa dem gleichen Volumen gewöhnlichen Alkohols versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis Lösung erfolgt ist. Die dunkelbraune Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einem Brei, der auf's Filter gebracht und unter Nachwaschen mit möglichst wenig Alkohol scharf abgesaugt wird.

Das so erhaltene, relativ reine Rohproduct von strohgelber Farbe wird nun zunächst noch einige Male aus Aethylalkohol umkrystallisirt. Die hierbei abfallenden, ersten Mutterlaugen erwiesen sich als völlig frei von Kämpferid. Sowie die bei weiterem Krystallisiren aus der heissen Lösung sich abscheidenden Krystalle den ungefähren Schmp. 220—225° besitzen, wurde mit bestem Erfolge, nach dem Trocknen der Krystalle auf dem Wasserbade, Methylalkohol als weiteres Krystallisationsmittel verwendet. Aus dieser Lösung scheidet sich das Kämpferid in centimeterlangen, glänzenden, goldgelben Nadeln

[1]) Diese Berichte 14, 2385 und 2807.

vom constanten Schmp. 227—229° ab. Es enthält indessen 1 Mol. Krystallalkohol, der beim Erhitzen bei 100° völlig entweicht. Bei weiterem Erhitzen bis auf 130—140° findet keine weitere Gewichtsabnahme statt.

1.2746 g krystallisirtes Kämpferid, über SO_4H_2 getrocknet, verlor, bei 100° getrocknet, 0.1224 = 9.60 pCt.

1.0920 g krystallisirtes Kämpferid, über SO_4H_2 getrocknet, verlor, bei 100° getrocknet, 0.1036 = 9.49 pCt.

Ber. für $C_{16}H_{12}O_6 + CH_3.OH$: 9.64 pCt. $CH_3.OH$.

Analysen des bei 100° getrockneten Kämpferids:

0.1913 g Sbst.: 0.4478 g CO_2, 0.0842 g H_2O.
0.2308 g Sbst.: 0.5414 g CO_2, 0.0980 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_6$. Ber. C 64.00, H 4.00.
Gef. » 63.83, 63.98, » 4.88, 4.72.

Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse haben wir den Angaben von Jahns nichts weiter hinzuzufügen. Erwähnen möchten wir kurz noch, dass die aus Methylalkohol krystallisirten goldgelben Nadeln beim Trocknen bei 100° ihren Glanz verlieren und eine matte strohgelbe Farbe annehmen. — *Kämpferid ist geruchlos und geschmacklos*, während der in Benzol lösliche Antheil des Extracts einen bitteren und beissenden Geschmack aufweist. Beobachten konnten wir ferner noch die schöne Fluorescenzerscheinung, die eine mit concentrirter Schwefelsäure versetzte Probe, bezw. Lösung nach einiger Zeit zeigt.

Zur weiteren Bestätigung der Formel des Kämpferids und zum Nachweis der in demselben vorhandenen freien Hydroxylgruppen haben wir zunächst nochmals die von Jahns schon erwähnte Acetylverbindung eingehender untersucht. Entgegen den Angaben von Jahns, der dieselbe als farblose, bei 188—189° schmelzende Nadeln beschreibt und als Diacetylverbindung auffasst, konnten wir die von uns erhaltene Verbindung, namentlich auch durch Bestimmung der in derselben enthaltenen Methoxylgruppe [1]) nach der Zeisel'schen Methode, sicher als Triacetylverbindung ansprechen.

Das aus bei 100° getrocknetem Kämpferid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene und sehr oft aus Alkohol umkrystallisirte Product stellte schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 193—195° dar.

0.2332 g Sbst.: 0.5296 g CO_2, 0.0996 g H_2O.
0.3040 g Sbst.: 0.1637 g AgJ (Methoxylbestimmung).

$C_{15}H_6O_5.(C_2H_3O)_3.OCH_3$. Ber. C 61.97, H 4.22, OCH_3 7.27.
Gef. » 61.94, » 4.74, » 7.10.

---

[1]) Das Vorhandensein einer OCH_3-Gruppe im Kämpferid wurde schon von Jahns durch Oxydation des letzteren mit Salpetersäure, wobei er Anissäure erhielt, bewiesen.

Die bei der Krystallisation aus Alkohol abfallenden Mutterlaugen enthielten mehr gelb gefärbte Krystalle, die möglicher Weise nicht völlig acetylirte Verbindungen darstellen; indessen war es uns bei der geringen Menge des verwandten Materials unmöglich, eine derartige Verbindung daraus zu isoliren.

Obwohl nach den Angaben von Jahns und unseren bisherigen Erfahrungen bezüglich der Natur des Kämpferids es von vornherein feststand, dass die Methylirung mit Hülfe von Jodmethyl nicht glatt verlaufen würde, haben wir dennoch die Methylirung mit einer grösseren Menge (3.5 g) ausgeführt, in der sicheren Voraussetzung, das eine oder andere der sich hierbei bildenden Producte fassen zu können. In unserer Voraussetzung wurden wir in der That nicht getäuscht, denn wir waren wenigstens in der Lage, ein in relativ grösserer Menge entstandenes Product zu isoliren.

Die Methylirung führten wir in bekannter Weise in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Kalihydrat und unter Anwendung eines Ueberschusses von Jodmethyl aus, indem wir die Mischung anfangs sehr gelinde, später stärker am Rückflusskühler unter Quecksilberverschluss erwärmten. Der aus dem Reactionsproduct durch wiederholtes Krystallisiren aus Methylalkohol schliesslich erhaltene Körper stellte gelbe, quadratische oder rectanguläre Tafeln vom Schmp. 178° dar und gab bei der Analyse Zahlen, die bewiesen, dass 3 Methylreste in die neue Verbindung eingetreten waren.

0.1701 g Sbst.: 0.4142 g CO_2, 0.0936 g H_2O.

$C_{19}H_{20}O_6$. Ber. C 66.28, H 5.81.
Gef. » 66.41, » 6.12.

Von diesen 3 Methylresten waren indessen nur zwei als in der Form von Methoxyl neu eingetreten nachweisbar; denn die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab das Vorhandensein von drei Methoxylen.

0.2108 g Sbst.: 0.4111 g AgJ.

$C_{16}H_{11}O_3.(OCH_3)_3$. Ber. OCH_3 27.03. Gef. OCH_3 25.72.

Wir müssen das dritte Methyl daher als in den Kern eingetreten betrachten.

Von einer näheren Untersuchung der nebenbei noch erhaltenen Körper, gelbe Nadeln vom Schmp. 154—155° und wollige, sehr licht gelbe Nadeln vom Schmp. 138—140°, mussten wir leider aus Mangel an genügendem Material Abstand nehmen.

Wir setzen diese Untersuchung fort und gedenken, bald über die weiteren krystallinischen Bestandtheile der Galangawurzel und deren Constitution Mittheilung machen zu können.

126. A. Ladenburg: Zur Erkennung von Racemkörpern.

[Eingeg. am 27. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.]

Die Frage, ob eine inactive spaltbare Substanz ein Gemenge der activen Componenten (*dl*-Mischung) oder eine racemische Verbindung (*r*) sei, steht seit längerer Zeit zur Discussion. Ich war jedenfalls einer der Ersten, der sich mit derselben beschäftigte, und habe seit 10 Jahren mehrfach Gelegenheit genommen, auf dieselbe zurückzukommen[1]. Aber auch von anderer Seite ist diese Frage sehr eingehend untersucht und behandelt worden, ohne dass man bisher zu einer vollständigen Klärung der Ansichten gelangt wäre[2].

Jetzt glaube ich eine einfache und vollständige Lösung der Frage gefunden zu haben und bringe sie in folgende Form: Zur Entscheidung, ob eine inactive spaltbare Substanz eine racemische Verbindung *r* oder ein Gemenge der inactiven Componenten (*dl*) ist, bestimmt man die Löslichkeit der Substanz ohne und mit Zusatz einer kleinen Menge des einen activen Componenten (bei derselben Temperatur und in denselben Lösungsmitteln). Sind die Löslichkeiten verschieden, so liegt eine racemische Verbindung, sind sie gleich, ein enantiomorphes Gemenge vor.

Die principielle Richtigkeit des Satzes scheint mir zweifellos, die Brauchbarkeit desselben habe ich vorläufig durch einige Beispiele erwiesen, die ich in der Folge wesentlich vermehren werde.

I. Löslichkeit der Traubensäure bei 18° in 100 Theilen Wasser allein (*a* und *b*) und unter Zusatz von *d*-Weinsäure (*c*);

(*c*) a: 16.590 Th., b: 16.591 Th., c: 18.95 Th.

II. Löslichkeit der Pyroweinsäure bei 13° in 100 Theilen Wasser ohne (*a* und *b*) und mit (*c*) Zusatz von *d*-Pyroweinsäure;

a: 34.83 Th., b: 34.88 Th., c: 38.27 Th.

Die Bestimmung der Pyroweinsäure geschah durch Titration, da beim Trocknen kein constantes Gewicht zu erhalten war.

III. Löslichkeit eines inactiven Gemenges von *d*- und *l*-weinsaurem Natronammoniak bei 12.3°, in 100 Th. Wasser ohne (*a*) und mit (*b*) Zusatz von *d*-weinsaurem Natronammoniak.

a: 43.53, b: 43.41.

---

[1]) Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 66 (1888); diese Berichte 27, 3065; 28, 163 und 1991, 30, 485.

[2]) E. Fischer, diese Berichte 27, 1525 und 3224; diese Berichte 29, 2927; Wallach-Liebisch, Ann. d. Chem. 286, 140; Marchlewski, diese Berichte 25, 1561, 28, 1611; Winther, diese Berichte 28, 3000; I. Traube, diese Berichte 29, 1394; St. Kipping und Pope, Chem. Soc. Trans. 1897, 989 und 1899, 36; Landolt, Optisches Drehungsvermögen; Walden, diese Berichte 29, 1692; van 't Hoff, diese Berichte 31, 533; Küster, diese Berichte 31, 1847.

Die Bestimmung der gelösten Menge Substanz geschah durch vorsichtiges Trocknen auf dem Wasserbad, wobei alles Krystallwasser entweicht.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Traubensäure und die Pyroweinsäure racemische Verbindungen sind, während bei 12° *d*- und *l*-weinsaures Natronammoniak als Gemenge vorhanden sind, was mit früheren Erfahrungen übereinstimmt[1]).

---

127. Louis Henry: Beobachtungen über das Nitroaceton, $CH_3 . CO . CH_2 . NO_2$.

(Eingegangen am 29. März)

Das Heft No. 4 der diesjährigen Berichte enthält auf S. 600 eine Mittheilung von A. Lucas »Ueber das Nitroacetophenon und das Nitroaceton«, welche mir zu einigen Bemerkungen Anlass giebt, doch will ich mich auf das beschränken, was die letztere der beiden Substanzen und ihre Beziehungen zum Nitroisopropylalkohol, $CH_3.CH(OH).CH_2.NO_2$, betrifft.

Im Laufe meiner Studien über die Condensation der Aldehyde mit den Nitroparaffinen habe ich verschiedene secundäre Nitroalkohole dargestellt; derartige Körper schienen mir besonders befähigt, durch Oxydation die bis dahin noch unbekannten Nitroacetone zu liefern.

Von diesem Gesichtspunkt aus, habe ich auch einen meiner Schüler, Hrn. O. de Battice, veranlasst, den einfachsten dieser Nitroalkohole, den Nitroisopropylalkohol, $CH_3 . CH (OH) . CH_2 . NO_2$, welcher durch Condensation von Acetaldehyd mit Nitromethan entsteht, einer Untersuchung zu unterziehen. Hr. de Battice hat sich daraufhin mit diesem Gegenstand während des academischen Jahres 1897—1898 beschäftigt.

Bei der Oxydation des Nitroisopropylalkohols mit Chromsäuregemisch ist die Ausbeute an Nitroaceton nur sehr wenig ergiebig: ein Theil des Nitroalkohols wird in Essigsäure übergeführt, ein anderer bleibt unangegriffen. Nach sehr zahlreichen Versuchen und der Verarbeitung einer beträchtlichen Quantität Nitroalkohol gemäss der von Erlenbach[2]) für die Oxydation des symmetrischen Dichlor-

---

[1]) Diese Mittheilung ist am 12. März nach London gesandt worden und wurde dort am 16. März der Chemic. Society vorgelegt. Sie ist also ganz unabhängig von der kürzlich erschienenen Abhandlung von Roozeboom (diese Berichte 537).

[2]) Ann. d. Chem. 269, 46.

hydrins, $Cl.CH_2.CH(OH).CH_2.Cl$, gegebenen Vorschrift, gelang es jedoch Hrn. de Battice, eine genügende Quantität Nitroaceton anzusammeln, um die Untersuchung desselben vornehmen zu können. Um ihm die ungestörte Fortsetzung seiner Studien zu sichern, habe ich im letzten Jahr im Bull. de l'acad. royale de Belgique[1]) eine »vorläufige Notiz« über das unter diesen Bedingungen erhaltene Nitroaceton veröffentlicht. Ich betone den vorläufigen Charakter dieser Mittheilung, welcher anscheinend unbeachtet geblieben ist.

Im letzten Jahr liess die Gesundheit des Hrn. de Battice zu wünschen übrig, sodass derselbe zu meinem grössten Bedauern nicht in der Lage war, seine Untersuchung über das Nitroaceton wieder aufzunehmen, die Darstellungsmethode zu verbessern und die Arbeit zum Abschluss zu bringen. Indessen genügen die mir von ihm übermittelten Aufzeichnungen, um auf verschiedene, bezüglich der in Rede stehenden Verbindung erhobene Einwände zu erwidern.

Analyse und Dampfdichtebestimmung.

In der vorläufigen Mittheilung habe ich nur den beim Nitroaceton ermittelten Wasserstoffgehalt angegeben; die Zahl für dieses Element ist jedoch, vom analytischen Gesichtspunkt aus, hier die wichtigste, weil sie bei der Oxydation des Nitroisopropylalkohols am stärksten verändert wird.

	Nitroisopropylalkohol	Nitroaceton
Formel:	$C_3H_7NO_3$	$C_3H_5NO_3$
Molekulargewicht:	105	103
C	34.28	34.95
H	6.66	4.85
N	13.33	13.59
Dampfdichte:	3.62	3.55

Hr. de Battice erhielt bei der Analyse des Nitroacetons folgende Zahlen:

C 34.98, 34.80; H 4.97, 4.99; N 13.56.

Dampfdichte: 3.36 (bei 100° im Hofmann'schen Apparat bestimmt).

Eigenschaften.

Ich kann nicht zugeben, dass, wie es geschehen ist, die von mir gegebene Beschreibung des Nitroacetons als jeder »genaueren Charakteristik« entbehrend bezeichnet wird und lasse deshalb hier nochmals folgen, was in der vorläufigen Mittheilung angegeben war.

---

[1]) 3ième serie, t. 36, 149.

»Son insolabilité dans l'eau, sa volatilité, son odeur, l'inertie du chlorure d'acetyle la distinguent nettement de l'alcool nitroisopropylique et témoignent de son individualité«.

	Nitroisopropylalkohol	Nitroaceton
Flüchtigkeit	Sdp. 200—201° bei 768 mm	Sdp. 152° bei 767 mm
Geruch	Nicht merklich	Sehr scharf
Löslichkeit	Löslich in Wasser	Unlöslich in Wasser
$CH_3.COCl$	Lebhafte Reaction; Bildung des Acetats.	Keine Einwirkung

Ich will noch hinzufügen, dass Hr. de Battice festgestellt hat, dass das von ihm erhaltene Nitroaceton reagirt

1. nach Art der Nitro-Körper,
   a) mit Natriumäthylat, unter Bildung eines weissen, der Formel $C_3H_4NO_3Na$ entsprechenden Derivates,
   b) gegen Piperidinomethylalkohol, $C_5H_{10}N.CH_2.OH$ (bezw. $H.CHO + aq + C_5H_{10}:NH$), mit welchem es ein krystallisirtes Product liefert,
2. nach Art der Ketone
   mit Phenylhydrazin. Mit diesem vereinigt es sich, im Gegensatz zum Nitroisopropylalkohol, aus welchem es hervorgegangen ist, sehr lebhaft.

Das durch Oxydation des Nitroisopropylalkohols erhaltene Nitroaceton ist eine beständige Verbindung. Die Probe von einigen Cubikcentimetern, welche mir Hr. de Battice im letzten Juli übermittelte, hat ihre Durchsichtigkeit und alle übrigen, besonderen Eigenschaften bewahrt, nur ist sie vom Licht etwas bräunlich gefärbt worden.

Ich hoffe bestimmt, dass Hr. de Battice in nächster Zeit in der Lage sein wird, die Untersuchung wieder aufzunehmen und die Darstellungsmethode des Nitroacetons, dieser interessanten Verbindung, deren Auffindung so viele Mühe gemacht hat, zu verbessern.

Louvain, 21. März 1899.

128. Raphael Meldola: Ueber das Naphtochinon aus Dibrom-α-naphtol.

(Eingegangen am 20. März.)

Die Mittheilung von Liebermann und Schlossberg im letzten Heft der Berichte[1]) veranlasst mich, einige, noch unvollständige Resultate zu veröffentlichen, welche das Ergebniss einer mehrmonatlichen Arbeit sind und die ich in ihrer gegenwärtigen Gestalt nur mit Rücksicht auf die erwähnte Arbeit publicire.

Dass dem im Jahre 1890 von Hughes und mir beschriebenen Naphtochinon vielleicht nicht die Formel zukommen möchte, welche wir ihm zunächst beilegten, wurde nach dem Vergleich unseres Diacetylderivates mit dem von Erdmann[2]), bereits in einer späteren Mittheilung[3]) angedeutet. Die äusserst geringe Ausbeute an Chinon, welche wir nach unserem Verfahren erhielten, hielt mich von der weiteren Untersuchung des Körpers ab, bis mir im letzten Jahre mein Freund und früherer Schüler, Hr. Dr. Martin O. Forster, ungefähr 6 g des Chinons zur Verfügung stellte, welche durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Dibrom-α-naphtol gewonnen waren.

Die Untersuchung dieses Productes hat mich zu dem gleichen Schluss geführt wie Liebermann und Schlossberg, nämlich dass das Chinon ein Dinaphtylderivat ist. Ich bin zu diesem Resultat durch das Studium des Oxims gelangt. Die Identificirung des Chinons mit dem von Witt und Dedichen 1897 beschriebenen verdankt man jedoch ausschliesslich Liebermann und seinem Mitarbeiter, da ich noch keine Gelegenheit gehabt habe, die beiden Producte zu vergleichen, was im Uebrigen jetzt auch unnöthig geworden ist.

Das Oxim des Chinons wird leicht erhalten, wenn man letzteres in Eisessig suspendirt und die nöthige Menge Hydroxylaminchlorhydrat, welches gemeinschaftlich mit Natriumacetat in wenig Wasser gelöst ist, hinzufügt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt das Oxim sofort, sich in Gestalt röthlichbrauner Blättchen abzuscheiden. Leider ist das Oxim aus keinem der gebräuchlichen Solventien umzukrystallisiren; sein Schmelzpunkt liegt oberhalb 306°, jedoch schon bei 182—184° verändert es etwas seine Farbe.

Auffallend ist die Eigenschaft des Oxims, sich in verdünnten, wässrigen, kaustischen oder kohlensauren Alkalien mit prächtig blauer Farbe zu lösen und aus diesen Lösungen — falls dieselben nicht zu lange Zeit gestanden haben — durch Säuren unverändert wieder ausgefällt zu werden. Dies ist der einzige, bisher aufgefundene Weg,

---

[1]) Diese Berichte 32, 546.
[2]) Ann. d. Chem. 247, 306.
[3]) Journ. Chem. Soc. 57, 809.

die Substanz zu reinigen; doch lassen die folgenden Analysenresultate keinen Zweifel über die Zusammensetzung des Körpers:

0.1860 g Sbst.: 0.4954 g CO_2, 0.0628 g H_2O.
0.1157 g Sbst.: 4.5 ccm N (22.5°, 761.3 mm.)

$C_{10}H_6O:N.OH$. Ber. C 69.36, H 4.05, N 8.09.
$C_{20}H_{10}O_3:N.OH$. Ber. C 72.95, H 3.34, N 4.26.
Gef. » 72.64, » 3.75, » 4.37.

Obgleich ein Ueberschuss an Hydroxylaminsalz angewendet war (2 Mol.-Gew. auf 1 Mol.-Gew. Chinon), wurde auf diesem Wege nur das Monooxim erhalten.

Die blaue alkalische Lösung des Oxims färbt sich bei der Reduction mit Zinkstaub orange, nimmt aber die blaue Färbung wieder an, wenn sie an der Luft stehen bleibt. In starker Schwefelsäure löst sich das Oxim mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen violet wird.

Andere Derivate des Chinons, z. B. das Hydrazon, Anilid und das Condensationsproduct mit *o*-Phenylendiamin, wurden ebenfalls dargestellt, doch ist deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen. Die Substanz, welche durch Erhitzen des Chinons mit *o*-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung erhalten wird, krystallisirt aus Nitrobenzol in stumpfen gelblichen Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen.

Die Erkenntniss, dass das 1890 von Hughes und mir entdeckte Chinon ein Derivat des Dinaphtyls ist, sowie die ausserordentliche Empfindlichkeit der Farbreaction seines Oxims mit Alkalien, veranlasste mich, eine Reihe vergleichender Untersuchungen mit Chinonen anzustellen, welche aus den Dinaphtylen anderer Chemiker erhalten worden sind. Die HH. Watson Smith und Dr. Chattaway stellten mir gütigst kleine Mengen der von ihnen gewonnenen Producte zur Verfügung. Beide Präparate waren leider sehr unrein und nur in geringer Quantität vorhanden, doch genügte die Darstellung des Oxims zum Nachweis der Gegenwart unseres Chinons in beiden Proben. Ob auch die Chinone noch anderer Dinaphtyle Oxime von gleichen Eigenschaften liefern, vermag ich jetzt noch nicht zu entscheiden. Das Dinaphtochinon von Stenhouse und Grove giebt ein orangefarbenes Oxim, welches in Alkalien mit Orangefarbe löslich ist.

Bezüglich der Bildung des Dibromindons aus Dibrom-*α*-naphtol sehe ich mich genöthigt mitzutheilen, dass bei unserer früheren Darstellungsmethode besondere Bedingungen eingehalten worden sein müssen, die wieder aufzufinden mir noch nicht möglich war. Ich habe seit 1890 zahlreiche Versuche in dieser Richtung angestellt, jedoch immer nur Naphtochinon-Derivate erhalten.

Mit Rücksicht auf die Resultate von Liebermann und Schlossberg, welche ich demnach nur bestätigen kann, beabsichtige ich nicht, mit der Untersuchung des Chinons fortzufahren. Der einzige Punkt,

welcher noch der Aufklärung bedarf, ist die Natur der Säure, welche bei der Oxydation des Oxychinons mit Kaliumpermanganat[1]) entsteht. Soweit die äusserst geringe Substanzmenge, welche uns 1890 zur Verfügung stand, einen Schluss zuliess, nahmen wir an, dass wir die 1.2.3-Oxyphtalsäure unter Händen hatten, und hauptsächlich hierauf stützte sich unsere Peri-Formel für das Chinon. Die wenigen, noch in meinem Besitz befindlichen Gramme Substanz will ich zu einer erneuten Untersuchung dieser Säure verwenden.

Schliesslich möchte ich noch hinzufügen, dass das Studium des Chinons in Gemeinschaft mit J. H. Streatfield fortgeführt wurde; da dieser Herr sich jedoch einer anderen Thätigkeit zuwandte, ehe unsere Resultate veröffentlicht werden konnten, so ermöglichte die entstandene Verzögerung den HHrn. Liebermann und Schlossberg, die Frage unabhängig von uns der Entscheidung zuzuführen.

Finsbury Technical College, London, 18. März 1899.

---

129. K. A. Hofmann: Substitution von Alkohol und Essigsäure durch Quecksilber.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im Anschluss an meine Mittheilungen über Mercarbide[2]) und über Mercurialdehyd[3]) habe ich gefunden, dass Alkohol und Essigsäure durch gewisse Mercuriverbindungen leicht und vollständig substituirt werden.

Aus Alkohol und Quecksilberchlorid erhielt ich unter nachstehenden Bedingungen eine weisse krystallinische Verbindung, $C_2Hg_4Cl_4$, die einen vollkommen durch Chloro-Mercuriquecksilber substituirten Alkohol darstellt, für dessen Hydroxyl ein Chlor eingetreten ist.

Essigsaures Natrium liefert mit Quecksilberoxyd und starker Alkalilauge zwei polymere Verbindungen von der Analysenformel $HO\,Hg_2 : C . CO_2H$, die beide eine in der Methylgruppe vollkommen substituirte Essigsäure sein müssen, von denen aber die eine nur mit Säuren, die andere mit Säuren und mit Basen sich vereinigt.

Drei Quecksilberatome kann man in die Essigsäure einführen, wenn man essigsaures Natrium mit Quecksilberjodid und starker Alkalilösung auf 110° erhitzt. Es entsteht das Natriumsalz $JHg(OHg_2)C . CO_2Na$,

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 57, 638.

[2]) Diese Berichte 31, 1904. [3]) Diese Berichte 31, 2212 u. 31, 2783.

aus dem man durch Salpetersäure die freie Säure und durch Silbernitrat das Nitrat $NO_3Hg(OHg_2)C.CO_2H$ gewinnen kann.

Monochloressigsaures Kalium giebt mit Quecksilberoxyd und Wasser eine aus Alkohol zu krystallisirende Verbindung

$$KCl + ClHg.(ClH)C.CO_2K,$$

die sehr leicht durch Alkalien oder Säuren zerlegt wird.

Schon Davy[1]) hat gefunden, dass eine Lösung von Quecksilberchlorid in wässrigem Alkohol Kalomel ausscheidet, wenn sie belichtet wird, während dies bei Anwendung von absolutem Alkohol nicht geschieht.

Deswegen arbeitete ich zunächst bei Wasserausschluss, erhielt aber selbst nach längerem Kochen das Sublimat unverändert zurück. Im Druckrohr bei 120—150° wird allmählich Quecksilberchlorür gebildet, ohne dass sich ein Substitutionsproduct nachweisen lässt.

Setzt man aber zur alkoholischen Lösung Natriumacetat oder Natriumäthylat, so entsteht nach mehrstündigem Sieden die Verbindung $C_2Hg_4Cl_4$ in guter Ausbeute.

10 g Natriumacetat und 40 g Quecksilberchlorid wurden mit 200 ccm absolutem Alkohol 20 Stunden lang im schwachen Sieden erhalten. Der weisse, blättrig-krystallinische Rückstand wird mit Wasser und dann mit 15-procentiger warmer und schliesslich mit 30-procentiger kalter Salpetersäure extrahirt. Es hinterbleiben 21 g eines glänzend weissen, schuppigen Pulvers von der Zusammensetzung $C_2Hg_4Cl_4$. Aus dem Filtrate scheidet sich beim längeren Erhitzen noch eine kleine Menge derselben Verbindung aus.

Man kann auch 40 g Quecksilberchlorid in 200 g Alkohol lösen und dazu Natriumäthylat, aus 3 g Metall bereitet, geben. Das zunächst entstandene bräunliche Oxychlorid geht nach mehrtägigem Sieden in die weisse Verbindung $C_2Hg_4Cl_4$ über. Auch Natrium-Propionat oder -Butyrat kann an Stelle des Acetates gewählt werden, da diese Zusätze nur einen Theil der Salzsäure des Sublimates wegzunehmen haben, sonst aber nicht weiter an der Reaction theilnehmen.

In allen Fällen wurde nach dem Digeriren mit der 30-procentigen Salpetersäure[2]) durch Alkohol und Aether von Wasser befreit und im Vacuum getrocknet.

Analyse:

0.9934 g Sbst.: 0.5878 g AgCl[3])
0.2025 g Sbst.: 0.1199 g AgCl.
0.2221 g Sbst.: 0.2156 g HgS.

---

[1]) Phil. Trans. 1822, 357; cf. auch Boullay. A. Gehl 2, 92.

[2]) Zur Entfernung des in wechselnden Mengen entstandenen Kalomels.

[3]) Mit Soda im Rose-Tiegel geglüht und aus der salpetersauren Lösung gefällt.

0.1343 g Sbst.: 0.1282 g HgS.
0.3214 g Sbst.: 0.0312 g CO_2, 0.0070 g H_2O.
0.6102 g Sbst.: 0.0510 g CO_2, 0.0080 g H_2O.

$C_2Hg_2Cl_4$. Ber. Hg 82.85, Cl 14.67, C 2.45.
Gef. » 83.68, 82.29, » 14.64, 14.65, » 2.27, 2.64.

Diese Verbindung kann bei oberflächlicher Untersuchung leicht mit Kalomel verwechselt werden; denn Ammoniak, Cyankalium, und Alkalilaugen färben sogleich schwarz; aber beim Erhitzen mit der Alkalilauge geht ein Theil des Quecksilbers in Lösung und das Filtrat scheidet mit Salpetersäure einen weissen flockigen Niederschlag ab. Ein heisses Gemisch von Cyankaliumlösung und Natronlauge liefert viel metallisches Quecksilber und einen starken Geruch nach Aldehydharz.

Beim trocknen Erhitzen entsteht ein weisses Sublimat (von Kalomel) und bleibt viel Kohle im Rückstand.

Die Constitution ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Alkalilaugen und gegen Hydrazinlösung in folgender Weise.

Durch heisse Alkalilaugen entsteht ein schwarzer Rückstand und eine farblose Lösung, aus der verdünnte Salzsäure das Chlorid der Trimercuriessigsäure $(ClHg)_3C.CO_2H$ fällt[1]). Dieses löst man nochmals in reiner verdünnter Alkalilauge und fällt wieder mit verdünnter Salzsäure (viel überschüssige Salzsäure löst wieder auf). Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether ist die Substanz annähernd rein.

Analyse für vacuumtrocknes Präparat:

0.2701 g Sbst.: 0.2480 g HgS
0.2525 g Sbst.: 0.1502 g AgCl

$(ClHg)_3C.CO_2H)$. Ber. Hg 78.65, Cl 13.93.
Gef. » 79.15, » 14.52.

Der schwarze Rückstand von dem alkalischen Auszug wird durch abwechselndes Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure und verdünnter Kalilauge zu einem weissen Pulver, das aus einem Gemisch von Di- und Tri-mercuri-essigsäure besteht, während durch die heisse verdünnte Salpetersäure das schwarz färbende metallische Quecksilber entfernt wird.

Dies Verhalten gegen Alkalilaugen erinnert sofort an die Analogie mit dem Di- und mit dem Tri-mercuri-aldehyd[2]). In diesen drei Fällen wird unter der alkalischen Flüssigkeit durch einen Theil des Mercuriquecksilbers der ursprünglichen Verbindung die Kohlenstoffkette halbseitig zur Carboxylgruppe oxydirt.

---

[1]) Dieselbe Substanz kann man auch aus dem Trimercurialdehyd (diese Berichte 31, 2786 und 31, 2217) herstellen.

[2]) Diese Berichte 31, 2786 und 2216.

Unsere Substanz $C_2Hg_4Cl_4$ ist aber kein Aldehyd, sondern ein Alkoholderivat.

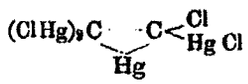
Zwar liefert eine heisse Mischung von Cyankaliumlösung und Natronlauge einen starken Geruch nach Aldehydharz, aber hierbei wird viel metallisches Quecksilber ausgeschieden, was darauf hindeutet, dass der Aldehyd durch Oxydation der Stammsubstanz gebildet wurde; dann kann aber diese nur Alkohol sein.

Beim Kochen mit Hydrazinhydratlösung werden von 100 Theilen Substanz 4.32 Theile Stickstoff entwickelt.

0.4172 g Sbst.: 16.0 ccm N (17° u. 715 red.)

Zurückbleibt eine Verbindung von Aldehyd mit Hydrazin, und alles Quecksilber als Metall. Wenn nun die Substanz $C_2Hg_4Cl_4$ mit 3 Mercuriatomen auf das Hydrazin einwirkt[1]), dann müssen von 100 Theilen 4.34 Theile Stickstoff frei gemacht werden, was mit meinem Resultat übereinstimmt. Das vierte Quecksilberatom kann aber wohl nicht in der Mercuroform vorliegen, da ich bis jetzt keine Verbindungen von einwerthigem Quecksilber mit Kohlenstoff erhalten konnte[2]). Wenn aber dieses eine Quecksilberatom kein Hydrazin oxydirt, so muss, da alles Quecksilber als Metall zurückbleibt, seine oxydirende Wirkung den Aldehyd geliefert haben. Ein Molekül Aldehyd, das bei der Einwirkung von Hydrazin entstand, hat also zu seiner Bildung ein Mercuriatom verbraucht, dies ist aber nur möglich, wenn ein Alkohol vorlag, da eben dieser 2 Aequivalente Sauerstoff verbraucht, indem er zu Aldehyd wird.

Die Formel



erklärt diese Reactionen sehr gut, wenn man annimmt, dass unter dem Einfluss von Alkalien diejenige HgCl-Gruppe oxydirend wirkt, welche neben dem Chloratom am gleichen Kohlenstoff sitzt. Dann erfolgt der Austausch von Chlor gegen Sauerstoff und ein durch 3 Quecksilberatome substituirter Aldehyd ist gebildet. Dieser kann dann theilweise auf Kosten des Mercuriquecksilbers, besser aber noch durch Permanganat zu einem Gemisch von substituirten Essigsäuren oxydirt werden.

Quecksilberoxyd und Alkalilauge geben mit der Verbindung $C_2Hg_4Cl_4$ nach längerem Erhitzen auf 105—110° neben Di- und Trimercuri-essigsäure reichliche Mengen der explosiven Base $C_2Hg_6O_4H_2$. Bei dieser Reaction[3]) verliert die intermediär entstandene Trimercuri-

[1]) Ueber diese Reaction cf. K. A. Hofmann u. E. C. Marburg, diese Berichte 30, 2019.

[2]) Diese Berichte 31, S. 2786. [3]) Diese Berichte 31, 2217.

essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff und die zwei Reste $HOHg.\overset{\cdot\cdot}{C}.$ treten zu der Base zusammen.
OHg_2

Das aus Alkohol und Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumäthylat entstandene Product ist also ein vollkommen durch Quecksilber substituirter Alkohol, dessen Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt ist.

Diesem Körper ist verwandt ein Aldehydderivat $C_2Hg_3Cl_4$[1]), das ich in annähernd reiner Form aus einer wässrigen Quecksilberchloridkochsalzlösung durch Acetylen fällen konnte. Der weisse Niederschlag wurde mit wenig[2]) Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und vacuumtrocken analysirt.

$C_2Hg_3Cl_4$. Ber. Hg 78.85, Cl 18.51, C 3.18.
Gef. » 79.46, » 17.33, » 3.58.

Das Deficit im Chlor deutet darauf hin, dass selbst unter diesen Bedingungen ein theilweiser Ersatz von Chlor gegen Hydroxyl eingetreten ist. Bei längerem Auswaschen mit Wasser sinkt der Chlorgehalt auf 15.62 pCt. herab. Mit heisser alkoholischer Hydrazinlösung wurden 5.7 pCt Stickstoff und 0.3 pCt. kohlenstoffhaltiges Gas (wahrscheinlich Acetylen) frei. Die Hauptmenge des Kohlenstoffes blieb im Rückstande. Wenn nun die drei Quecksilberatome in der Mercuriform vorliegen, so sollten 5.47 pCt. Stickstoff entwickelt werden, was ja auch der Fall ist. Da beim Kochen mit verdünnter Salzsäure viel Aldehyd frei wird, so muss man die Fällung aus Quecksilberchloridkochsalzlösung durch Acetylen auffassen als einen Aldehyd, in welchem die Wasserstoffatome gegen ClHg-Gruppen, das Sauerstoffatom gegen Chlor ersetzt sind.

$$(ClHg)_2C\underset{Hg}{\diagup\diagdown}CCl_2$$

Danach verläuft die Bildung von Aldehyd[3]) aus Acetylen und Quecksilber-Chlorid oder -Bromid in der Weise, dass sich an das zunächst gebildete Quecksilberacetylid zweimal ClHg Cl anlagert im Sinne der angedeuteten Spaltung. Die zwei am selben[4]) Kohlenstoff-

[1]) Kutscheroff, diese Berichte 17, 13; ferner Krüger u. Pückert, Chem. Ind. 1895, 226 und Erdmann u. Köthner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 18, 55.

[2]) Viel reines Wasser färbt gelblich.

[3]) Kutscheroff, diese Berichte 17, 13. Krüger u. Pückert, Chem. Ind. 1895, 226.

[4]) Wie bei der Monochloressigsäure weiter unten mitgetheilt wird, sind HgCl-Gruppen an einem chlorirten Kohlenstoffatom wenig beständig, deshalb werden beide HgCl-Gruppen an dasselbe, nicht chlorirte Kohlenstoffatom treten.

atome sitzenden Chloratome werden dann durch das Wasser gegen Sauerstoff ausgetauscht und durch die Salzsäure wird Quecksilberchlorid und Aldehyd gebildet.

Die Substitution der Essigsäure durch Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid erfolgt beim Erhitzen mit starker Alkalilauge.

10 g krystallisirtes Natriumacetat werden mit 40 g gelbem Quecksilberoxyd, 25 g Aetzkali und 50 ccm Wasser gemischt und im offenen Erlenmeyer-Kolben auf einem Sandbade unter zeitweisem Umrühren erhitzt, bis das Quecksilberoxyd verschwunden und an seine Stelle eine gelblich-weisse Substanz getreten ist. Man muss dazu 2—3 Stdn. lang auf 110—120° erhitzen. Dann wird mit 20 ccm heissem Wasser extrahirt und der Rückstand nochmals mit 5-procentiger, heisser Kalilauge gewaschen.

In den alkalischen Auszügen ist das Natrium- resp. Kalium-Salz einer Oxydimercuriessigsäure, $HOHgHgC.CO_2M$, enthalten, während der Rückstand eine polymere Verbindung enthält, die mit Alkalien keine Salze bildet, mit Säuren aber sich verbindet.

Deshalb reinigt man den Rückstand durch Lösen in 30-procentiger Salpetersäure und Fällen mit Wasser. Die gelbstichig-weisse, krystallinische Ausscheidung wird mit 3-procentiger Salpetersäure gewaschen und mit Alkohol und Aether getrocknet.

Analyse für vacuumtrockne Substanz.

0.3534 g Sbst.: 0.3154 g HgS.

0.4586 g Sbst.: 0.0718 g CO_2 und 0.024 g H_2O.

$C_3Hg_2NO_5H$. Ber. Hg 77.04, C 4.61, H 0.19.

Gef. » 76.94, » 4.32, » 0.52.

Die Anwesenheit von Salpetersäure wurde durch die Eisenvitriolschwefelsäurereaction festgestellt. Da durch reines oder zu schwach saures Wasser dieses Nitrat der Hydroxydimercuriessigsäure etwas Salpetersäure verliert, so erhält man leicht zu hohe Werthe bei der Quecksilberbestimmung.

Beim Erhitzen versprüht die Substanz. Mit heisser, verdünnter Salzsäure tritt klare Auflösung ein unter allmählicher Zersetzung. Diese lässt sich glatt bewirken mit warmer 10-procetinger Cyankaliumlösung. Es entsteht Quecksilbercyanid und essigsaures Kalium, das sich nach Ausfällung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen in einer Kohlensäureatmosphäre (zur Zerstörung des Cyankaliums) durch die Kakodyl- und die Essigester-Reaction, sowie durch Umsetzung mit Silbernitrat identificiren liess.

Sodalösung und selbst 5-procentige Kalilauge entziehen der Verbindung nur die Salpetersäure, ohne mit der Carboxylgruppe Salze zu bilden. Namentlich mit Aetzkalilösung erhält man sehr schnell eine bläulich-weisse Substanz, die von reinem Wasser milchweiss suspendirt

wird, durch Alkali aber wieder zum Absetzen kommt. Ein solches, schliesslich mit Alkohol und Aether gewaschenes Präparat besass vacuumtrocken die Zusammensetzung $C_2Hg_2O_3H_2$.

0.5418 g Sbst.: 0.5301 g HgS.
0.6066 g Sbst. mit SO_4H_2 abgeraucht: 0.0024 g Rückstand.

$C_2Hg_2O_3H_2$. Ber. Hg 84.41. Gef. Hg 84.27.

Diese Substanz enthält also kein Alkali. Wahrscheinlich ist die Säurenatur der Carboxylgruppe durch das am Quecksilber sitzende, basisch wirkende Hydroxyl abgeschwächt. Ueber die Grösse des Molekulargewichtes lässt sich bis jetzt nur die Vermuthung aussprechen, dass dieses ein Multiplum der einfachen Analysenformel sei. Erst nach längerem Erwärmen mit starken Alkalilaugen erfolgt Lösung, aber wahrscheinlich nur unter Uebergang in das einfachere Molekül der isomeren Säure.

Diese ist in Alkalilaugen, auch in Soda, leicht löslich zu einer gelben Flüssigkeit, aus der durch Salpetersäure oder Salzsäure das Nitrat resp. das Chlorid in weissen Flocken gefällt wird.

Die Schmelze aus Quecksilberoxyd, essigsaurem Alkali und Aetzalkali (statt Aetzkali kann auch Aetznatron verwendet werden) enthält stets neben der alkaliunlöslichen vorhin beschriebenen Säure auch die isomere lösliche Verbindung. Diese überwiegt bei starkem Ueberschuss an Alkali.

Die gelbe Lösung in Kalilauge wurde mit verdünnter Salpetersäure gefällt und der hellgelbe gelatinöse Niederschlag nach dem Auswaschen in verdünnter (ca. 5-procentiger) Kalilauge gelöst. Man wählt zweckmässig einen starken Ueberschuss an Alkali, weil sonst leicht Polymerisation [1]) zu der unlöslichen, vorhin beschriebenen Verbindung $(C_2Hg_2O_3H_2)_x$ erfolgt. Die gelbe, alkalische Flüssigkeit giebt mit Alkohol oder Holzgeist einen gelben Niederschlag, der bald pulverig wird und dann mit Weingeist (ca. 30—40-procentig) ausgewaschen werden kann. Das vacuumtrockne, gelbe Pulver wurde analysirt.

0.4270 g Sbst.: 0.3900 g HgS.
0.6794 g Sbst.: 0.0564 g K_2SO_4.
0.4320 g Sbst.: 0.0370 g K_2SO_4.
0.7416 g Sbst.: 0.1282 g CO_2, 0.0576 g H_2O.

$C_2Hg_2O_3KH + C_2Hg_2O_3H_2 + 2H_2O$.

Ber. Hg 78.30, K 3.81, C 4.69, H 0.68.
Gef. » 78.74, » 3.71, 3.76, » 4.71, » 0.86.

Der Gewichtsverlust bei 109° betrug 3.4 pCt., was 2 Mol. Wasser (= 3.13 pCt.) entspricht. Trotzdem bei der Fällung Alkalilauge im

[1]) Sodalösung bewirkt diese noch leichter, als eine ungenügende Menge Aetzkali.

Ueberschuss vorhanden war, ist doch nur ein saures Salz entstanden, was auf Doppelmoleküle der Säure schliessen lässt.

Durch verdünnte (ca. 2-procentige) Salzsäure wird nicht nur das Alkali entzogen, sondern die beiden Quecksilberatome nehmen zwei Chloratome auf, während 1 Mol. Wasser austritt.

Das Chlorid, $C_2Hg_2Cl_2O_2H_2$, oder aufgelöst: $(ClHg)_2{:}\underset{H}{\underset{|}{C}}.CO_2H$, erhält man auch durch Fällen der alkalischen Auszüge aus der ursprünglichen Schmelze mit schwach überschüssiger Salzsäure (starke Salzsäure zersetzt vollständig). Zur Reinigung löst man den Niederschlag in verdünnter Alkalilauge und fällt wieder mit wenig Salzsäure. Nach wiederholtem Auswaschen mit etwa 1-procentiger Salzsäure trocknet man mit Alkohol und Aether und entfernt diesen im Vacuum.

0.6048 g Sbst.: 0.3351 g AgCl.
0.3986 g Sbst.: 0.3540 g HgS.
0.4222 g Sbst.: 0.2290 g AgCl.
0.4424 g Sbst.: 0.0806 g CO_2, 0.024 g H_2O.

$C_2Hg_2Cl_2O_2H_2$. Ber. Hg 75.58, Cl 13.40, C 4.53, H 0.38.
Gef. » 76.67, » 13.42, 13.70, » 4.97, » 0.60.

Löst man dieses Chlorid in verdünnter Alkalilauge und fällt wieder mit verdünnter Salpetersäure, so enthält der Niederschlag viel Chlor (annähernd 1 Atom Chlor auf 2 Atome Quecksilber); dies zeigt, wie fest das Halogen auch bei dieser [1]) Verbindung vom Quecksilber gebunden wird.

Das chlorfreie Nitrat der Säure fällt aus den ursprünglichen Auszügen der Schmelze durch verdünnte Salpetersäure als voluminöser, flockiger Niederschlag, der in ca. 10-procentiger Salpetersäure löslich ist, auch durch Alkalizusatz wieder gelöst wird. Während das vorhin besprochene Chlorid durch längeres Verweilen unter stark verdünnter Salzsäure pulverig wird, bleibt das Nitrat amorph und voluminös gallertig. Durch Waschen mit Alkohol und Aether kann man die Hauptmenge des Imbibitionswassers entfernen und erhält dann schliesslich im Vacuum ein gelblich-weisses Pulver, das ziemlich genau die Zusammensetzung $C_2Hg_2NO_5H$ besitzt.

0.2390 g Sbst.: 0.2130 g HgS.
0.2357 g Sbst.: 0.2082 g HgS.
0.5094 g Sbst.: 0.0862 g CO_2, 0.0246 g H_2O.

$C_2Hg_2NO_5H$. Ber. Hg 77.04, C 4.61, H 0.19.
Gef. » 76.83, 76.15, » 4.62, » 0.53.

Die Salpetersäure ist durch die qualitativen Proben leicht nachzuweisen; doch wird sie beim Auswaschen noch leichter abgespalten, als bei der vorhin beschriebenen, in Alkali nicht löslichen, isomeren

[1]) Diese Berichte 31, 1907.

Verbindung. So ergab ein zweites Präparat, das in ganz ähnlicher Weise hergestellt war, wie das zur vorstehenden Analyse benutzte, einen Gehalt von 1.58 pCt. Salpeterstickstoff statt 2.66 pCt.

Mit dieser schwächeren Basicität steht aber im Zusammenhang die Fähigkeit der Substanz, als Säure zu wirken. Sie löst sich in Aetzalkalien und auch in Sodalösung, wobei Salze entstehen, von denen das Kaliumsalz vorhin (S. 876) beschrieben wurde.

Die Isomerie zwischen der alkalilöslichen und der alkaliunlöslichen Hydroxydimercuriessigsäure beruht wohl auf Polymerie und zwar in der Weise, dass die Verbindung mit dem kleineren Molekulargewichte (der Zusammensetzung des Kaliumsalzes entsprechend: $(HOHg_2C.CO_2H)_2$) neben schwach basischen Eigenschaften die ausgesprochene Fähigkeit besitzt, sich unter Salzbildung in Alkalilaugen oder Soda zu lösen, während die höhermolekulare Verbindung nur mit Säuren sich vereinigt.

Aus Quecksilberjodid und essigsaurem Natrium entsteht beim Erhitzen unter starker Alkalilauge eine schön glänzend-gelbe, krystallisirte Verbindung, $JHg(OHg_2):C.CO_2Na$.

10 g Natriumacetat (krystallisirt, wasserhaltig) werden mit 40 g Quecksilberjodid, 20 g Aetznatron und 40 ccm Wasser gemischt und unter zeitweisem Rühren im Sandbade auf 105—110° erhitzt, bis ein gleichförmiger Brei von glänzend-gelben Krystallblättern entstanden ist.

Nach mehrmaligem Ausziehen mit verdünnten, heissen Alkalilaugen ist die Substanz vollkommen rein. Man trocknet mit Alkohol und Aether und zuletzt im Vacuum.

0.2765 g Sbst.: 0.0232 g Na_2SO_4.
0.3900 g Sbst.: 0.0363 g Na_2SO_4.
0.3134 g Sbst.: 0.2271 g Quecksilbermetall.
0.3134 g Sbst.: 0.0868 g AgJ.
0.3428 g Sbst.: 0.0430 g CO_2, 0.0103 g H_2O.

$C_2Hg_3JO_3Na$. Ber. Hg 73.02, J 15.42, C 2.91, Na 2.79.
Gef. » 72.4, » 14.97, » 3.39, » 2.72, 3.01.

Da diese Substanz selbst durch heisse, verdünnte Salzsäure und Bromwasser schwer zersetzt wird, so geschah die Quecksilberbestimmung durch Glühen mit Kalk und Magnesit. Das destillirte Metall wurde gewogen und im rückständigen Kalk das Jod durch Fällen mit saurer Silbernitratlösung bei Gegenwart von schwefliger Säure bestimmt.

Ueber die Constitution dieses Salzes kann man nach der Darstellungsweise und nach dem Verhalten nur zu einer Auffassung kommen. Es liegt hier ein Acetat vor, dessen drei Methylwasserstoffatome durch eine JHg- und eine OHg_2-Gruppe ersetzt sind. Wie im Quecksilberjodid, so ist auch hier das Jod sehr fest gebunden. Alkalien greifen, wie schon die Darstellungsweise zeigt, nicht an und

wässrige Salpetersäure entzieht einfach das Alkali, sodass die freie Säure zurückbleibt.

Diese bildet glänzendgrünstichig-weisse Blättchen, die, nach dem Waschen mit etwa 3-procentiger Salpetersäure, durch Alkohol und Aether und schliesslich im Vacuum getrocknet werden.

0.2522 g Sbst.: 0.2170 g HgS.
0.3862 g Sbst.: 0.1152 g AgJ.
0.2712 g Sbst.: 0.0372 g CO_2 u. 0.0118 g aqua.

$JHg(OHg_2)C.CO_2H$. Ber. Hg 75.03, J 15.84, C 2.99, H 0.12.
» 74.29, » 15.53, » 3.62, » 0.48.

Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entstehen wieder die glänzend-gelben Blättchen des vorhin beschriebenen Natriumsalzes. Aetzkali bildet ebenfalls ein gelbes Salz. Heisse, verdünnte Salzsäure löst unter theilweiser, Cyankalium unter vollkommener Zersetzung. Eine 10-procentige, heisse Jodkaliumlösung löst mit gelber Farbe, wobei stark alkalische Reaction auftritt, ein Zeichen dafür, dass das Quecksilber mit dem Jod sich verbindet und so Aetzkali in Freiheit setzt. Das Product findet sich auch in den alkalischen Auszügen, die bei der Darstellung des gelben Natriumsalzes abfallen.

Man kann aus diesen alkalischen Lösungen durch Sprit oder durch Methylalkohol gelbe, amorphe Fällungen erhalten, deren Zusammensetzung annähernd dem Verhältnis, $Hg_2J_1K_1$, entspricht.

Salzsäure fällt aus den gelben Lösungen in Jodkalium sofort einen dicken, weissen, gelatinösen Niederschlag, löst aber, im Ueberschuss zugesetzt, wieder auf.

Der Austausch des Jodatoms der Säure $C_2Hg_3JO_3H$ gegen die NO_3-Gruppe gelang durch Erwärmen mit einem schwachen Ueberschuss von verdünnter Silbernitratlösung. Nach 3 Stunden war die Umsetzung vollständig. Der abfiltrirte Rückstand wurde mit 30-procentiger Salpetersäure behandelt, wobei Jodsilber zurückblieb; das Filtrat schied beim Fällen mit Wasser ein gelbstichig-weisses Krystallpulver aus, das durch nochmaliges Lösen und Fällen gereinigt wurde. Die vacuumtrockne Substanz wurde analysirt.

0.4338 g Sbst.: 0.3985 g HgS.
0.9089 g Sbst.: 0.1159 g CO_2 u. 0.0446 g aqua.

$NO_3Hg(HOHg)_2C.CO_2H = C_2Hg_3NO_7H_3$.
Ber. Hg 79.71, N 1.85, C 3.18, H 0.39.
Gef. » 79.31, » 2.26, » 3.47, » 0.54.

Diese Verbindung ist eine Essigsäure, deren drei Methylwasserstoffatome durch drei HOHg-Gruppen substituirt sind, von denen eine mit Salpetersäure ein Nitrat gebildet hat. Das allgemeine Verhalten ist ganz ähnlich der auf S. 875 beschriebenen Salpetersäureverbindung der Dimercuriessigsäure. Beim Erhitzen erfolgt schwaches Versprühen; Wasser, auch 3-procentige Salpetersäure lösen nicht,

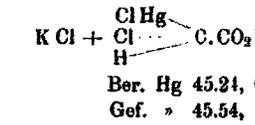
wohl aber Salzsäure und Cyankaliumlösung, auch Jodkaliumlösung unter theilweiser Zersetzung.

In dieser Arbeit wurde der Beweis geliefert, dass essigsaure Salze durch Quecksilberoxyd und auch durch Quecksilberjodid bei Gegenwart von starken Alkalilaugen leicht und weitgehend substituirt werden. Ohne Alkali konnte ich keine Quecksilberderivate ähnlicher Art herstellen.

10 g Eisessig z. B. wurden mit 30 g Quecksilberchlorid und 150 g absolutem Alkohol 20 Stunden lang im Sieden erhalten, doch war nur etwas Essigester entstanden, das Sublimat aber unverändert.

Theilweise substituirte Essigsäuren, wie Glykolsäure oder Monochloressigsäure, liefern nur unbeständige und wenig charakteristische Quecksilberderivate. So wurde z. B. aus monochloressigsaurem Kalium beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Wasser eine lösliche Verbindung erhalten, die aus Sprit in weissen, verfilzten Nadeln krystallisirte. Diese lieferten vacuumtrocken:

0.3059 g Sbst.: 0.1610 g HgS.
0.1636 g Sbst.: 0.1577 g AgCl.
0.2630 g Sbst.: 0.1014 g K_2SO_4.
0.2143 g Sbst.: 0.0460 g CO_2 u. 0.0094 g H_2O.



[1]).

Ber. Hg 45.24, Cl 24.10, K 17.65, C 5.43, H 0.23.
Gef. » 45.54, » 23.85, » 17.29, » 5.87, » 0.50.

Verdünnte Salzsäure löst sofort zu Quecksilberchlorid, Chlorkalium und Glykolsäure. Natronlauge scheidet gelbes Quecksilberoxyd aus und Natriumglykolat geht in Lösung. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht reducirt.

Nach alledem ist die Substanz das Kaliumsalz einer Monochloressigsäure, in der ein Wasserstoffatom durch HgCl ersetzt ist. Das zweite Kaliumatom bildet als Chlorkalium mit dem Acetatmolekül ein Doppelsalz. Die Nähe des Chloratomes zu der HgCl-Gruppe bedingt jedenfalls die Unbeständigkeit der Verbindung gegen Alkalien und gegen Säuren. Es tritt Quecksilberchlorid resp. HgO aus und ein Molekül Wasser dafür ein, wodurch Glykolsäure entsteht.

[1]) In Beilstein's Handbuch 1893, S. 548, ist eine ähnliche Verbindung erwähnt: $ClHg.C_2O_3H_3$.

130. G. Linck: Ueber die heteromorphen (allotropen) Modificationen des Phosphors und des Arsens, sowie des Einfach-Schwefeleisens.

(Mittheilung aus dem Grossherzogl. mineralog. Museum in Jena.)

(Eingegangen am 21. März.)

I. Eutropie.

Aus den Untersuchungen Muthmann's[1]) Tutton's[2]) und des Verfassers[3]), auf die hier wegen der Einzelheiten verwiesen werden muss, ergiebt sich, dass auch die krystallographischen — geometrischen und physikalischen — Eigenschaften einer Substanz in directer Abhängigkeit von ihrem Molekulargewicht stehen[4]).

Dies kommt am schärfsten zum Ausdruck, wenn man die Körper — Elemente und Verbindungen — nach dem periodischen System der Elemente anordnet und dann analog krystallisirte Körper mit einander vergleicht.

Hat man solche analog krystallisirte Elemente einer Reihe oder Verbindungen, in denen ein gleichbleibender Rest je mit einem anderen Elemente einer Horizontalreihe des Mendelejeff'schen natürlichen Systems[5]) verbunden ist und ordnet sie nach dem Atom- bezw. Molekular-Gewicht an, so bilden sie nach allen ihren Eigenschaften qualitativ und quantitiv die gleiche Reihe.

Die Constanten, d. h. die zahlenmässigen Ausdrücke für die Eigenschaften, können dabei entweder steigen oder fallen. Ein Beispiel liefert nachfolgende Tabelle.

Name	Formel	Rhombisch a : b : c	Molekulargewicht	Molekular-Volumen	Specifisches Gewicht	Specifische Wärme	Schmelzpunkt	Härte auf (001). Speckstein = 1	Löslichin n Thl. H_2O
Aragonit . .	$CaCO_3$	0.6229 : 1 : 0.7209	99.75	38.81	2.95	0.1966 —0.2018	Umwandelung in Calcit	55	99 500
Strontianit .	$SrCO_3$	0.6090 : 1 : 0.7239	147.05	39.53	3.72	0.1445	226°	14.6	100 000
Witherit . .	$BaCO_3$	0.5949 : 1 : 0.7413	196.95	45.59	4.32	0.1078	795°	9	400 000

[1]) Muthmann, Groth's Ztschr. f. Kryst. u. Min., 1894, **22**, 546.

[2]) Tutton, Ebenda 1893, 21, 491 und 1895, **24**, 1 und 1896, **27**, 113.

[3]) Linck, Ebenda 1896, 26, 280 ff. und Zeitschr. f. physik. Chemie, 1896, **19**, 193 ff.

[4]) Vgl. hierzu auch die Arbeiten von Ortloff in der Zeitschr. f. physik. Chemie, 1896, **19** u. Eppler in der Ztschr. f. Kryst. u. Min. 1898, **30**, 118 ff.

[5]) Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, II. Aufl. 1899, S. 36.

Dieses Gesetz, auf welches sich der Ausdruck »streng isomorph« beziehen mag, wurde vom Verfasser zuerst verallgemeinert und als »katamere Eutropie« bezeichnet[1]).

Während der Begriff »isomorph« verlangt: analoge chemische Zusammensetzung bei ähnlichen geometrischen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle, verlangt der Begriff »eutropisch«: gleichen Rest verbunden mit einem wechselnden Elemente einer Verwandtschaftsreihe des periodischen Systems bei ähnlicher Krystallform und ähnlichen, aber den Atom-, bezw. Molekular-Gewichten äquivalent sich ändernden, geometrischen, physikalischen und chemischen Constanten.

II. Volumen und Gewicht der Moleküle in eutropischen Reihen.

Das Molekül der Körper einer eutropischen Reihe besitzt ein bestimmtes Volumen, dessen zahlenmässiger Werth ebenso, wie der jeder anderen Eigenschaft, eine Constante dieses Körpers in dieser Form ist, und es ist wahrscheinlich, dass diese Constante nur diesem Körper angehört. Diese Constanten, d. h. die Grössen der Volumina, müssen sich aber ebenfalls dem Gesetze der Eutropie fügen, d. h. mit steigendem Molekulargewicht grösser (oder kleiner) werden.

Wissen wir etwas über das Volumen des Moleküls? — Das wirkliche Volumen kennen wir zunächst nicht, aber seine relative Grösse wird uns gegeben durch die geometrischen Constanten des Krystalles. Wie man jenes relative Volumen KV als ein Product aus den geometrischen Constanten erhalten kann, habe ich anderwärts[2]) gezeigt.

Die so berechneten Krystallvolumina einer eutropischen Reihe müssten auf einander beziehbar sein oder alle in demselben Verhältniss zum wirklichen Volumen der betr. Moleküle stehen, wenn die zugehörigen geometrischen Constanten alle auf eine einzige Einheit bezogen wären, und wir könnten dann einfach durch Multiplication mit dem specifischen Gewicht D der betreffenden Körper den Molekulargewichten M direct proportionale Zahlen erhalten. Wir beziehen jedoch die geometrischen Constanten der Krystalle bei jeder Substanz auf eine neue Einheit (eine Achse = 1).

Kehrt man aber den obigen Satz um, so kann man sagen: dividirt man die Gewichte der Moleküle einer eutropischen Reihe, welche man aus der Multiplication des relativen Krystallvolumens KV_1 mit dem specifischen Gewicht D erhält, durch die Molekulargewichte, so sind die Quotienten Q für alle Glieder der Reihe gleich, d. h.

[1]) κατὰ μέρος = der Reihe nach angeordnet und εὔτροπή = regelmässige Aenderung.

[2]) Linck, Zeitschr. f. Kryst. u. Min. [1896], 26, 280 ff.

$\frac{KV_1 \cdot D}{M} = Q$, woraus sich KV_1 für alle Glieder so berechnen lässt, dass alle auf dieselbe Einheit bezogen sind.

Diese Berechnung wurde von mir und meinen Schülern für eine möglichst grosse Anzahl von eutropischen Reihen durchgeführt, und es hat sich dabei als eine weitere, sehr wichtige Gesetzmässigkeit ergeben, dass die wirklichen Volumina KV_1 der Moleküle zu den aus dem Achsenverhältniss berechneten KV in einfachstem rationalem Verhältniss stehen[1]. Die Grösse des Volumens steigt innerhalb einer Reihe mit steigendem Molekulargewichte.

Tschermak[2]) hat wohl zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass man bei den Beziehungen des spec. Gewichtes zum Atom- bezw. Molekular-Gewicht das Krystallsystem nicht unberücksichtigt lassen darf. Aber er hat die oben wiedergegebenen Gesetze nicht gefunden, weil er auf das Volumen, d. h. also auf die geometrischen Constanten, keine Rücksicht genommen und die isomorphen Reihen statt der eutropischen in Betracht gezogen hat. Geschieht das letztere, dann trifft ja der für isomorphe Reihen ad absurdum geführte Kopp'sche Satz zu: »isomorphe« (also eutropische) »Körper von ähnlicher Zusammensetzung bilden in Bezug auf ihre krystallographischen Dimensionen und auf ihre specifischen Volumina $\frac{M}{D}$ dieselbe Reihe«. Dies hat auch Schröder[3]) schon vermuthet, obwohl er als Ausnahme unter Anderen die Arsenreihe nennt. Aber auch für diese Reihe ist der Satz zutreffend, wenn man nur nicht die Achse a, sondern c = 1 setzt. Warum dies geschehen muss, geht aus der Erfahrung hervor, welche zu beweisen scheint, dass dem grösseren Molekulargewicht einer Reihe auch stets das absolut grössere Volumen des Moleküls und das grössere Atomvolumen entspricht. Schrauf[4]) hat allerdings das Krystallvolumen mit zum Vergleich herangezogen, hat dadurch aber dem Kopp'schen Satze keine allgemeine Gültigkeit verschaffen können, weil er ihn nicht auf eutropische Reihen beschränkte. Schröder's[3]) Untersuchungen sind in Anbetracht der besprochenen Beziehungen höchst interessant: Die Atomvolumina, sagt er, sind für manche Elemente gleich (isoster) und zwischen denen anderer Elemente sind gleiche Differenzen; für isomorphe Glieder sind sie durchaus nicht immer gleich. Den letzteren Satz muss ich als vollkommen richtig bestätigen, der zweite Satz trifft nur für reguläre eutropische Elemente zu und der erste Satz hat zunächst noch keine weitere Bedeutung. Wichtig ist auch das, was Schröder weiter sagt, nachdem er von homologen Reihen organischer Salze gesprochen hat, welche sich um *n*-mal C_2H_2 in ihrer Elementarzusammensetzung unterscheiden und die er als isomorph bezeichnet, ohne

---

[1]) Natürlich ist die Genauigkeit beschränkt einerseits durch die Beobachtungsfehler und andererseits durch die Anomalien der Natur selbst.

[2]) Tschermak, Sitzungsberichte d. Wiener Ak. 1862, 45, 603.

[3]) Schröder, H., Poggend. Ann. 107, 1859, 113 ff.

[4]) Schrauf, Lehrbuch der physik. Mineralogie II, 40 ff.

dass sie gleichzeitig isoster seien — sie sind nach unserer heutigen Auffassung wohl morphotrop. Er schreibt: »ganz entsprechend sind auch, was die unorganischen Körper betrifft, die Glieder bestimmter Triaden, wie Cl, Br und J, — K, Na und Li, — Ba, Sr und Ca u. s. w. vorzugsweise isomorph, aber niemals, wenn sie isomorph sind, isoster«. Weiterhin versucht Schröder sogar den Zusammenhang zwischen Achsenverhältniss und Atomvolumen zu ergründen, findet ihn aber nicht, weil er mit seinen Betrachtungen nicht im Kreise der Triaden verbleibt.

Das oben abgeleitete Gesetz kann auch lauten: Bei eutropischen Substanzen stehen die Quotienten Q aus dem Krystallvolumen KV mal dem spec. Gewicht D durch das Molekulargewicht M $\left(\frac{KV.D}{M} = Q\right)$ in einfachem rationalem Verhältniss zu einander. Hieraus ergeben sich logischer Weise die zwei folgenden Sätze:

1. Bei den regulär krystallisirenden, eutropischen Körpern ist das Krystallvolumen KV = 1, und somit stehen die Quotienten Q aus dem specifischen Gewicht durch das Molekulargewicht $\frac{D}{M}$ oder auch deren reciproke Werthe die »Molekularvolumina« $\frac{M}{D}$ in einfachem rationalem Verhältniss zu einander.

2. Bei allen nicht regulär krystallisirenden Substanzen stehen die Molekularvolumina in einfachem rationalem Verhältniss, wenn man sie durch das zugehörige Krystallvolumen dividirt $\left(\frac{M}{D.KV}\right)$.

Jene rationalen Verhältnisszahlen sind nun, wie der Versuch gezeigt hat, um so grösser, je grösser der in eutropischen Verbindungen gleichbleibende Molekülrest ist, und sie sind verhältnissmässig am kleinsten bei den Elementen. Meist bilden sie arithmetische Reihen, doch kommen Abweichungen vor, deren Erklärung bis jetzt nicht gelungen ist.

III. Heteromorphe Modificationen.

Die im I. und II. Abschnitt abgeleiteten Sätze finden auch sinngemässe Anwendung auf heteromorphe (allotrope und polymorphe) Modificationen eines Stoffes.

Es ist noch eine durchaus offene Frage, was man unter dem Begriff »Polymorphismus« verstehen will. So sagt Tschermak l. c.: Dimorph (polymorph) sind nur Substanzen, welche wirklich gleiche Zusammensetzung — das soll wohl heissen, gleiche Molekular-Grösse und -Structur — haben. Da wären also die chemisch-isomeren Körper von dem Begriff »polymorph« ausgeschlossen, wie z. B. Tschermak Diamant und Graphit nicht als polymorphe Modificationen gelten lassen will. Dagegen sollen die physikalisch-isomeren Körper polymorph sein. Mir scheint, dass wir nach dem heutigen

Stande der Wissenschaft hier nicht theilen können, weil das ganze Gebiet des Polymorphismus viel zu wenig erforscht und gerade in neuerer Zeit so gut wie garnicht bearbeitet worden ist. Ich habe deshalb in meinem Grundriss der Krystallographie folgende Definition des Begriffes »Polymorphismus« gegeben: »Gleiche stöchiometrische chemische Zusammensetzung bei ungleichen geometrischen und physikalischen, z. Th. auch chemischen, Eigenschaften der Krystalle.«

Weitaus die meisten polymorphen Körper verhalten sich — das wissen wir heute schon — chemisch verschieden in ihren verschiedenen Modificationen, nur wird diese Verschiedenheit bei manchen Substanzen eben sehr gering, häufig weil vor oder bei dem Eintritte einer Reaction die eine Modification in die andere übergeht oder beide das gleiche Additions- u. s. w. -Product liefern. Warum sollen denn nicht physikalisch verschiedene Körper chemisch, ohne gleich zu sein, sehr ähnlich sein können, wie ja auch häufig chemisch sehr verschiedene Körper physikalisch sehr ähnlich sind? Das Erstere ist nur schwieriger zu erkennen, als das letztere. So will es mir scheinen, als ob es unter den polymorphen Körpern solche geben würde, deren verschiedene Modificationen in ihren chemischen Reactionen sehr ähnlich aber physikalisch sehr verschieden, andere, die physikalisch ähnlich aber in ihren chemischen Reactionen sehr verschieden, noch andere, die in Reactionen und physikalischen Eigenschaften sehr verschieden, und endlich solche geben würde, die chemisch und physikalisch wenig verschieden sind. Zwischen diesen Grenzgliedern müssten natürlich alle Uebergänge vorhanden sein.

Wie wir im II. Abschnitt gesehen haben, verhalten sich die Gewichte der Krystallmoleküle analog wie die Molekulargewichte ihrer Substanz. Da die letzteren bei heteromorphen Modificationen derselben Substanz in einfachem rationalem Verhältniss zu einander stehen, müssen auch die relativen Gewichte der Krystallmoleküle K V . D heteromorpher Modificationen in einfachem rationalem Verhältniss zu einander stehen.

Daraus folgt aber weiter, dass die Molekularvolumina heteromorpher Modificationen einer Substanz in einfachem rationalem Verhältniss zu einander stehen, wenn man sie durch ihr Krystallvolumen dividirt $\left(\frac{M}{K V . D}\right)$.

IV. Anwendung der Gesetze.

Die in den vorausgehenden Abschnitten abgeleiteten Gesetze lassen sich nun verwenden:

1. Zur Entscheidung darüber, ob ein Körper einer eutropischen Reihe angehört.

2. Zur angenäherten Voraussage aller seiner Eigenschaften.

3. Zur Bestimmung des einfachsten Molekulargewichtes (M) eines Gliedes einer eutropischen Reihe.

4. Zur Feststellung des specifischen Gewichtes (D) oder des Krystallvolumens (K V) eines Gliedes einer eutropischen Reihe.

5. Zur Entscheidung, ob zwei Körper heteromorphe Modificationen desselben Stoffes sind oder nicht.

6. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes oder des Krystallvolumens einer von zwei heteromorphen Modificationen.

1. u. 2. Bei entropischen Substanzen, die nach steigendem oder fallendem Molekulargewicht angeordnet sind, ändern sich alle Eigenschaften so, dass stets eine continuirliche Reihe bestehen bleibt, welche mit der Anordnung nach dem Molekulargewicht übereinstimmt.

3. und 4. Es müssen mindesten zwei Glieder der Reihe vollständig (d. h. geometrische Constanten (KV), spec. Gewicht (D) und einfachstes Molekulargewicht (M)) und von dem zu bestimmenden Gliede zwei jener Grössen bekannt sein. Dann erfolgt die Berechnung aus den Gleichungen

$$x \frac{KV_1 . D_1}{M_1} = y \frac{KV_2 . D_2}{M_2} = z \frac{KV_3 . D_3}{M_3} \text{ etc.}$$

Da die Zahlen x, y, z fast stets arithmetische Reihen bilden, so ist nur die Kenntniss von zweien derselben, wie sie sich aus den Gleichungen selbst ergeben, nöthig.

5. Die Producte aus dem Krystallvolumen und dem specifischen Gewicht verhalten sich bei heteromorphen Modificationen einfach rational.

6. Es ist vollständige Kenntniss einer Modification (Krystallvolumen KV und spec. Gewicht D) und eines der beiden Werthe der anderen Modification erforderlich, dann rechnet man nach den Gleichungen:

$$KV_1 . D_1 = n . KV_2 . D_2 .$$

n ist eine einfachste rationale Zahl, deren Grösse belanglos ist, wenn man das Krystallvolumen bestimmen will, weil nach dem Grundgesetz der Krystallographie die Achsenlängen mit jeder beliebigen, rationalen Zahl multiplicirt werden können. Will man D bestimmen, so genügt ein nur ungefährer Begriff von dessen Grösse, weil n nur eine der allereinfachsten rationalen Zahlen darstellen kann.

V. Die heteromorphen Modificationen des Phosphors und Arsens.

A. Phosphor.

Von Phosphor werden heute zwei Modificationen als bekannt angenommen.

1. Der gewöhnliche farblose Phosphor von regulärer Krystallform und dem spec. Gewicht 1.83[1]).

2. Der rothe Phosphor von hexagonal-rhomboëdrischer Krystallform, dessen Achsenverhältniss nicht bekannt ist, und welcher ein spec. Ge-

[1]) Landolt und Börnstein, physik.-chem. Tabellen, II. Aufl., 1894.

wicht von 2.34 bei $15^1/_2{}^0$ besitzt. Diese Modification soll nach Hittorf mit dem rhomboëdrischen As, Sb, Bi isomorph sein.

Nach Hittorf[1]) bildet der aus Pb oder in seiner Gegenwart krystallisirte Phosphor gelbroth durchsichtige, dünne, längliche, wie Tulpenblätter gebogene, quer gegen die Längsrichtung gestreifte Blättchen, die sich nach der Streifung leicht trennen, oder Rhomboëder von beinahe rechten Winkeln, mit dem oben angegebenen spec. Gewichte. Für den Isomorphismus mit dem rhomboëdrischen As, Sb, Bi, wird das annähernd gleiche Molekularvolumen $\frac{M}{D}$ in's Feld geführt.

Es sind demnach zwei Fragen zu lösen:

1. Welches ist das Achsenverhältniss des rhomboëdrischen Phosphors?

2. Ist der rhomboëdrische Phosphor mit den rhomboëdrischen As, Sb, Bi eutropisch (isomorph)?

1. Die erste Frage lösen wir nach Abschnitt II mit Hülfe folgender Gleichungen

$$KV_{reg} . D_{reg} = n . KV_{rh} . D_{rh} \text{ und daraus}$$

$$\frac{KV_{reg} . D_{reg}}{D_{rh}} = n . KV_{rh} . = n . c \text{ oder was nach Abschn.}$$

II wahrscheinlicher ist $= n . a^2$. Es ist $KV_{reg} = 1$, $D_{reg} = 1.83$, $D_{rh} = 2.34$ und gesucht $KV_{rh} = c$ oder $= a^3$ und somit

$$c = \frac{1.83}{2.34} = 0.78204 \text{ oder}$$

$$a^2 = \frac{1.83}{2.34} = 0.78204. \text{ Daraus } a = 0.88423$$ und wenn man dieses gleich 1 setzt $c = 1.1308$.

Somit ist das Achsenverhältniss des rhomboëdrischen Phosphors entweder $a : c = 1 : 0.78204$ oder wahrscheinlicher
$= 1 : 1.1308$.

Der letztere Werth ist, wie schon gesagt, wahrscheinlicher, aber auch eine andere Ueberlegung ergiebt die Unmöglichkeit des ersteren Achsenverhältnisses.

Hittorf beschreibt die Krystalle als »kleine Rhomboëder von beinahe rechten Winkeln«. Aus $c = 0.78204$ berechnet sich ein sehr stumpfes Rhomboëder, aus $c = 2 . 0.78204$ ein steiles Rhomboëder mit dem Polkantenwinkel $78^0\,50'$, aus $c = 1.1308$, dem schon an sich wahrscheinlichen Werth, dagegen ein würfelähnliches Rhomboëder mit $93^0\,8'$ Polkantenwinkel. Hieraus folgt, dass das Achsenverhältniss des rhomboëdrischen Phosphors $a : c = 1 : 1.1308$ ist.

2. Zur Erörterung der zweiten Frage nehmen wir nachstehende Tabelle (S. 888 u. 889) der eutropischen Reihe As, Sb, Bi zu Hülfe, indem wir, weil das Achsenverhältniss $a : c = 1 : 1.1308$ garnicht passt, den rhomboëdrischen Phosphor mit $a : c = 1 : 2 . 0.78204$ einreihen.

[1]) Hittorf, Poggend. Ann. 126, 193.

	a : c	KV = a^3	D	KV . D	M	$\frac{M}{D}$
P	0.63936 : 1	0.40877	2.34	0.9565	30.97	13.235
As	0.7130 : 1	0.5084	5.727	2.9116	74.9	13.078
Sb	0.7555 : 1	0.5708	6.71	3.830	119.6	17.824
Bi	0.7671 : 1	0.5884	9.76	5.743	207.5	21.26

$$\frac{1}{7} Q_{As} = \frac{1}{6} Q_{Sb} = \frac{1}{5} Q_{Bi}.$$

Ein Blick auf diese Zusammenstellung belehrt uns, dass der rhomboëdrische Phosphor nicht in die Reihe passt. Das Atomvolumen, der Quotient Q, die Oxydirbarkeit, das Verhalten gegen das Licht beweisen unwiderleglich, dass der rhomboëdrische, rothe Phosphor nicht mit den metallischen, rhomboëdrischen As, Sb, Bi eutropisch und somit auch nicht isomorph ist.

Sollte eine solche metallische Modification von Phosphor existenzfähig sein, so kann man von ihr aus dem Verhältniss

$$\frac{1}{5} Q_{Bi} = \frac{1}{6} Q_{Sb} = \frac{1}{7} Q_{As} = \frac{1}{8} Q_{P}$$

voraussagen, dass $Q_P = 0.04440$, KV . D = 1.375 sein müsste und aus dem Verhältniss der Eutropie würde weiter folgen, dass dieser Phosphor undurchsichtig und metallisch glänzend, leicht oxydirbar und ohne schmelzbar zu sein, leicht flüchtig wäre. Ferner müsste das spec. Gewicht (ca. 3.0) grösser als 2.34, das Atomvolumen (ca. 10) kleiner als 13.078 und die Achse c annähernd gleich 0.68 sein.

B. Arsen.

Vom Arsen werden gewöhnlich zwei krystallisirte, metallisch aussehende Modificationen aufgeführt, deren Eigenschaften aus nachstehender Zusammenstellung [1]) ersichtlich sind. Ferner ist noch eine dritte, gelbe Modification verschiedentlich genannt und bestritten worden.

	Krystallsystem	D	$\frac{M}{D}$	Transformat. Temperaturen	Flüchtig bei	Oxydirt a. d. L.	Durchsichtigkeit
I. Arsenspiegel	Regulär?	4.71	15.901	358 — 360° in II	280—310°	sehr schwer	braunroth durchscheinend, metallisch glänzend
II. Rhomb. Arsen	Rhomboëdr. a : c = 0.7130 : 1	5.727	13.078	449 — 450° in I (?)	449—450°	leicht	undurchsichtig metallisch glänz.

[1]) Vergl. auch Dammer, Anorgan. Chem. 2, 1. Arsen.

Q = KV . D M	Schmelzpunkt	Verdampf-Temp.	Oxydirbark. a. d. Luft	Durchsichtigkeit
0.030886	unschmelzbar	324°—358°	schwer	gelb-roth durchs.
0.033874	bei Normaldruck unschmelzbar	449°—450°	leicht	undurchsicht. metallisch
0.032024	440°	1500°—1700°	schwer	undurchsicht. metallisch
0.027666	268.3°	1700°	schwer	undurchsicht. metallisch

Ueber die Modification des Arsenspiegels finden sich die ersten Angaben bei Bettendorff[1]) im Jahre 1867. Nach ihm ist diese Modification an feuchter Luft beständiger und wird von verdünnter Salpetersäure schwieriger angegriffen, als das gewöhnliche, rhomboëdrische, weisse Arsen und sein spec. Gewicht ist 4.71 bei 14°.

Nach Retgers[2]), bei welchem man übrigens einen guten historischen Ueberblick über die das Arsen betreffenden Forschungen findet, ist das schwarze, früher für amorph gehaltene Arsen des Arsenspiegels krystallinisch und, wie er aus beobachteten Dreiecksflächen schliesst, wahrscheinlich regulär, isomorph (eutropisch) mit dem regulären Phosphor.

Für das auf wässrigem Wege dargestellte Arsen findet Engel[3]) das spec. Gewicht zu 4.6 und schliesst daraus, dass es identisch mit dem schwarzen, amorphen Arsen (dem Arsenspiegel) sei.

Bettendorff l. c. hatte ausserdem noch auf eine gelbe, bei der Sublimation des Arsens entstehende, sehr unbeständige Arsenmodification aufmerksam gemacht. Diese Angabe wurde von Geuther[4]) ohne weiteren Zusatz übernommen, von Retgers aber abgeleugnet. Retgers hielt das aus dem Arsendampf sich bildende gelbe Pulver für eine Verbindung des Arsens mit Sauerstoff oder Wasserstoff. Er kannte offenbar die, auch mir erst nachträglich zu Gesicht gekommene Arbeit von Schuller[5]) nicht, in welcher dieser Forscher die Existenz der gelben, schwefelblumenähnlichen Arsenmodification Bettendorff's bestätigt und sie als sehr leicht flüchtig bezeichnet.

Zu erwähnen ist noch, dass Geuther l. c. noch eine weitere Modification des Arsens von brauner Farbe und mit dem spec. Gewicht 3.71 bei 15° erwähnt, deren Existenz aber von Engel l. c., welcher seinerseits nur zwei Modificationen mit den spec. Gewichten 4.7 und 5.7 anerkennt, bestritten wird.

Engel l. c. stellt auch fest, dass die specifisch schwerere Modification nicht unter 360°, die specifisch leichtere dagegen schon bei ca. 280° flüchtig ist.

[1]) Bettendorff, Ann. d. Chem. 14, 110 ff.

[2]) J. W. Retgers, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 26, IV., 403 ff.

[3]) R. Engel, Compt. rend. 96, 497 und 1314 und Bull. d. l. soc. chim. 50, 194 ff. [4]) A. Geuther, Ann. d. Chem. 240, 208 ff.

[5]) A. Schuller, math. und naturw. Berichte aus Ungarn 6, 94 ff.

Die Fragen, welche sich an das Arsen knüpfen, sind folgende:

1. Ist die zweite Modification (der Arsenspiegel) wirklich regulär und eutropisch mit dem regulären Phosphor?

2. Ist sie, im Falle der Verneinung der ersten Frage, hexagonal-rhomboëdrisch und eutropisch mit dem rothen Phosphor, und wie gross ist dann die Achse c oder a?

3. Existirt noch eine dritte, reguläre Modification des Arsens, welche mit dem regulären Phosphor eutropisch ist?

Diese Fragen sind in nachstehender Weise zu beantworten:

1. Wäre das Arsen des Arsenspiegels regulär und mit dem regulären Phosphor eutropisch, dann müssten die beiden Körper in ihren Eigenschaften ähnlich sein; d. h. Arsen wäre in Schwefelkohlenstoff, Benzol etc. leichter oder schwerer löslich als Phosphor, aber immerhin löslich, ferner leicht oxydabel, leicht schmelzbar, mit heller Farbe durchsichtig, während es doch in allen Lösungsmitteln unlöslich, schwer oxydabel, undurchsichtig und nicht schmelzbar ist. Bei gelindem Erwärmen unter dem Einflusse violetter und ultravioletter Lichtstrahlen wandelt sich der weisse Phosphor in rothen um, der sich seinerseits bei stärkerem Erhitzen wieder in den gelben Phosphor umwandelt. Der gelbe Phosphor ist also bei gewöhnlicher Temperatur im Lichte nicht beständig, während der Arsenspiegel recht beständig ist. Daraus folgt nach den Gesetzen der Eutropie, dass das reguläre Antimon noch viel beständiger sein müsste als Arsen, was der Beobachtung widerspricht, weil man eine andere, als die hexagonal-rhomboëdrische, weisse, metallische Modification von Antimon nicht kennt. Das Atomvolumen müsste, wie die Erfahrung (S. 883) gelehrt hat, für Arsen grösser sein als für Phosphor, während es für Phosphor doch grösser, nämlich gleich 16.924 und für As = 15.902 ist.

Somit schliesse ich, dass der Arsenspiegel nicht regulär und nicht mit dem regulären Phosphor eutropisch ist. Weiter unten mitzutheilende Thatsachen werden dies bestätigen.

2. Rother Phosphor und Arsenspiegel stimmen in ihren Eigenschaften sehr überein und entsprechen den Gesetzen der Eutropie. Phosphor ist dunkel roth gefärbt und in kleinen Krystallen roth durchsichtig, der Arsenspiegel ist schwarz gefärbt, aber, wie ich beobachtet habe, in dünnen Platten auch rothbraun durchsichtig; beide sind an feuchter Luft schwer oxydabel, beide geruch- und geschmacklos, beide unlöslich in allen Lösungsmitteln, beide flüchtig, ohne zu schmelzen.

Die Eutropie des rothen Phosphors und des Arsenspiegels ist danach höchst wahrscheinlich. Auch dieses werden andere, später zu besprechende Thatsachen bestätigen.

3. Ist somit das Arsen des Arsenspiegels hexagonal-rhomboëdrisch, so lässt sich sein Achsenverhältniss berechnen.

Wir haben oben (S. 887—888) gesehen, dass KV.D für den rothen Phosphor 1.83 ist, für die mit dem rhomboëdrischen, weissen Arsen eutropische Modification des Phosphors aber 1.375 sein müsste, dass also sich verhält:

$$KV_{P_{II}} . D_{P_{II}} : KV_{P_{III}} . D_{P_{III}} = 4:3.$$

Nach den Gesetzen der Eutropie muss sich deshalb KV.D des Arsenspiegels As_{II} zum KV.D des rhomboëdrischen, weissen Arsens As_{III} ebenfalls verhalten wie 4:3. Daraus ergiebt sich folgende Gleichung:

$$KV_{As_{II}} . D_{As_{II}} : KV_{As_{III}} . D_{As_{III}} = 4:3.$$

$KV_{As_{III}} . D_{As_{III}}$ wurde in der Tabelle auf S. 888—889 zu 2.9116 gefunden und $D_{As_{II}}$ ist gleich 4.71; somit ist

$$KV_{As_{II}} = \frac{4 . 2.9116}{3 . 4.71} = 0.82425 = a^3,$$

und daraus a = 0.9079.

Dieser Werth für a ist nach den Gesetzen der Eutropie wohl möglich, denn er ist, wie verlangt, grösser als der für a des rothen Phosphors mit 0.88423 (S. 887).

Die Eigenschaften der beiden hexagonal-rhomboëdrischen und eutropischen Modificationen P_{II} (rother Phosphor) und As_{II} (Arsenspiegel) sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

(Siehe S. 892 u. 893)

P wird beim Verdampfen in die reguläre Modification transformirt, As bei 358—360° in die III gewöhnliche As-Modification umgewandelt. P ist also mit steigender Temperatur länger bestandfähig als As und daraus folgt, dass Sb_{II} in der gleichen Modification schon bei noch niedrigerer Temperatur in Sb_{III} umgelagert werden muss, was damit übereinstimmt, dass Sb_{II} nicht bekannt ist.

3. Nachdem wir nun gesehen haben, dass zum weissen, rhomboëdrischen Arsen (As_{III}) eine eutropische Modification des Phosphors nicht bekannt und der Arsenspiegel (As_{II}) eutropisch mit dem rothen Phosphor (P_{II}) ist, bedenken wir, dass bei dem Phosphor auch eine reguläre, farblos durchsichtige, stark riechende, leicht oxydirbare, in verschiedenen Lösungsmitteln lösliche Modification (P_I) vorhanden ist, welche sich unter dem Einflusse violetter und ultravioletter Lichtstrahlen und der Wärme in die zweite, rhomboëdrische, weniger durchsichtige, roth gefärbte, geruchlose, schwer flüchtige, nicht leicht oxydirbare Modification P_{II} umlagert, die ihrerseits wieder bei erhöhter Temperatur in P_I transformirt wird. Bedenken wir ferner, dass die mit dem rothen P_{II} eutropische Modification As_{II} rothbraun durchscheinend und metallisch glänzend, nicht löslich und schwer oxydir-

Hexagonal

	a : c	$KV = a^3$	D	KV . D	M	$\frac{M}{D}$	$Q = \frac{VDK}{M}$
P	0.88423 : 1	0.78204	2.34	1.83	30.97	13.235	0.05909
As	0.9079 : 1	0.82425	4.71	3.8821	74.9	15.902	0.05181

$\frac{1}{3} Q_P = 0.007366$.

bar ist und sich bei stärkerem Erwärmen in die gewöhnliche rhomboëdrische Modification As_{III} umlagert, welche ihrerseits beim Verdampfen, ohne zu schmelzen, wie Einige behaupten, in die Modification des As_{II}, wie Andere wahrscheinlich gemacht haben, in ein gelbes Pulver übergeht, so müsste, wenn das letztere zutrifft, dieses gelbe Pulver die reguläre mit P_I eutropische Modification As_I des Arsens sein. Es würden aber sodann die Gesetze der Eutropie verlangen, dass As_I mit dem regulären Phosphor P_I grosse Aehnlichkeit besässe, d. h. es müsste leicht in regulären Krystallen krystallisiren, licht gefärbt und durchsichtig, in Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich, nicht geruchlos, leicht flüchtig, leicht oxydirbar, leicht in As_{II} umwandelbar sein, und zwar müsste sich, da As_{II} leichter in As_{III} umgewandelt wird als P_{II} in P_{III}, auch As_I leichter in As_{II} umwandeln als P_I in P_{II}, d. h. also schon bei ganz niedriger Temperatur unter dem Einflusse violetter und ultravioletter Lichtstrahlen.

Diese reguläre Modification des Arsens As_I mit den vorhin vorausgesagten Eigenschaften wurde, wie nachstehend mitgetheilt wird, gefunden und die oben mitgetheilten Gesetze erfahren somit hierdurch eine Bestätigung.

Darstellung und Eigenschaften des regulären Arsens.

Zur Darstellung des regulären Arsens wird am besten eine Röhre von schwer schmelzbarem Glas mit etwa 1 cm lichter Weite und ca. 50 cm Länge verwendet, welche am einen Ende zu einer dünnen Röhre ausgezogen und an der Stelle des Uebergangs vom weiten zum engen Theil etwas aufgeblasen wird, um hier dünnere Glaswandungen zu schaffen. Die Röhre wird derart durch einen Blechkasten, in welchem sich eine Kältemischung oder Wasser mit Eis befindet, geschoben, dass nur die aufgeblasene Stelle mit dem engen Ende und das entgegengesetzte weitere Ende hervorragen. In die aufgeblasene Erweiterung der Röhre legt man einige Stückchen metallisches Arsen und leitet nun bis zur Luftverdrängung einen trocknen Kohlensäurestrom durch die Röhre. Um die Diffusion der Luft in die Röhre zu vermeiden, verschliesst man ihr weites Ende mit einem Kork, in welchem ein Glasröhrchen mit engem Lumen steckt.

Nun verlangsamt man die Zuströmung von CO_2 und erhitzt, nachdem man den Blechkasten zum Schutze gegen das Licht zugedeckt hat, das Arsen rasch.

-rhomboëdrisch.

Schmelzbarkeit	Verdampf.-T.	Oxydirbarkeit an feuchter Luft	Durchsichtigkeit
unschmelzbar	324—358	sehr gering	roth
»	280—310	»	rothbraun durchsch.

[1] 7 Q_{As} = 0.007401.

Nach wenigen Minuten schon sieht man den farblosen Dampf, zu einem gelben Pulver condensirt, sich an der Rohrwandung absetzen, das aber in der Nähe des erhitzten Theiles des Rohres sehr schnell in den Arsenspiegel und bei längerem Erhitzen in das metallische Arsen übergeht. In dem gekühlten Theile des Rohres dagegen wird das gelbe Arsen, welches einem Anflug von Schwefelblumen gleicht, länger erhalten, und wenn man nach etwa 5—10 Minuten die Operation unterbricht, so hat man im Rohre noch ein gelbes Pulver, welches aber schon theilweise in As_{II} übergegangen ist

Beim Stehen am Licht nimmt das gelbe Arsen ein röthliches bis violettes Aussehen an, wird immer dunkler und geht schliesslich nach wenigen Minuten schon in As_{II}, den Arsenspiegel, über. Deshalb hält man die Röhre vor dem Lichte — Tageslicht ist schädlicher als Auerlicht — geschützt, kühlt die erhitzte Stelle des Rohres zuerst mit einem kalten Luftstrom, nachher mit kaltem Wasser schnell ab, verschliesst die Röhre auf beiden Seiten, nimmt sie aus dem Blechkasten und giesst, nachdem man sie abgetrocknet hat, schnell das Lösungsmittel auf das Arsen. Die Lösung wird dann filtrirt und in dunkel gefärbtem Glase aufbewahrt.

As_{I} ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Benzol, in Glycerin und fetten Oelen.

Lässt man die Lösung in Schwefelkohlenstoff auf dem Objectträger verdunsten, so scheidet sich ein lichtschwefelgelbes Pulver ab, das man unter dem Mikroskop als schön ausgebildete Krystalle und Krystallskelette erkennt.

Die Krystalle riechen stark nach Knoblauch und sind prächtig ausgebildete Rhombendodekaëder, welche in den Skeletten mit der trigonalen Achse aneinander gereiht sind. Ihre Oberflächenfarbe ist schwefelgelb und mit lichtgelber Farbe sind sie durchsichtig. Das Lichtbrechungsvermögen ist gross und im polarisirten Lichte zwischen gekreuzten Nicols sind sie völlig dunkel, also sind die Krystalle isotrop und regulär.

Sobald der Schwefelkohlenstoff verdunstet ist, beginnt die Umwandelung der Krystalle in As_{II} (Arsenspiegel) und zwar vom seitlichen Rande der Krystalle aus, weil sich dort in Folge der Refractionsverhältnisse das durchgehende Licht concentrirt. Die Krystalle färben sich hierbei vom Rande aus rothbraun und werden allmählich schwarz, metallisch glänzend und undurchsichtig. Die Dauer der Umwandelung beträgt unter dem Mikroskop im gewöhnlichen Tageslichte etwa 3 Minuten, im polarisirten Lichte etwa 1.5 Minuten.

Beobachtet man ein Präparat u. d. M. im Spectrum, so zeigt sich, dass die Umwandelung der Krystalle sich im violetten und ultravioletten Theile des Spectrums am schnellsten, im gelben am langsamsten vollzieht. In der Wärme geht die Umwandelung schneller vor sich, als in der Kälte.

Bewahrt man die Lösung in Schwefelkohlenstoff in einem braunen Glase auf, dann bildet sich am Rande der Flüssigkeit offenbar durch Verdunsten und Umwandelung ein schöner Arsenspiegel, den man auch auf jedem Objectträger in der gleichen Weise erhalten kann.

Am Tageslicht scheidet sich aus der Schwefelkohlenstoff-Lösung binnen etwa 24 Stunden ein rothbrauner, flockiger Niederschlag ab, welcher As_{II} sein dürfte, denn auch der Arsenspiegel ist an dünnen Stellen rothbraun durchsichtig.

Die Lösung von As_I in Schwefelkohlenstoff lässt sich ohne Veränderung zum Kochen erhitzen und durch Abdampfen concentriren.

Jod scheidet aus der Schwefelkohlenstoff-Lösung sofort ein rothbraunes, flockiges Pulver ab. Ebenso verhält sich Brom.

Mischt man die Schwefelkohlenstoff-Lösung mit fetten Oelen und verdunstet den Schwefelkohlenstoff, so bleibt ein Theil des Arsens in dem Oel gelöst und verleiht ihm den charakteristischen Knoblauchgeruch, der aber nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines braunen Pulvers von As_{II} verschwindet.

In Benzol ist das Arsen nur in geringer Menge löslich, auch scheidet es sich beim Gefrieren des Benzols wieder fast völlig aus. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bilden sich ebenfalls Rhombendodekaëder, wenn auch kleiner als aus Schwefelkohlenstoff.

Da die Molekulargewichtsbestimmung mittels der Gefrierpunktserniedrigung des Benzols nicht gelingen konnte, soll sie demnächst mit Hülfe der Siedepunktserhöhung der Schwefelkohlenstoff-Lösung vorgenommen werden.

Der Dampf des Arsens ist farblos, die sogenannten gelben Dämpfe[1]) sind fein vertheiltes reguläres Arsen; der Knoblauchgeruch gehört dem regulären Arsen an.

Das specifische Gewicht des regulären Arsens As_I lässt sich wegen der geringen Beständigkeit nicht direct bestimmen. Es lässt sich aber nach den oben angeführten Gesetzen berechnen, denn es muss sich das Gewicht des kleinsten Krystalles As_I zu dem von As_{III} verhalten, wie das von P_I zu P_{III}. KV . D von P_I verhält sich aber nach der Tabelle und dem Text auf S. 887—889 zu KV . D von P_{III} wie 3 : 4. Es gilt somit folgende Gleichung:

$$KV_I \,.\, D_I : KV_{III} \,.\, D_{III} = 4 : 3$$

und da KV_I, wie bei allen regulären Krystallen, gleich 1 und $KV_{III} \,.\, D_{III} = 2.9116$, so ist

$$D_I = \frac{4 \,.\, 2.9116}{3} = 3.882.$$

Das specifische Gewicht des regulären Arsens ist sonach 3.882.

Die wichtigsten Eigenschaften von P_I und As_I, welche eutropisch sind, habe ich in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Wie der »grüne Dampf« des Antimons wahrscheinlich nichts weiter als die reguläre Modification in feiner Vertheilung ist.

Regulär.

	D	KV.D	M	$\frac{M}{D}$	$Q = \frac{KV.D}{M}$	Farbe	Geruch
P_I	1.83	1.83	30.97	16.924	0.059089	farblos	knoblauchartig
As_I	3.882	3.882	74.9	19.294	0.05188	licht schwefelgelb	ebenso

In Schwefelkohlenstoff und Benzol ist Arsen etwas weniger löslich als Phosphor.

Aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff scheiden sich beide am Lichte als braune bezw. rothe Pulver ab. Beim Verdunsten bilden sich durchsichtige Rhombendodekaëder. Beide wandeln sich unter dem Einflusse violetter und ultravioletter Lichtstrahlen in P_{II} bezw. As_{II} um und zwar Arsen viel schneller als Phosphor.

Durch die Wärme wird bei beiden die Umwandelung begünstigt.

Wir kennen somit von dem Arsen jetzt drei[1]) Modificationen, nämlich:

I. eine reguläre, licht gefärbte, durchsichtige,
II. eine hexagonal-rhomboëdrische, durchscheinende,
III. eine hexagonal-rhomboëdrische, metallische, undurchsichtige,

von denen I durch Erwärmen in II und dieses in III übergeht.

In der eutropischen Reihe P, As, Sb, Bi ist sonach:

P als P_I und P_{II},
As als As_I, As_{II}, As_{III},
Sb als Sb_{III}
und Bi als Bi_{III}
bekannt.

Das specifische Gewicht ist für I am kleinsten, für III am höchsten, und ähnlich verhält es sich wahrscheinlich mit dem Molekulargewicht.

VI. Troilit, Magnetkies und künstliches Einfachschwefeleisen.

Die meisten Mineralogen neigen heute der Ansicht zu, dass Troilit, Magnetkies und künstliches Einfachschwefeleisen stöchiometrisch-gleiche chemische Zusammensetzung besitzen. Magnetkies und das künstliche Eisensulfür sind hexagonal, Troilit wird neuerdings vielfach als regulär angesprochen. Es würde sich demnach um Dimorphismus handeln und die Daten sind daraufhin zu prüfen.

[1]) Von einer Discussion des Arsenolamprits, der übrigens grosse Aehnlichkeit mit dem von Hittorf beschriebenen rhomboëdrischen Phosphor hat, muss ich zunächst absehen, weil sein Krystallsystem nicht bekannt, er auch nicht reines Arsen ist.

Die genaueste Bestimmung des specifischen Gewichtes des Troilits findet sich bei Cohen[1]) mit D = 4.7979. Dieser Troilit enthält aber 4.30 pCt. Ni und 1.50 Co, durch welche das specifische Gewicht des Troilit zweifellos erhöht wird. Aus derselben Arbeit geht aber auch klar hervor, dass es charakteristische Unterschiede im physikalischen Verhalten von Troilit und Magnetkies nicht giebt.

Für den Magnetkies aus dem Meteorstein von Juvinas bestimmte G. Rose[2]) hexagonales Krystallsystem und Haidinger giebt für den aus Parnallee das spec. Gew. 4.52 an. Für das specifische Gewicht des terrestrischen Magnetkies' kann man den von Gutknecht[3]) herrührenden Werth 4.62, welcher für das 36.35 pCt. S und 63.51 pCt. Fe enthaltende Vorkommen aus dem Tavetschthale bestimmt worden ist, oder aber ebensowohl den Werth 4.66 verwenden, der an einem von J. F. Mackenzie[4]) untersuchten Vorkommniss von Brewster N. Y., welches 37.89 pCt. S und 61.84 pCt. Fe neben 0.25 pCt. Ni enthielt, gefunden wurde.

Für das künstliche Einfachschwefeleisen sind die Angaben schwankend. Ich entnehme den Werth 4.7 dem Lehrbuch der Chemie von Roscoe und Schorlemmer (1879).

Was die Krystallform dieser Substanzen betrifft, so ist der Magnetkies in seinen irdischen und meteorischen Vorkommnissen als zweifellos hexagonal erkannt und auch das künstliche Eisensulfür wurde von Groth[5]) und Weinschenk[6]) als hexagonal (— hemimorph) bestimmt.

Für die Krystallform des Troilits haben wir nur die Messungen von Brezina[7]) an einem schlechten Krystall aus dem Meteoreisen von Bolson de Mapimi, und danach zeigt der Krystall bei Absonderung nach der Basis die Combination von Pyramide und Basis, und die Winkel sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit denen des Magnetkieses. Meine eigenen, bei Cohen[8]) wiedergegebenen Angaben, welche auch in die »tabellarische Uebersicht der Mineralien« von Groth (1898) übergegangen sind, dass nämlich die Messung der Winkel zwischen Absonderungsflächen des Troilits für reguläre Krystallform sprächen, wurden von mir seiner Zeit in einem Briefe an meinen verehrten Lehrer Cohen in Anbetracht der überaus schlechten Beschaffenheit jener Absonderungsflächen mit aller Reserve gegeben und als wenig Vertrauen erweckend bezeichnet. Die Annahme des regulären Krystallsystems für den Troilit ist somit lediglich Hypothese.

Einer nicht ganz richtigen Deutung des Begriffes »isomorph« entspringt es, wenn Zirkel[9]) Magnetkies und Troilit für isomorph erklärt, denn ent-

[1]) E. Cohen, Ber. der Berl. Ak. 1897, 1044.

[2]) G. Rose, Haidinger siehe Cohen, Meteoritenkunde 1894, S. 200 u. 204.

[3]) Gutknecht siehe Dana, System of miner., VI. Aufl., 1898, S. 73.

[4]) Mackenzie siehe Dana, l. c.

[5]) Groth siehe Lorenz, diese Berichte 24, 1501.

[6]) Weinschenk, Ztschr. f. Kryst. 17, 1890, 499.

[7]) Brezina siehe Cohen, Meteoritenkunde 1894, 190.

[8]) Cohen, ebenda.

[9]) Zirkel-Naumann, Elemente der Mineralogie, XIII. Aufl., 1898, 424.

weder haben beide Mineralien gleiche stöchiometrische chemische Zusammensetzung und sind krystallographisch verschieden, dann sind sie dimorph, oder sie sind chemisch und krystallographisch gleich, dann sind sie überhaupt identisch, oder endlich gleiche Bestandtheile sind nach anderen Proportionen mit einander verbunden, dann sind sie weder isomorph noch polymorph.

Wären Magnetkies und Troilit verschiedene Modificationen derselben Substanz, so müssten, nach den oben dargelegten Gesetzen, die Gewichte der Krystallmoleküle entweder gleich sein oder in einfachem rationalem Verhältniss zu einander stehen, also

$$\underset{\text{(Magn.)}}{KV \,.\, D} = n \,.\, \underset{\text{(Troilit).}}{KV \,.\, D}$$

Es ist für den hexagonalen Magnetkies D = 4.66 [1]) und a:c = 1:0.9528 [2]), für den regulären (?) Troilit D = 4.7379 [3]) und demnach für Magnetkies [4]) KV . D = 0.9528 . 4.66 = 4.440, für Troilit KV . D = 4.7379, da KV = 1.

Es müsste also, wenn die beiden Mineralien dimorphe Modificationen desselben Stoffes wären, wie oben bemerkt

$$KV \,.\, D_M = nKV \,.\, D_T \text{ und somit } 4.440 = n \,.\, 4.7379$$

sein. Nun wäre aber n keine einfache rationale Zahl und somit *sind Troilit und Magnetkies nicht heteromorphe Modificationen desselben Stoffes.*

Sind also Magnetkies und Troilit beide FeS, so liegt kein Grund und keine Möglichkeit vor, den ersteren als hexagonal, den letzteren als regulär anzusprechen. Vielmehr muss man annehmen, dass beide Mineralien mit dem künstlichen Einfach-Schwefeleisen krystallographisch identisch sind, zumal es auch nach den Aussagen competenter Forscher weder chemische noch physikalische Eigenschaften giebt, die das Eine vom Anderen zu unterscheiden gestatteten. Der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung erklärt sich ungezwungen dadurch, dass der Troilit sich bei Ueberschuss von Eisen, der Magnetkies aber bei Ueberschuss von Schwefel gebildet hat. Der Troilit kann somit leicht etwas Eisen, der Magnetkies etwas Schwefel oder Doppelsulfide gelöst enthalten, ganz abgesehen von etwaigen mechanischen Verunreinigungen. Aus demselben Umstand erklärt sich auch schon theilweise die Differenz im specifischen Gewichte, auf welches allerdings der Gehalt an Ni + Co im Troilit von noch grösserem Einfluss sein dürfte.

---

[1]) Mackenzie, l. c.

[2]) Groth, Tab. Uebers. d. Min, IV. Aufl., 1898, 19.

[3]) Cohen, l. c.

[4]) KV = c . a = 1 weil D für die reguläre Modification grösser ist, als für die hexagonale.

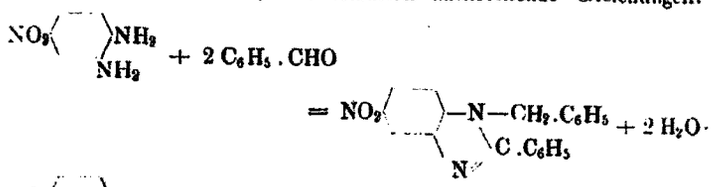
181. Joh. Pinnow und F. Wiskott: Substantive Azofarbstoffe der Benzimidazolreihe.

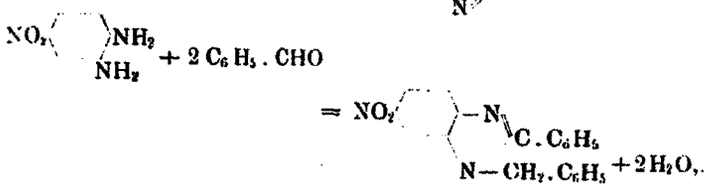
(Eingegangen am 27. März.)

Lellmann und Hailer[1]) haben gezeigt, dass im Dehydrothioparatoluidin Schwefel durch Sauerstoff oder die Imidogruppe ersetzt werden kann, ohne dass den von diesen neuen Grundkörpern sich ableitenden Azofarbstoffen die Fähigkeit

als wenn sie sich im α- bezw. *N*-Phenyl- oder Benzyl-Ringe befände; steht erstere doch dem Substantivität verleihenden Imidazolringe erheblich näher. Wie wirkt ferner die Stellung der Azogruppe auf die Nüance der Farbstoffe, und wird endlich durch Einführung einer zweiten und dritten Gruppe die Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser gesteigert? Diese Fragen liessen sich an Derivaten des Benzaldehydins (α-Phenyl-*N*-Benzylbenzimidazol) studiren.

Selbstverständlich kann man nicht von diesen selbst ausgehen, da eine schrittweise Nitrirung keinesfalls einheitliche und also vergleichbare Producte liefern würde. Zum Ziel gelangt man durch Combination von Nitrobenzaldehyd (es wurde die *m*-Verbindung gewählt) und Benzaldehyd mit dem Nitrophenylendiamin (NO_2, NH_2, NH_2, 1.3.4) in saurer Lösung und von Nitrobenzaldehyd mit *o*-Phenylendiamin. Bei diesen Reactionen bilden sich neben den Benzaldehydinen die nicht benzylirten Verbindungen, wie z. B. α-Nitrophenylbenzimidazol. Aber auch — von den Benzaldehydinen wenigstens — liefern, wie weiter unten bewiesen ist, die beiden ersten Condensationen Isomere; das erläutern nachstehende Gleichungen:





also α-Phenyl-*N*-Benzyl-*m*- oder -*p*-Nitrobenzimidazol. Es wurde nach einigen vergeblichen Versuchen darauf verzichtet, festzustellen, welche Constitution den Condensationsproducten zukommt, desgleichen, ob dieselben den nicht benzylirten Substanzen entsprechen. Möchte doch der Umstand, ob die Azogruppe in *m*- oder *p*-Stellung sich befindet, weniger Einfluss auf die Natur des Farbstoffes haben, als ihre Placirung im Benzimidazolringe einerseits, im Phenyl- oder Benzyl-Ringe andererseits.

Die Ausführung der Färbeversuche ist am Schlusse der Abhandlung beschrieben.

Ueber die Materialdarstellung sei Folgendes vorausgeschickt. Die Rudnew'sche[1]) Methode zur Gewinnung von α-Dinitracetanilid

[1]) Zeitschr. f. Chem 4, 202.

(10 Th. Acetanilid eingetragen in ein Gemenge von 40 Th. schwach rauchender Schwefelsäure und 50 Th. Salpetersäure von 1.52 spec. Gew.), die demselben nur 35 g eines grünlichen Productes aus 50 g Acetanilid lieferte, wurde dahin abgeändert, dass für sehr gute Kühlung (mit Eis und Kochsalz) Sorge getragen und die rauchende Schwefelsäure durch Monohydrat ersetzt wurde. Die Ausbeute wird hierdurch auf 63 g umkrystallisirtes Product gesteigert; die Masse ist hellgelb. Zur Umkrystallisation dient statt Wasser Alkohol, der etwa ein Sechstel in der Hitze löst. Bei der nun folgenden Verseifung zu α-Dinitranilin mit wenig mehr, als der theoretischen Menge Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung tritt deutlich der Geruch nach Essigester auf. Zur Umkrystallisation des α-Dinitranilins dient Essigester statt, wie vorgeschrieben, Alkohol, von welchem man 30—40 Th. auf 1 Th. Dinitranilin benöthigen würde. Ausbeute 45 g aus 63 g Dinitracetanilid. Die Reduction nach Heim[1]) mit alkoholischem Schwefelammonium erfordert übermässige Mengen Alkohol und Ammoniak. Daher wurden 100 g äusserst fein gepulvertes Dinitranilin (dieses wurde mit einem Theile des Alkohols angerieben) in 300 g Ammoniak von 0.91 spec. Gewicht und 700 g heissen Alkohols suspendirt und unter häufigem Umschütteln Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis solcher vorwaltete und völlige Lösung eingetreten war. Das Nitro-*o*-phenylendiamin scheidet sich beim Erkalten fast gänzlich ab; ein Aufarbeiten der Mutterlauge lohnt nicht. Ausbeute 55—60 pCt. vom angewandten Dinitranilin. Zur Darstellung des Chlorhydrates wurde die Base in der zehnfachen Menge heisser, 10-proc. Salzsäure gelöst, filtrirt und scharf gekühlt.

Nitrophenylendiamin und Benzaldehyd.

30 g Nitro-*o*-phenylendiaminchlorhydrat, gelöst in 300 g Alkohol, werden mit der gleichen Menge Benzaldehyd, die mit 100 g Alkohol verdünnt ist, vermischt; das Ganze wird 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, unter öfterem Umschütteln, um das Zusammenballen zu einem Klumpen zu verhindern.

Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, die Masse mit 200 ccm 5-procentiger Kalilauge gekocht, das Ungelöste noch heiss abgesaugt, mit verdünnter Kalilauge und darauf mit Wasser gewaschen (15 g); in das noch warme Filtrat wurde bis zur Sättigung Kohlensäure eingeleitet, der Niederschlag abgesaugt und gewaschen (20 g).

Der in Kalilauge unlösliche Körper bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 187—188° (uncorr. wie auch die folgenden Angaben); dieselben sind

[1]) Diese Berichte 21, 2305.

ziemlich leicht löslich in den meisten, heissen, organischen Solventien, schwer in den kalten, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Nach der Analyse liegt ein Nitrobenzaldehydin (*N*-Benzyl-*α*-phenylnitrobenzimidazol) vor.

0.2235 g Sbst.: 0.5944 g CO_2, 0.0939 g H_2O.
0.2767 g Sbst.: 31.4 ccm N (19°, 764 mm).

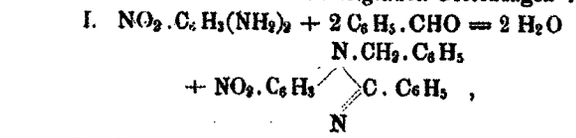
$C_{20}H_{15}N_3O_2$. Ber. C 72.95, H 4.50, N 12.77.
Gef. » 73.12, » 4.67, » 13.15.

Der in Kalilauge lösliche Körper wird einmal aus Methylalkohol, dann aus Essigester umkrystallisirt: hellgelbe, fast weisse, zu Büscheln vereinigte, lanzettenförmige Nadeln vom Schmp. 203°, die sich ziemlich leicht in heissen Alkoholen, Eisessig und Essigester, mässig in diesen kalten Solventien, nicht in Wasser und Ligroïn lösen. Die Analyse stimmt auf ein Benzenylnitrophenylenamidin (*α*-Phenylnitrobenzimidazol).

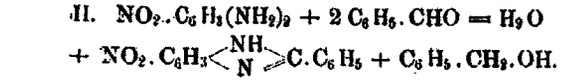
0. 205 g Sbst.: 0.490 g CO_2, 0.069 g H_2O.
0.2518 g Sbst.: 40.1 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{13}H_9N_3O_2$. Ber. C 65.28, H 3.76, N 17.57.
Gef. » 65.18, » 3.78, » 18.21.

Die Condensation ist also nach folgenden Gleichungen verlaufen:

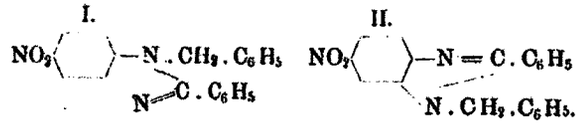


$$\text{I.}\quad NO_2.C_6H_3(NH_2)_2 + 2\,C_6H_5.CHO = 2\,H_2O + NO_2.C_6H_3\langle{}^{N.CH_2.C_6H_5}_{N}\rangle C.C_6H_5\ ,$$



$$\text{II.}\quad NO_2.C_6H_3(NH_2)_2 + 2\,C_6H_5.CHO = H_2O + NO_2.C_6H_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.C_6H_5 + C_6H_5.CH_2.OH.$$

Auf die Frage, welche der beiden nachstehenden Formeln dem eben beschriebenen Nitrobenzaldehydin zukommt, wird weiter unten eingegangen:



I. II.

Dass aber beide Formen entstehen, lässt sich schliessen aus dem ungünstigen (variirenden) Verhältnisse zwischen Rohproduct und reinem Körper, sowie aus der Krystallisationsfähigkeit der in der benzolischen Mutterlauge verbliebenen Substanz, die den gleichen Schmelzpunkt (160°) zeigte, wie das aus Aceton, Alkohol, Eisessig oder Essigester umkrystallisirte Rohproduct. Nicht mit Sicherheit behaupten lässt sich das Auftreten von Isomeren des Benzenylnitrophenylenamidins; durch Krystallisation aus den verschiedensten Lösungsmitteln erhob sich der Schmelzpunkt desselben nicht über 203°.

Amidobenzaldehydin (*N*-Benzyl-*α*-phenylamidobenzimidazol).

Ein Amidobenzaldehydin vom Schmp. 121° hat bereits Hinsberg[1]) aus *α*-Triamidobenzolchlorhydrat und Benzaldehyd erhalten; welche Constitution demselben zukommt, ja ob nicht gar ein Gemenge von Isomeren vorliegt, darauf geht Hinsberg nicht ein.

10 g reines Nitrobenzaldehydin wurden mit 23.7 g Zinnchlorür und 36.4 g Salzsäure von 25 pCt. in gelinder Wärme reducirt, durch Zinn das Zinnchlorid in Zinnchlorür übergeführt und nach dem Fällen des Zinns die Flüssigkeit im Schwefelwasserstoffstrome eingedampft. Die gleiche Vorsichtsmaassregel wurde beim Einengen der Lösungen der anderen Amine befolgt. Die Reduction scheint von geringer Zersetzung begleitet zu sein, was aus dem Auftreten des Geruches nach Benzylchlorid sich schliessen lässt. Die Base wird mit Soda gefällt, abgesaugt, gewaschen und aus Essigester umkrystallisirt; sie bildet fast weisse Prismen vom Schmelzpunkt 192° (Hinsberg 121°), die leicht löslich sind in Aceton, Alkohol, Chloroform, heissem Benzol und Essigester, schwer in kaltem Essigester, Aether, Wasser und Ligroïn. Ausbeute 3 g.

0.1691 g Sbst.: 0.496 g CO_2, 0.095 g H_2O.
0.1099 g Sbst.: 13.7 ccm N (23°, 769 mm).

$C_{20}H_{17}N_3$. Ber. C 80.27, H 5.68, N 14.05.
Gef. » 80.28, » 6.00, » 14.17.

Das Amidobenzaldehydinbromhydrat krystallisirt aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in Nadeln, die bei 102° in ihrem Krystallwasser schmelzen und bei wenig höherer Temperatur sich zersetzen; aus Alkohol, in welchem es ebenso wie in reinem Wasser leicht löslich ist, mit Aether gefällt, zersetzt sich das Salz über 200°.

Auf eine Krystallwasserbestimmung wurde verzichtet; nach der Bromwasserstoffbestimmung enthält das Salz fünf Moleküle Krystallwasser.

0.179 g im Exsiccator getrocknetes Salz gaben 0.121 g AgBr.

$C_{20}H_{17}N_3$, 2 HBr + 5 aq. Ber. Br 29.04. Gef. 28.77.

$C_{20}H_{17}N_3$, 2 HBr + 6 aq. Ber. Br 28.12.

Amidobenzaldehydinpikrat, aus den Componenten in alkoholischer Lösung erhalten und aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 231°.

0.123 g Sbst.: 0.2667 g CO_2, 0.0457 g H_2O.
0.1069 g Sbst.: 14.6 ccm, N (14°, 767 mm).

$C_{20}H_{17}N_3$, $C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 59.09, H 3.79, N 15.91.
Gef. » 58.70, » 4.10, » 16.21.

[1]) Diese Berichte 29, 1502.

Acetylamidobenzaldehydin

entsteht beim zehnstündigen Kochen von 1 g Amidobenzaldehydin mit 10 ccm Eisessig; nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Product mit Soda gefällt und aus Wasser umkrystallisirt: Schmp. 214°; es ist unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Ligroïn, mässig löslich in Eisessig und heissem Wasser.

0.1219 g Sbst.: 14 ccm N (25°, 764 mm).

$C_{22}H_{19}N_3O$. Ber. N 12.61. Gef. 12.88.

Farbstoffe aus Amidobenzaldehydin.

1.5 g Amidobenzaldehydin wurden in 2.5 g Salzsäure von 25 pCt. und 15 ccm Wasser gelöst, mit 9 ccm Natriumnitritlösung (10 g reines Natriumnitrit zu 1/4 L gelöst) versetzt und die Diazolösung auf 30 ccm aufgefüllt. 10 ccm der Flüssigkeit wurden zu 0.2 g Phenol und 0.2 g Kalihydrat in wenig Wasser gegeben; der Farbstoff wurde mit Eisessig gefällt, gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Das Benzaldehydinazophenol bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 273°.

0.1438 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 773 mm).

$C_{26}H_{20}N_4O$. Ber. N 13.86. Gef. 14.10.

10 ccm der Diazolösung wurden zu 0.3 g *m*-Phenylendiaminchlorhydrat in 5 ccm Wasser und 10 ccm zu 4.9 ccm einer alkoholischen α-Naphtollösung 1 : 20 gegeben. Beide Farbstoffe wurden mit je 2 g Natriumacetat gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol und Aether gedeckt [1]).

Benzenylamidophenylenamidin (α-Phenylamidobenzimidazol).

Das Benzenylnitrophenylenamidin (10 g) wurde in der oben beschriebenen Weise mit Zinnchlorür (17 g) und Salzsäure von 25 pCt. (26 g) reducirt, das Chlorhydrat des Amidokörpers, welches sich beim Eindampfen des vom Zinn befreiten Filtrates ausschied, aus Salzsäure von 25 pCt. umkrystallisirt, mit Alkohol gedeckt, die mit Soda abgeschiedene Base aus Anilin umkrystallisirt und das Anilin mit Benzol fortgewaschen. Blättchen, die bei 280° noch nicht schmelzen, sich ziemlich leicht in Aceton, Aether, Alkoholen, Essigester, heissem Chloroform und Anilin, schwer in den letzteren kalten Solventien und Benzol, nicht in Wasser lösen. Ausbeute 6 g.

0.181 g Sbst.: 0.495 g CO_2, 0.09 g H_2O.

0.206 g Sbst.: 37 ccm N (27°, 744 mm).

$C_{13}H_{11}N_3$. Ber. C 74.64, H 5.67, N 20.09.
Gef. » 74.58, » 5.52, » 20.18.

[1]) Sämmtliche Farbstoffe wurden nach der Fällung mit der Flüssigkeit einen Tag stehen gelassen und dann auf 70° erwärmt.

Der Körper ist wohl identisch mit der inzwischen durch Reduction des Benzoyl-α-dinitranilins von F. Muttelet[1]) erhaltenen Substanz (Schmp. 286—288°), welcher folgende Formel zukommt:

Das Benzenylamidophenylenamidinbromhydrat krystallisirt aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in Prismen, die bei 280° noch nicht schmelzen.

0.2122 g Sbst.: 0.2131 g AgBr.

$C_{13}H_{11}N_3$, 2 HBr. Ber. HBr. 43.66. Gef. 43.26.

Das Pikrat, aus den Componenten in alkoholischer Lösung erhalten und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, bildet ein hellgelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 220°.

0.1795 g Sbst.: 0.2946 g CO_2, 0.0404 g H_2O.

$C_{13}H_{11}N_3$, $2C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 44.98, H 2.55.
Gef. » 44.76, » 2.50.

Benzenylacetylamidophenylenamidin wird erhalten durch zehnstündiges Kochen von 1 g Base mit 10 ccm Eisessig, Fällen mit Soda und Umkrystallisiren aus viel Wasser. Schmp. 241°. Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Alkoholen, Eisessig und Essigester, mässig in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser, Aether und Benzol.

0.1015 g Sbst.: 0.2654 g CO_2 und 0.0489 g H_2O.
0.1143 g Sbst.: 16.8 ccm N (22°, 768 mm).

$C_{15}H_{15}N_3O$. Ber. C 71.71, H 5.18, N 16.73.
Gef. » 71.33, » 5.35, » 16.81.

Farbstoffe aus Benzenylamidophenylenamidin.

1.5 g Benzenylamidophenylenamidinchlorhydrat wurden in 1 g Salzsäure von 25 pCt. und 15 ccm Wasser gelöst, mit 9.6 ccm 4-proc. Natriumnitritlösung versetzt und, nach dem Auffüllen auf 30 ccm, 10 ccm der Diazolösung zu 0.35 g Dimethylanilin in 5 ccm Alkohol gegeben.

Das Phenylbenzimidazolazodimethylanilin wurde mit 1.5 g Natriumacetat abgeschieden und nach dem Waschen aus Amylalkohol umkrystallisirt: Gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 268°.

0.1414 g Sbst.: 25.1 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{21}H_{19}N_5$. Ber. N 20.53. Gef. 20.61.

10 ccm der Diazolösung wurden zu 6.9 ccm der alkoholischen α-Naphtollösung und 10 ccm zu 0.4 g *m*-Phenylendiaminchlorhydrat

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 519.

in 5 ccm Wasser gegeben; die Farbstoffe wurden mit je 1.5 g Natriumacetat gefällt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Aether gedeckt.

o-Phenylendiaminchlorhydrat und *m*-Nitrobenzaldehyd.

18 g *o*-Phenylendiaminchlorhydrat werden in 36 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst, dazu 300 ccm Alkohol von 40° und endlich eine gleichfalls lauwarme, alkoholische Lösung von *m*-Nitrobenzaldehyd (30 g in 180 ccm) gegeben. Nach 24 Stunden wird das ausgeschiedene Salz abgesaugt, mit warmem Aether extrahirt, mit Soda angerieben, gewaschen und die Base zunächst aus Anilin, dann aus Methylalkohol umkrystallisirt. Aus der methylalkoholischen Lösung scheiden sich anfangs feine Nadeln ab, die bei genügender Concentration breiartig die ganze Flüssigkeit erfüllen; bald treten an ihre Stelle dickere Prismen: Schmp. 204—205°. Der Körper ist leicht löslich in heissen Alkoholen und Anilin, mässig in den kalten Solventien und heissem Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien, im Gegensatze zu seinem oben beschriebenen Isomeren; nach der Analyse nämlich liegt Nitrobenzenylphenylenamidin (*m*-Nitro-*α*-phenylbenzimidazol) vor. Ausbeute 6 g.

0.2213 g Sbst.: 0.5286 g CO_2, 0.078 g H_2O.
0.1636 g Sbst.: 24 ccm N (13°, 770 mm).

$C_{13}H_9N_3O_2$. Ber. C 65.28, H 3.76, N 17.57.
Gef. » 65.15, » 3.92, » 17.57.

2 Mol. der Substanz krystallisiren mit 1 Mol. Methylalkohol.

0.2353 g Sbst.: 0.0157 g Methylalkohol.

$2C_{13}H_9N_3O_2 + CH_4O$. Ber. CH_4O 6.3. Gef. 6.67.

Aus der vom Nitrobenzenylphenylenamidinchlorhydrat abfiltrirten Lösung wurde mit Soda eine zweite Base gefällt, welche abgesaugt, mit heissem Aether extrahirt und aus Eisessig (Agitiren beim Abkühlen!), dann aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Schmp. 170—171°. Ein nicht unwesentlicher Theil geht beim Extrahiren in den Aether ein und wird durch Eindampfen dieser Lösung, Anreiben des Rückstandes mit wenig kaltem Aether und Absaugen gewonnen. Er wird wie die Hauptmenge gereinigt. Gesammtausbeute 20 g. Der Körper ist leicht löslich in heissem Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester und in verdünnter Salzsäure, mässig in heissem Aether, unlöslich in Wasser. Aus Eisessig und Essigester wird er in Prismen, aus Alkohol und Benzol in zum Theil abgestumpften, vierseitigen Doppelpyramiden erhalten. Nach der Analyse kommt ihm die Formel $C_{20}H_{14}N_4O_4$ zu.

0.2076 g Sbst.: 0.4878 g CO_2, 0.0766 g H_2O.
0.2016 g Sbst.: 26 ccm N (15°, 762 mm).

$C_{20}H_{14}N_4O_4$. Ber. C 64.17, H 3.74, N 14.98.
Gef. » 64.08, » 4.10, » 15.11.

Nach Hinsberg[1]) giebt o-Phenylendiamin mit *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd zunächst Benzylidenverbindungen, die unter dem Einfluss der Wärme oder von Säuren in Nitrobenzenylphenylenamidin und Dinitrobenzaldehydin übergehen. Er fährt fort: »*m*-Nitrobenzaldehyd reagirt mit *o*-Diaminen in neutraler Lösung ganz analog der isomeren *p*-Verbindung, nur sind die entstehenden Benzylidenverbindungen anscheinend leichter umlagerbar wie in der *p*-Reihe.« Eine Fortsetzung dieser Versuche hat Hinsberg auch in einer später erschienenen Arbeit[2]) nicht gebracht. Da nun beim Kochen mit Salzsäure die zuletzt beschriebene Base Zersetzung erleidet — weshalb die ersten, in der Hitze angestellten Condensationsversuche resultatlos verliefen —, so war unter Berücksichtigung der Mittheilungen Hinsberg's nicht ausgeschlossen, dass statt des gewünschten Dinitrobenzaldehydins die Benzylidenverbindung vorlag. Eine solche hätte nach W. v. Miller[3]) mit Natriumbisulfit sich verbinden oder durch starke Salzsäure umgelagert werden müssen. Keines von Beiden trat ein; für die Einwirkung der Salzsäure wurde ½ g Base in 10 ccm Aceton gelöst und mit 3.5 ccm Salzsäure von 25 pCt. 24 Stunden im offenen Schälchen stehen gelassen, nach welcher Zeit sämmtliches Aceton verdunstet war: In Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnissen, Krystallform konnte eine Aenderung nicht festgestellt werden. Der Körper ist also zu bezeichnen Dinitrobenzaldehydin oder *α*-Nitrophenyl-*N*-nitrobenzylbenzimidazol; der Reactionsverlauf entspricht den bei der ersten Condensation gegebenen Gleichungen.

Amidobenzenylphenylenamidin.

6 g Nitrobenzenylphenylenamidin werden in 50 ccm Alkohol und 20 ccm Ammoniak von 0.91 spec. Gew. suspendirt und das Gemisch nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff in einer Selterflasche 4 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln in siedendem Wasser erhitzt. Nach dem Erkalten wird nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und kurze Zeit auf 100° erhitzt. Dann wird mit Salzsäure angesäuert, vom Schwefel abfiltrirt, aus dem Filtrat mit Soda das Amidobenzenylphenylenamidin gefällt und aus Anilin umkrystallisirt: Prismen bezw. Nadeln, die bei 220° sich zu zersetzen beginnen und bei 250° völlig geschwärzt sind. In heissen Alkoholen und Anilin löst sich der Körper leicht, mässig in diesen kalten Solventien, schwer in Wasser, Aether und Ligroïn. Ausbeute 2.5 g.

0.1505 g Sbst.: 0.411 g CO_2, 0.0735 g H_2O.

0.1639 g Sbst.: 27 ccm N (16°, 778 mm).

$C_{13}H_{11}N_3$. Ber. C 74.64, H 5.26, N 20.10.
Gef. » 74.48, » 5.43, » 20.10.

---

[1]) Diese Berichte 24, 2190.
[2]) Diese Berichte 29, 1497.
[3]) Diese Berichte 29, 1729.

Acetylamidobenzenylphenylenamidin

wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von 1 g Base in 2 ccm Eisessig 2 ccm Essigsäureanhydrid giebt, nach zwölfstündigem Stehen mit Wasser verdünnt, mit Soda fällt und umkrystallisirt; der Körper zersetzt sich über 250°, ohne zu schmelzen.

0.1624 g Sbst.: 23.8 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{15}H_{13}N_3O$. Ber. N 16.73. Gef. N 16.95.

Für die Darstellung der Farbstoffe wurden nachstehende Verhältnisse innegehalten: 1.5 g Base, 3.3 g Salzsäure von 25 pCt., 10 ccm Wasser, 13 ccm Nitritlösung, Auffüllen auf 30 ccm, die Hälfte wird gegeben zu 0.7 g *m*-Phenylendiaminchlorhydrat in 5 ccm Wasser, der Farbstoff mit 2.5 g Natriumacetat abgeschieden, mit sehr wenig Wasser gewaschen, mit Alkohol und Aether gedeckt.

0.1721 g Sbst.: 37.6 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{19}H_{16}N_6$. Ber. N 25.61. Gef. N 25.31.

15 ccm Diazolösung, 10.5 ccm alkoholische Naphtollösung, 2 g Natriumacetat, Waschen mit Wasser.

Diamidobenzaldehydin

wird aus dem Dinitrobenzaldehydin in gleicher Weise und unter Innehalten derselben Gewichtsverhältnisse wie die vorstehende Base gewonnen. Zur Umkrystallisation aus Methylalkohol muss die Base mit demselben angerieben und die Lösung beim Abkühlen agitirt werden. Prismen vom Schmp. 194°, die sich leicht in Aceton, Chloroform, Eisessig, heissem Benzol, Essigester und Anilin, mässig in Aether und heissem Methylalkohol, nicht in Wasser und Ligroïn lösen.

0.105 g Sbst.: 0.2927 g CO_2, 0.0566 g H_2O.

0.1156 g Sbst.: 18.1 ccm N (17.6°, 761 mm).

$C_{20}H_{18}N_4$. Ber. C 76.43, H 5.73, N 17.84.
Gef. » 76.02, » 5.99, » 18.14.

Zur Darstellung von Diacetyldiamidobenzaldehydin wird 1 g Base in 2 ccm Eisessig gelöst, mit 2 ccm Essigsäureanhydrid versetzt; nach 12 Stunden wird aus etwas verdünnter Lösung mit Soda gefällt: Prismen aus Alkohol vom Schmp. 219°.

0.0968 g Sbst.: 11 ccm N (26°, 758 mm).

$C_{24}H_{22}N_4O_2$. Ber. N 14.07. Gef. N 14.19.

Zur Farbstoffdarstellung dienten 1 g Base, 1.3 g Salzsäure von 25 pCt., 10 ccm Wasser, 11.5 ccm Natriumnitritlösung; die Hälfte der Diazolösung wurde zu 9.2 ccm alkoholischer Naphtollösung gegeben, mit 1.5 g Natriumacetat der Farbstoff gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen; die andere Hälfte wurde mit 0.6 g *m*-Phenylendiaminchlorhydrat in 3 ccm Wasser vermischt; gefällt wurde mit 1.5 g Acetat, darauf mit Wasser gewaschen und aus Anilin umkrystallisirt.

Das Anilin wurde durch Anreiben mit Benzol entfernt. Der Farbstoff zersetzt sich beim Erhitzen über 240°, ohne zu schmelzen.

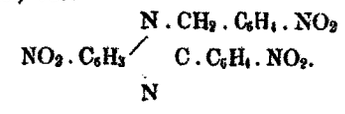
0.1462 g Sbst.: 31.8 ccm N (20°, 777 mm).

$C_{39}H_{28}N_{10}$. Ber. N 25.36. Gef. N 25.11.

Also sind beide Amidogruppen diazotirt worden, und es haben die Diazogruppen in je ein Molekül Phenylendiamin eingegriffen.

Nitro-*o*-phenylendiamin und *m*-Nitrobenzaldehyd.

75 g Nitro-*o*-phenylendiaminchlorhydrat, gelöst in 600 ccm Alkohol, wurden mit 100 g *m*-Nitrobenzaldehyd, gelöst in 400 ccm Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure 5 Stunden im Sieden erhalten; der Niederschlag wurde noch heiss abgesaugt, zur Entfernung überschüssigen Nitrobenzaldehyds und einiger Schmieren zunächst mit heissem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen. Die Masse wurde mit 5 proc. Kalilauge gekocht, heiss das Ungelöste abgesaugt, mit verdünnter Kalilauge, endlich mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen wiederholt aus Nitrobenzol umkrystallisirt; das Nitrobenzol wurde durch Anreiben mit Alkohol oder Benzol entfernt: Prismen vom Schmp. 236°, die sich leicht in heissem Anilin und Nitrobenzol, mässig in diesen kalten Solventien, heissem Amylalkohol, Benzol, Eisessig, im Uebrigen nicht oder schwer lösen. Nach der Analyse liegt Trinitrobenzaldehydin (*N*-Nitrobenzyl-*α*-nitrophenyl-nitrobenzimidazol) vor:

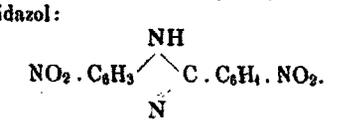


0.1920 g Sbst.: 0.4019 g CO_2, 0.054 g H_2O.

0.1625 g Sbst.: 23.8 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{20}H_{13}N_5O_6$. Ber. C 57.27, H 3.11, N 16.71.
Gef. » 57.09, » 3.13, » 17.01.

In die heisse alkalische Lösung wurde Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt. Kleine, hellgelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln bezw. Prismen vom Schmp. 283°, die sich ziemlich leicht in heissem Nitrobenzol, Aceton, Essigester und Eisessig, nicht oder schwer in den beiden letzteren kalten Solventien, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroïn und Wasser lösen. Nach der Analyse ist der Körper Nitrobenzenylnitrophenylenamidin (*α*-Nitrophenylnitrobenzimidazol:



0.2185 g Sbst.: 0.442 g CO_2, 0.068 g H_2O.
0.202 g Sbst.: 33.8 ccm N (17°, 778 mm).

$C_{13}H_8N_4O_4$. Ber. C 54.93, H 2.82, N 19.72.
Gef. » 55.17, » 3.20, » 19.90.

Das Kaliumsalz scheidet sich aus heisser, concentrirter, wässriger Lösung in dunkelgelben Krystallen ab, die in kaltem Wasser mässig löslich sind und mit diesem, sofern man nicht etwas Alkali zusetzt, dissociiren. Dieselben zersetzen sich über 220°, ohne zu schmelzen.

0.311 g Sbst.: 0.3358g K_2SO_4.

$C_{13}H_7KN_4O_4$. Ber. K 12.11. Gef. 12.05.

Die Condensation ist den beiden vorherbeschriebenen analog verlaufen. Auch hier, wie bei der ersten Condensation, ist auf das Auftreten von Isomeren zu rechnen, und wieder scheinen nur vom Aldehydin aus den gleichen Gründen wie oben zwei verschiedene Formen zu entstehen. Die Ausbeute betrug an Trinitrobenzaldehydin Rohproduct 40 g, reines Material 25 g, an Nitrobenzenylnitrophenylenamidin 46 bezw. 30 g.

Triamidobenzaldehydin.

Die Reduction des Trinitrobenzaldehydins mit Zinnchlorür und Salzsäure lieferte einen vermuthlich chlorhaltigen Körper; denn während die Formel $C_{20}H_{19}N_5 + 3\,HCl$ 25.06 pCt. Salzsäure und $C_{20}H_{19}N_5 + 4\,HCl$ 30.74 pCt. Salzsäure erfordert, wurden 28.17 pCt. Salzsäure gefunden. Das Eintreten eines Chloratoms in einen der Benzolringe, wie solches des Oefteren bei derartigen Reductionen beobachtet ist, würde die Vergrösserung des Molekulargewichtes und damit das Herabdrücken des Salzsäuregehaltes erklären. Da das Chloratom vornehmlich in *p*-Stellung zur Amidogruppe eintritt, diese aber nur in der *N*-Nitrobenzyl- und *α*-Nitrophenyl-Gruppe verfügbar ist, galt es, die Reduction in einer derartige Nebenreactionen ausschliessenden Weise durchzuführen, also mit alkoholischem Schwefelammonium, für welches sich schon einmal diese Nitrogruppen empfänglich gezeigt hatten.

6 g Trinitrobenzaldehydin wurden mit 40 ccm Alkohol und 20 ccm Ammoniak von 0.91 spec. Gewicht angerieben und nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff in einer Selterflasche eine Stunde im siedenden Wasser erhitzt. Da der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden war, wurde von Neuem solcher eingeleitet und das Erhitzen unter zeitweiligem Umschütteln fortgesetzt. Der Alkohol wurde abdestillirt, der Rückstand mit Zinnchlorür (10 g) und Salzsäure von 25 pCt., dann mit Zinn behandelt und die vom Zinn befreite Flüssigkeit im Schwefelwasserstoffstrome bis zur Krystallhaut eingedampft.

Durch Alkohol wurde die Abscheidung des Chlorhydrates vervollständigt, dieses abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Salzsäure von 25 pCt. umkrystallisirt. Feine Nadeln, die sich über 250° zersetzen. Ausbeute 4 g.

0.3173 g Sbst.: 0.3768 g AgCl.

0.2650 g Sbst.: 0.3132 g AgCl.

$C_{20}H_{19}N_5 . 4HCl$. Ber. Cl 28.89. Gef. Cl 29.30, 29.37.

Auch aus diesem Chlorhydrat liess sich keine krystallisirbare Base gewinnen, dagegen fällte Natriumacetat ein Monoacetat, das aus Alkohol in glänzenden, zu Warzen vereinigten Nadeln krystallisirt, die sich über 260° zersetzen, ohne zu schmelzen; in Benzol, Ligroïn und Wasser sind dieselben unlöslich, schwer in kalten, leicht löslich in heissen Alkoholen und in nicht zu verdünnter Essigsäure.

0.1208 g Sbst.: 0.299 g CO_2, 0.0686 g H_2O.

0.1365 g Sbst: 22 ccm N (23°, 755 mm.)

$C_{20}H_{19}N_5, CH_3 . COOH$. Ber. C 67.87, H 5.91, N 17.99.
Gef. » 67.71, » 6.31, » 18.09.

Wird 1 g dieses Monoacetates in 2 ccm Eisessig gelöst und mit 2 ccm Essigsäureanhydrid einen Tag stehen gelassen, so fällt Soda das Triacetyltriamidobenzaldehydin, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 178—179° krystallisirt.

0.1552 g Sbst.: 20.9 ccm N (20°, 766 mm.)

$C_{26}H_{25}N_5O_3$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.52.

Bei der Darstellung des Naphtolfarbstoffes wurden folgende Verhältnisse innegehalten: 1 g Triamidobenzaldehydinchlorhydrat, 1.2 g Salzsäure von 25 pCt., 10 ccm Wasser, 11 ccm Natriumnitritlösung; nach dem Auffüllen auf 30 ccm wurde die Hälfte zu 9.2 ccm der alkoholischen Naphtollösung gegeben, der Farbstoff mit 1.5 g Natriumacetat gefällt und mit Wasser gewaschen; umkrystallisiren liess sich derselbe nicht.

0.1884 g Sbst.: 22 ccm N (12°, 771 mm.)

$C_{50}H_{34}N_8O_3$. Ber. N 14.10. Gef. N 14.08.

Demnach waren alle drei Amidogruppen diazotirt und die Diazogruppen mit drei Molekülen Naphtol in Reaction getreten. Der mit Phenylendiamin erhaltene Farbstoff war in Säuren unlöslich und eignete sich somit nicht zu vergleichenden Färbeversuchen.

Reduction des Nitrobenzenylnitrophenylenamidins.

Auch die Reduction des Nitrobenzenylnitrophenylenamidins mit Zinnchlorür und Salzsäure führte nicht zum gewünschten Diamidobenzimidazol. Im Stickstoff- wie Kohlenstoff-Gehalt wurden zu niedrige und besonders bei den verschiedenen Präparaten wechselnde Werthe gefunden, welcher Umstand zum Theil auf einem — freilich nur mässigen — Chlorgehalt beruhte. Ein besseres Resultat wurde durch

Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium erzielt, dem wir immerhin eine einheitliche Substanz verdankten.

12.5 g Nitrobenzenylnitrophenylenamidin wurden mit 125 ccm Alkohol angerieben und nach Zugabe von 25 ccm Ammoniak von 0.91 spec. Gewicht wurde unter Umschütteln Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Körper ging mit dunkelbrauner Farbe in Lösung, dann schieden sich hellgrüngelbe Krystalle ab, die sich auch wieder gelöst hatten, als nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff die Masse in einer Selterflasche 1½ Stunden in siedendem Wasser unter öfterem Umschütteln erhitzt worden war. Hierauf wurde in einem Kolben (Luftabschluss ist durchaus nöthig) zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Zinnchlorür (29 g) und 25-proc. Salzsäure (85 ccm), dann mit Zinn (16 g) behandelt und die vom Zinn befreite Flüssigkeit im Schwefelwasserstoffstrome bis zur Krystallhaut eingedampft. Das Chlorhydrat scheidet sich beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln ab, die sich aus 25-proc. Salzsäure umkrystallisiren lassen, mit Wasser aber unter Gelbfärbung dissociiren. Aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrates wird die Base durch vorsichtigen Zusatz von Soda als hellgelbes, körniges Pulver gefällt, das mit Wasser gewaschen, aus solchem und einmal aus Anilin umkrystallisirt wird: Gelbe Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, die bei 270° noch nicht schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Essigester, heissem Wasser, Aceton, Anilin, schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Ligroïn. Er löst sich leicht in verdünnter Lauge, sogar in Ammoniak und Soda und wird durch Essigsäure wieder gefällt. Ein Ueberschuss von Soda ist daher bei seiner Abscheidung sorgfältig zu vermeiden; die Base verschmiert sonst leicht bei Luftzutritt, ist auch schwer von einem Alkaligehalte wieder zu befreien. Spielend löst sich der Körper, wenn fein zerrieben, in Eisessig; nach kurzer Zeit tritt wieder Ausscheidung — wahrscheinlich eines Acetates — ein.

Die Löslichkeit der Base in Soda, ihre gelbe Farbe deuten auf einen anormalen Verlauf der Reduction hin; dass nicht das gewünschte Amidophenylamidobenzimidazol vorlag, bestätigte die Analyse:

1.1848 g im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrockneter Substanz verloren bei 100° 0.0463 g, durch weiteres Erhitzen auf 120—130° 0.0335 g, in Summa 0.0798 g = 6.74 pCt (für $C_{13}H_{14}N_4O_2 + H_2O$ ber.: H_2O 6.52 pCt.). Bei 140—145° änderte sich das Gewicht nicht, dagegen trat von 160° an neuer Gewichtsverlust, dieses Mal aber unter deutlicher Zersetzung und Graufärbung der Substanz ein. Zur Elementaranalyse diente bei 120—130° getrocknete Substanz.

0.2217 g Sbst.: 0.5018 g CO_2, 0.1092 g H_2O.
0.2196 g Sbst.: 42.8 ccm N (20.5°, 752.7 mm).

$C_{13}H_{14}N_4O_2 = C_{13}H_{12}N_4O + H_2O$.

Ber.	C 60.46,	H 5.43,	N 21.71.
Gef.	» 61.73,	» 5.47,	» 22.01.

Da die Hygroskopicität der Substanz ein neues Trocknen vor der an zweiter Stelle ausgeführten Analyse, der Kohlenwasserstoffbestimmung, bedingte, ist in Anbetracht ihrer Zersetzlichkeit beim Erhitzen auf eine genauere Uebereinstimmung der Zahlen kaum zu rechnen. Doch bestätigen Analysen des Chlorhydrates und Acetylderivates diesen Befund.

0.2252 g Chlorhydrat: 0.2622 g AgCl.

$C_{13}H_{14}N_4O_2$, 3HCl. Ber. Cl 28.98 Gef. Cl 28.77.

Zur Darstellung des Acetylderivates wurden 0.77 g Base unter Anreiben in 8 ccm Eisessig gelöst und mit 2 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach einem Tage hatte sich ein körnig-krystallinisches Pulver ausgeschieden, das sich leicht in Essigsäure (auch in verdünnter) löste. Aus wässriger Lösung schlägt Ammoniak gallertartige Flocken nieder, die dem Thonerdehydrat täuschend ähnlich sahen; dieselben wurden abgesaugt, gewaschen, abgepresst, noch feucht in Methylalkohol gelöst und aus der eingeengten Lösung fractionirt mit Aether gefällt unter Verwerfung der zuerst ausfallenden Schmieren. Der Körper war aus keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel umzukrystallisiren; er ist leicht löslich in Alkoholen, schwer in Aceton, unlöslich in Wasser und Aether, löst sich nicht in Ammoniak oder Soda und erst in einer reichlichen Menge Alkali. Er bildet ein krystallinisches Pulver, das bei 150° zu einer zähen Masse zu schmelzen beginnt. Nach der Analyse war nur eine Acetylgruppe eingetreten.

0.2123 g exsiccatortrockne Substanz verloren bei 120—130° 0.0246 g.

0.1872 g bei 120—130° getrocknete Sbst.: 30.5 ccm N (26°, 760.2 mm).

$C_{13}H_{11}N_4O(C_2H_3O) + 2H_2O$. Ber. H_2O 11.53. Gef. H_2O 11.59.

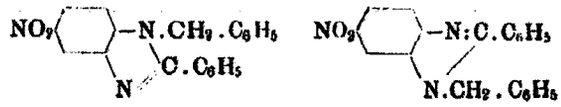
$C_{15}H_{14}N_4O_2$. Ber. N 19.86 Gef. N 19.69.

Nach vorstehenden Analysen kommt dem Körper die Formel $C_{13}H_{12}N_4O$ eines Diamidophenylbenzimidazols zu, vermehrt um ein Atom Sauerstoff; hinzu treten noch zwei Moleküle Krystallwasser, deren eines in Base und Chlorhydrat besonders fest gebunden ist und nicht ohne Zersetzung der Substanz abgegeben wird, während das Acetylderivat beide Moleküle Krystallwasser bereits bei 120—130° verliert. Auf eine Aufklärung der Stellung des Sauerstoffatoms wie der eigenthümlichen Thatsache, dass nur eine Acetylgruppe eingeführt wird, mussten wir, weil solches zu weit geführt hätte und nicht im Rahmen der Arbeit lag, verzichten. Zu bezeichnen wäre die Substanz demnach vorläufig als Oxydiamidophenylbenzimidazol.

Versuche zur Aufklärung der Constitution der Körper der ersten und dritten Condensation.

Es ist oben ausgeführt worden, dass aus der Condensation selber nicht hervorgeht, welche der beiden nachstehenden Formeln dem

Nitrobenzaldehydin bzw. Trinitrobenzaldehydin zukommt und ob den beiden charakterisirten Benzaldehydinen die beschriebenen, nicht benzylirten Körper entsprechen:



Zur Beantwortung dieser Frage sollte aus dem α-Dinitrodibenzylanilin (nöthigenfalls aus dem *p*-Nitrodibenzylanilin Matzudaira's[1]) zu gewinnen) eine Benzylgruppe mittels Chromsäure und Eisessig nach van Romburgh[2]) abgespalten, die in *o*-Stellung befindliche Nitrogruppe reducirt und mit Benzylchlorid die Condensation zum Nitrobenzaldehydin durchgeführt werden.

α-Dinitrodibenzylanilin.

10 g Dibenzylanilin[1]) werden in 100 g Eisessig gelöst, nach dem Erwärmen auf 30° 8 ccm Salpetersäure von 1.52 spec. Gewicht allmählich eingetragen und die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig zweimal umkrystallisirt: Prismen vom Schmp. 106°, die sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in den kalten Solventien, Aether und Ligroïn, nicht in Wasser lösen. Ausbeute 8 g reines Product.

0.2346 g Sbst.: 0.5655 g CO_2, 0.103 g H_2O.
0.2146 g Sbst.: 23 ccm N (28°, 767 mm).
$C_{30}H_{17}N_3O_4$. Ber. C 66.11, H 4.68, N 11.57.
Gef. » 65.74, » 4.88, » 11.9.

Die Oxydation des Dinitrodibenzylanilins liefert, welche Mengen von Chromsäure, welche Verdünnung und Temperatur man auch anwenden mag, entweder unverändertes Dinitrodibenzylanilin oder α-Dinitranilin vom Schmp. 177°. Durch das Auftreten des letzteren ist zwar die Stellung der Nitrogruppen im Dinitrodibenzylanilin festgelegt, der eigentliche Zweck des Versuches aber wurde somit nicht erreicht.

Zur siedenden Lösung von 5 g Dinitrodibenzylanilin in 50 ccm Eisessig wurde 1 g Chromsäure (Theorie 0.94 g), gelöst in 5 ccm Eisessig, gegeben; nach dem Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Eisessig verblieb ein Körper vom Schmp. 107°, welcher der Analyse gemäss unverändertes Dinitrodibenzylanilin war.

---

[1]) Diese Berichte 20, 1611. [2]) Rec. trav. chim. 8, 248.

[1]) Das Dibenzylanilin verdanken wir der Firma Fr. Bayer & Co. in Elberfeld und sprechen derselben auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

0.2435 g Sbst.: 0.5923 g CO_2, 0.1076 g H_2O.
0.2297 g Sbst.: 24 ccm N (26°, 758 mm).
$C_{20}H_{17}N_3O_4$. Ber. C 66.11, H 4.68, N 11.57.
Gef. » 66.23, » 4.91 » 11.6.

In der Mutterlauge fand sich α-Dinitranilin vom Schmp. 177°.

Ausschliesslich letzteres wurde erhalten bei Verwendung von 3 g Dinitrodibenzylanilin und 5 g Chromsäure; umkrystallisirt wurde aus Essigester: Prismen vom Schmp. 177°.

$C_6H_5N_3O_4$. Ber. C 39.34, H 2.73, N 22.96.
Gef. » 39.04, » 3.01, » 23.20.

Ein weiterer Versuch wurde bei 30—40° angestellt; es resultirte nur α-Dinitrodibenzylanilin.

In Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher die Benzylgruppen sich abspalten liessen, war es vielleicht möglich, von den Aldehydinen zu den nicht benzylirten Körpern zu gelangen und wenigstens die Beziehungen derselben zu einander klar zu legen. Die Einwirkung von Chromsäure in siedendem Eisessig führte aber theils nur zu Schmieren, theils zu Chromaten, von denen indessen einzig das des Benzenylnitrophenylenamidins krystallisirt erhalten werden konnte.

0.2202 g Sbst.: 0.049 g Cr_2O_3.
$2\,C_{13}H_9N_3O_2$, $H_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 15.06. Gef. Cr 15.26.

Umgekehrt führte auch die Einwirkung von Benzylchlorid auf das Kaliumsalz des Benzenylnitrophenylenamidins nicht zu einer fassbaren Substanz. Für die hier zu beantwortende Frage nach der Substantivität der Farbstoffe möchte die Stellung der Azogruppe im Benzimidazolringe ohne Belang sein, sofern nur die *p*-Stellung zu derselben besetzt ist, was indessen jedenfalls zutrifft.

Färbeversuche.

Die Wahl des α-Naphtols als zweite Componente neben dem *m*-Phenylendiamin an Stelle des für Azofarbstoffe geeigneteren β-Naphtols war begründet durch die Erwartung, dass die grössere Verschiedenheit der Färbung der beiden Farbstoffreihen den Einfluss der Stellung der Azogruppe auf die Nüancirung stärker hervortreten lassen werde. Für die Versuchsanordnung beim Färben war maassgebend, dass es sich nicht um die Ausgiebigkeit der Farbstoffe, sondern um den Vergleich ihrer Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser handelte; eine Ausnutzung der Flotte wurde also auch nicht annähernd erstrebt.

Da die Farbstoffe fast ausschliesslich in Wasser unlöslich sind, also in saurer bezw. alkalischer Lösung gefärbt werden musste, stellten wir durch besondere Versuche fest, dass ein Gehalt an Säure oder Alkali die Intensität der Färbung nicht beeinflusst, wenigstens war eine derartige Wirkung nicht zu spüren, als der Gehalt der Flotte an lösendem Agens auf das 3—4-Fache der zu den Vergleichsver-

suchen dienenden Menge gesteigert war. Gefärbt wurde in 1 proc. Lösung, da in 2 proc. die Färbung nicht stärker, in 0.4 proc. wesentlich schwächer ausfiel. Für die einzelnen Versuche wurde je 0.05 g Farbstoff mit 20 Tropfen Salzsäure von 25 pCt. oder 16 Tropfen Lauge von 25 pCt. (es wurde stets derselbe Tropfapparat verwendet) angerieben, mit 5 ccm Wasser in ein weites Probirglas übergespült, die Lösung zum Sieden erhitzt und auf Reinheit geprüfte Verbandwatte, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllte, 1 Minute mit der Lösung gekocht; dann wurde mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr gefärbt wurde, eine Probe zurückgelegt, die Hauptmenge 1 Minute mit Wasser gewaschen und nach Abtrennen einer neuen Probe der Rest wieder 1 Minute mit 1 proc. Seifen-Lösung gekocht und mit Wasser gespült. Beurtheilt wurde der Grad der Verwandtschaft zur Pflanzenfaser nach der Stärke der Färbung und deren Abnahme beim wiederholten Kochen mit Seifen-Lösung. Die zu zweit verwendete Seifen-Lösung färbte sich, wenn überhaupt, nur äusserst schwach.

Das Ergebniss der Versuche ist in folgende drei Sätze zusammenzufassen:

1. Die Verwandtschaft der Farbstoffe zur Pflanzenfaser steigt mit der Zahl der Azogruppen derart, dass auf die mit Benzaldehydintrisazo-α-naphtol gefärbten Flocken Seifen-Lösung nicht mehr einwirkte.

2. Die im Benzimidazolring haftende Azo-Gruppe erweist sich — wie in der Einleitung vermuthungsweise ausgesprochen wurde — wirksamer, als die in der α-Phenyl- und N-Benzyl-Gruppe haftende. Dieses lehrt besonders ein Vergleich der isomeren Derivate des α-Phenylbenzimidazols.

3. Farbstoffe mit im Benzimidazolring haftender Azo-Gruppe geben mehr in's Braune bezw. Bläulichbraune gehende Nüancirungen, solche mit Azogruppen in den beiden anderen Phenylkernen mehr gelb- oder roth-braune Färbungen.

Dass im scheinbaren Gegensatze zur Beobachtung Muttelet's das Amidobenzaldehydin substantive Azofarbstoffe gab, mag sich dadurch erklären lassen, dass eine aliphatische, am Stickstoff haftende Gruppe nicht in gleicher Weise die Vereinigung mit der Pflanzenfaser erschwert wie Phenyl.

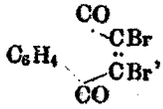
Berlin. Technologisches Laboratorium der techn. Hochschule.

182. C. Liebermann: Ueber die Reactionen der Malonestergruppe gegen halogenirte Chinone und Indone.

[III. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In der II. Mittheilung[1]) war gezeigt worden, dass unter den dort beschriebenen Bedingungen der Reaction — kurze Wirkung in der Kälte — in den bihalogenirten Chinonen und Indonen nur ein Halogenatom durch die Malonester- (etc.) Gruppe ausgetauscht wird, sodass man zu halogenhaltigen Verbindungen kommt. Das zweite Halogenatom ist zwar, trotzdem es, z. B. im 2.3-α-Dibromnaphtochinon,



C_6H_4 , anfänglich unter ganz denselben Verhältnissen wie das erstere steht, weit schwerer als dieses beweglich; es war aber doch vorauszusehen, dass es unter geeigneten Bedingungen gleichfalls würde ausgetauscht werden können. Dies konnte ich nun jetzt, gemeinsam mit einigen meiner Schüler, auf verschiedene Weise erreichen.

Der doppelte Eintritt der Malongruppe ist allerdings stark behindert — vermuthlich durch irgendwelche, dieser Gruppe eigenthümliche, räumliche Verhältnisse — denn es gelang bisher nur ein einziges Glied der Reihe, den Cyanessigester, zum doppelten Eintritt zu bewegen. Aber auch hier erhält man in der Kälte das halogenhaltige neben dem halogenfreien Product. Das Dichlorindon lieferte sogar bisher ausschliesslich den

Chlorindoncyanessigester[2]), C_6H_4 ,

oder C_6H_4 .

schöne weisse Nadeln, Schmp. 118°; mit alkoholischem und wässrigem Alkali schön rothe Lösung.

0.1870 g Sbst.: 0.4210 g CO_2, 0.0680 g H_2O.
0.1361 g Sbst.: 0.0980 g AgCl.
0.1839 g Sbst.: 8.3 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{14}H_{10}ClNO_3$.	Ber. C 60.98,	H 3.63,	Cl 12.88,	N 5.08.
	Gef. » 61.40,	» 4.04,	» 13.03,	» 5.15.

[1]) Diese Berichte 32, 260.

[2]) Gemeinschaftlich mit Hrn. F. Wiedermann.

Dagegen gaben Dibromindon, sowie 2.3-Dichlor-α-naphtochinon beide Arten von Verbindungen:

Bromindoncyanessigester[1]), C_6H_4 (CO)(CO)C(CBr)=C.CH(CN).$CO_2C_2H_5$,

oder C_6H_4 (CO)(CO)C(CBr)=C.CH(CN).$CO_2C_2H_5$.

Das beide Verbindungen enthaltende Rohproduct wird behufs Trennung beider in wenig Benzol gelöst. Ligroïn fällt aus dieser Lösung die bromfreie Verbindung aus. Die bromhaltige wird nach dem Verdunsten der Lösung aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet weisse Nadeln vom Schmp. 134—135°.

0.2181 g Sbst.: 0.4184 g CO_2, 0.0654 g H_2O.
0.1938 g Sbst.: 0.1124 g AgBr.
0.2052 g Sbst.: 7.5 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{14}H_{10}BrNO_3$. Ber. C 52.50, H 3.12, Br 25.00, N 4.38.
Gef. » 52.31, » 3.33, » 24.68, » 4.51.

Indonbicyanessigsäureäthylester[1]), C_6H_4 (CO)(CO)C(CN).C(CN).$CO_2C_2H_5$.

Gelbe Kryställchen, Schmp. 142—143°.

0.2024 g Sbst.: 0.4748 g CO_2, 0.0913 g H_2O.
0.2115 g Sbst.: 14.3 ccm N (14°, 754 mm).

$C_{19}H_{16}N_2O_6$. Ber. C 64.77, H 4.55, N 7.95.
Gef. » 63.98, » 5.01, » 7.91.

Ihre Lösung färbt Beizen nicht. Die alkalischen Lösungen dieser und der vorhergehenden Verbindung sind karminroth.

Chlor-α-naphtochinoncyanessigsäureäthylester[2]),

C_6H_4 (CO)(CO)C(Cl)=C.CH(CN).$CO_2C_2H_5$.

entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Natriumcyanessigester auf

[1]) Gemeinsam mit Hrn. Th. Lanser.
[2]) Gemeinsam mit Hrn. F. Michel.

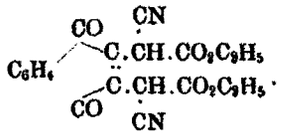
1 Mol. 2.3-Dichlor-α-naphtochinon (192°) neben der durch den Austausch beider Chloratome gebildeten Bicyanessigesterverbindung. Die Trennung wird wie bei den entsprechenden Derivaten aus Dibromindon bewerkstelligt.

Gelbliche Krystalle, Schmp. 118°. Mit alkoholischem Alkali blaue Lösung.

0.1947 g Sbst.: 0.4250 g CO_2, 0.0594 g H_2O.
0.1602 g Sbst.: 6.5 ccm N (17°, 775 mm).
0.2010 g Sbst.: 0.0960 g AgCl.

$C_{15}H_{10}ClNO_4$. Ber. C 59.30, H 3.29, Cl 11.68, N 4.61.
Gef. » 59.53, » 3.38, » 11.81, » 4.84.

α-Naphtochinonbicyanessigsäureäthylester[1]),



Röthliche Nadeln vom Schmp. 203—204°; blaue Alkalilösung.

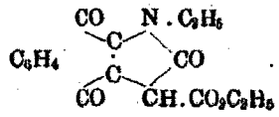
0.1737 g Sbst.: 0.4037 g CO_2, 0.0694 g H_2O.
0.1623 g Sbst.: 10 ccm N (19°, 767 mm).

$C_{20}H_{16}O_6N_2$. Ber. C 63.16, H 4.21, N 7.37.
Gef. » 63.38, » 4.44, » 7.37.

Viel leichter aber, als durch den zweimaligen Eintritt der Malonester-(etc.)Gruppe lässt sich das zweite Halogenatom, also das in den halogenirten Malonesterderivaten noch vorhandene Halogen, nachträglich durch einfachere austauschende Reste ersetzen. Dieses Verhalten stützt namentlich die oben bezüglich der räumlichen Ausdehnung der substituirenden Gruppen ausgesprochene Vermuthung. Aus dieser Reactionsreihe haben wir bisher namentlich die Einwirkung von Aminbasen, und zwar von Aethylamin als einem aliphatischen und *p*-Toluidin als einem aromatischen Beispiel studirt. Die Producte gewinnen dadurch interessante neue Beziehungen, dass die beiden ersetzbaren Halogenatome in dem 2.3-Dibrom- (bezw. Dichlor-)α-naphtochinon und dem Dibrom- (bezw. Dichlor-) indon benachbart stehen und daher geeignete Ersatzstücke auf einander unter Bildung neuer Ringschlüsse einwirken können.

[1]) Gemeinsam mit Hrn. F. Michel.

Analkolid[1]) des α-Naphtochinonäthylamidomalonsäureäthylesters oder Aethylnaphtindolinonchinoncarbonsäureester[2]).



Brom-α-naphtochinonmalonester (1 g) wird in etwa 4—5 g Alkohol suspendirt, ca. 1 g 33-procentige Aethylaminlösung zugefügt und 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen sich selbst überlassen. Hierauf filtrirt man die alkoholische Lösung vom Bodensatz ab und wäscht diesen mit wenig absolutem Alkohol. Den Rückstand auf dem Filter, welcher aus einem, nur in reinem Wasser löslichen blauen Natriumsalz und einem wasserunlöslichen rothen Körper besteht, wäscht man mit Wasser aus, wobei das bis dahin in Alkohol schwer lösliche Salz mit schön tiefblauer Farbe allmählich in Lösung geht, und fängt diese wässrige Lösung für sich auf. Schliesslich bleibt auf dem Filter, neben etwas unverändertem Bromnaphtochinonmalonester, eine wechselnde, meist sehr kleine Menge hübscher rother Krystalle zurück.

Das Hauptproduct der Reaction findet sich in der blauen wässrigen Lösung. Auf Zusatz von Essigsäure zu dieser fällt es als voluminöse, citronengelbe, käsige Masse aus. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man sie in gelben, seideglänzenden Nadeln, die bromfrei sind und bei 195° unter Zersetzung schmelzen.

0.1918 g Sbst.: 0.4588 g CO_2 0.0849 g H_2O.
0.1802 g Sbst.: 0.4310 g CO_2 0.0783 g H_2O.
0.1887 g Sbst.: 7.5 ccm N bei 20° und 755 mm.

$C_{17}H_{15}NO_5$. Ber. C 65.18, H 4.78 N 4.47.
Gef. » 65.24, 65.23, » 4.92, 4.83, » 4.51.

Diese Substanz löst sich, im Gegensatz zu den anderen Malonesterderivaten der Chinone, in kalten, verdünnten wässrigen Alkalien, Alkalicarbonat und Ammoniak mit blauer Farbe auf. Auffallenderweise färbt diese Verbindung auch Beizen, namentlich die Thonerdebeize, schön goldgelb.

Dieselbe Substanz wird auch erhalten, wenn man Chlornaphtochinonmalonester statt der Bromverbindung als Ausgangsproduct benutzt.

---

[1]) Die Namenbildung wird hier recht schwierig. Als Analkolid möge, entsprechend der Bezeichnung Anhydrid, die Ringbildung bezeichnet werden, welche unter Austritt eines Moleküls Alkohol statthat.

[2]) Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass hier auch eine tautomere Formel möglich ist.

Der obigen Formel nach zeigt die Verbindung denselben Ringschluss, welcher bereits bei der Malonester-Verbindung [1]) aus dem 4-Chlor-3-Acetamido-β-naphtochinon beobachtet worden ist, und sich auch im unten Folgenden in ähnlicher Weise wiederholt.

Das bei der Darstellung dieser Verbindung aus Brom-α-naphtochinonmalonester als gleichzeitig entstehend erwähnte, rothe Nebenproduct wurde bisher in zu kleiner Menge erhalten, um es gründlicher zu untersuchen. Es krystallisirt aus siedendem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in schönen rothen Prismen, die bei 131° schmelzen. In Alkalien ist es unlöslich. Es enthält Brom und Stickstoff. Die Brombestimmung ergab:

0.1744 g Sbst.: 0.1022 g AgBr.
Gef. 24.93 pCt. Br.

α-Naphtochinonmalonester-p-toluidid [2]),

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO-C.NH.C_7H_7 \\ CO-C.CH(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix}.$$

Diese und die folgende Verbindung lassen sich gleich gut aus Brom-α-naphtochinonmalonester wie aus der entsprechenden Chlorverbindung darstellen. Beim kurzen Kochen ihrer concentrirten alkoholischen Lösung mit einem beträchtlichen Ueberschuss an p-Toluidin entsteht die in der Ueberschrift genannte Verbindung. Nach dem Erkalten fällt auf Zusatz von Essigsäure zur Bindung des Toluidins und von Wasser die Verbindung in rothen Nadeln aus, welche in Alkohol leicht löslich sind und sich daraus unter Wasserzusatz leicht umkrystallisiren lassen. Sie schmelzen bei 122—124°.

0.1561 g Sbst.: 0.1064 g CO_2, 0.0801 g H_2O.
0.1911 g Sbst.: 5.9 ccm N bei 18° und 766 mm.
$C_{24}H_{23}NO_6$. Ber. C 68.40, H 5.46, N 3.22.
Gef. » 68.16, » 5.70, » 3.55.

In kalter wässriger Soda oder kaltem Alkali ist die Substanz unlöslich, beim Kochen geht sie allmählich mit blauer Farbe in Lösung. Nach dem Kochen mit Alkali scheidet sich beim Erkalten ein blaues Kaliumsalz aus, oft bis zum Gerinnen der Flüssigkeit. Abfiltrirt löst es sich in reinem kaltem Wasser mit blauer Farbe; Säure fällt gelbe Flocken, welche im Gegensatz zur Ausgangssubstanz Beizen (Thonerde gelb) schwach anfärben.

Kocht man Brom-α-naphtochinonmalonester mit concentrirter alkoholischer Toluidinlösung etwa ½ Stunde lang auf dem Sandbade,

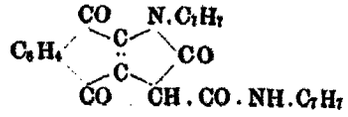
---

[1]) Diese Berichte 32, 265 Der Name der Substanz ist daselbst in Folge eines Druckfehlers als Anilid statt als Anolid (besser Analkolid) des 3-Acetamido-β-naphtochinonmalonesters aufgeführt.

[2]) Gemeinsam mit Hrn. E. Hoyer.

so entsteht eine zweite Verbindung, welche durch ihre Unlöslichkeit in Alkohol und ihren hohen Schmelzpunkt sich leicht von der ersteren unterscheidet. Aus Eisessig krystallisirt, bildet sie rothe Nadeln, die bei 285° schmelzen. Wie die Analyse zeigt, liegt das

Analkolid des *p*-Toluido-*α*-naphtochinonmalontoluids oder *p*-Tolylnaphtindolinonchinoncarbonsäuretoluid [1]),



vor, welches bei der höheren Temperatur und der weiteren Einwirkung des Toluidins aus der vorigen Verbindung durch Ringschluss unter Alkoholaustritt und Umwandlung der Säureester- in die Säuretoluid-Gruppe entstanden ist. In Alkali ist die Verbindung unlöslich.

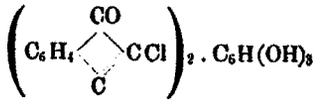
0.1970 g Sbst.: 0.5407 g CO_2, 0.0908 g H_2O.
0.1902 g Sbst.: 10 ccm N (17°, 769 mm).

$C_{27}H_{20}N_2O_4$. Ber. C 74.31, H 4.60, N 6.42.
Gef. » 74.87, » 5.13, » 6.20.

In allgemeinerer Weise werden sich die beiden Halogenatome aus den Dihalogen-Indonen und -Chinonen jedenfalls noch herausnehmen lassen, wenn man die Malonesterreactionen bei höherer Temperatur durchführt. Allerdings erfordert das Gelingen dieser Reactionen noch manche Kunstgriffe, die ich bisher noch nicht alle genügend studirt habe. Hier mögen daher nur noch die mit der Einwirkung von Resorcin erzielten Erfolge Platz finden.

Die Untersuchung dieser Verbindungen bietet von dem Gesichtspunkt aus erhöhtes Interesse, dass sich bei dem Phloroglucinderivat die in meiner letzten Mittheilung geäusserte Vermuthung bestätigt hat, wonach das Phloroglucin in den Rest des Chlorindons nicht ätherartig mittels des Hydroxylsauerstoffs, sondern mittels des Benzolkohlenstoffs eingreift, also in seiner sogen. tautomeren Form reagirt. In beiderlei Weise verhält sich nun das Resorcin.

Bevor ich hierzu übergehe, erscheint es geeignet, den von Hrn. F. Wiedermann und mir für die Constitution des »Bischlorindonphloroglucins« als

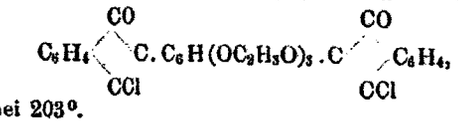


geführten Nachweis beizubringen, welcher in der Bildung eines Triacetylproductes liegt.

[1]) Gemeinsam mit Hrn. E. Hoyer.

Bei der Acetylirung des Bischlorindonphloroglucins mittels Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat darf man nur ganz kurze Zeit, etwa ½ Minute kochen, weil sich sonst leicht ein anderes, noch nicht näher untersuchtes Product bildet. Die wie gewöhnlich aus dem Reactionsgemisch isolirte Verbindung wird in kochendem Eisessig, unter Vermeidung längeren Kochens, gelöst und krystallisirt dann als schwer lösliche, gelbe Säulchen heraus, während das Nebenproduct in der Mutterlauge bleibt. Das

Bischlorindontriacetylphloroglucin,

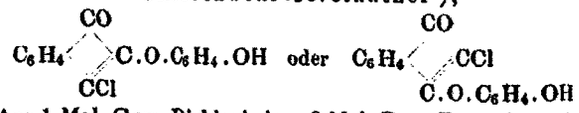


schmilzt bei 203°.

$C_{30}H_{18}Cl_2O_8$. Ber. C 62.39, H 3.12, Cl 12.30.
Gef. » 62.10. 62.06, » 3.41, 3.26, » 11.77, 12.36.

Kaltes alkoholisches Kali entacetylirt die Verbindung allmählich.

Chlorindonresorcinäther[1]),

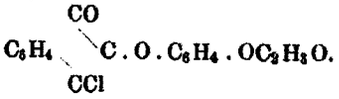


Aus 1 Mol.-Gew. Dichlorindon, 2 Mol.-Gew. Resorcin und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in der Kälte dargestellt. Das unschön violetrothe Reactionsgemisch giebt mit Essigsäure und Eiswasser eine bald erstarrende Milch. Beim Umkrystallisiren erst aus Alkohol, dann aus Benzol gelbe, bei 163—164° schmelzende Nädelchen.

0.1986 g Sbst.: 0.1017 g AgCl.
0.1858 g Sbst.: 0.4510 g CO_2, 0.0580 g H_2O.

$C_{15}H_9ClO_3$. Ber. C 66.05, H 3.30, Cl 13.03.
Gef. » 66.21, » 3.47, » 12.67.

Acetylchlorindonresorcinäther[1]),



Gelbe Nadeln, unlöslich in kaltem wässrigem Kali. Schmelzpunkt 97—98°. Die Analyse zeigt wohl, dass die Verbindung 1 Acetyl enthält, obwohl die Zahlen für 2 Acetyle noch ziemlich nahe liegen.

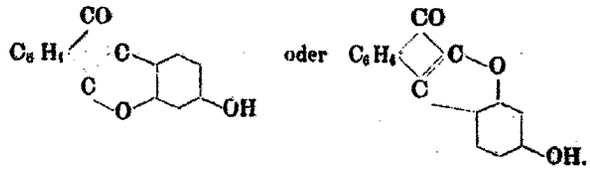
0.1925 g Sbst.: 0.4589 g CO_2, 0.0614 g H_2O.
0.1803 g Sbst.: 0.0790 g AgCl.

$C_{17}H_{11}O_4Cl$. Ber. C 64.86, H 3.50, Cl 11.29.
Gef. » 65.01, » 3.54, » 10.83.

---

[1]) Gemeinsam mit Hrn. F. Wiedermann.

Anhydroindonresorcinäther[1]),

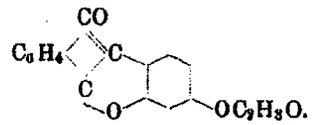


Beim Zusatz einer concentrirten alkoholischen Lösung von ca. $1^1/_2$ Mol.-Gew. Resorcin und 4 Mol.-Gew. Natriumäthylat zur kochenden Lösung von 1 Mol.-Gew. Dichlorindon färbt sich die Lösung blauviolet. Man kocht noch 2—3 Minuten, kühlt schnell ab und fällt mit Aether das blaue Natriumsalz der neuen Verbindung aus. Aus der Lösung des letzteren in Wasser fällt Säure rothe Flocken, die aus verdünntem Alkohol in rothen Nädelchen erhalten werden. Ein Schmelzpunkt ist wegen Schwärzung der Substanz nicht erkennbar. Die Substanz löst sich auch in kalter Soda mit blauer Farbe. Sie ist chlorfrei. Die Ausbeute lässt noch zu wünschen übrig.

0.1874 g Sbst.: 0.5239 g CO_2, 0.0589 g H_2O.

$C_{15}H_8O_3$. Ber. C 76.27, H 3.39.
Gef. » 76.27, » 3.49.

Anhydroacetylindonresorcinäther[1]),



Hellrothe verfilzte Nadeln. Schmp. 191—192°. In wässrigem Alkali unlöslich, leicht löslich dagegen in kaltem alkoholischem Kali mit rother Farbe.

0.1772 g Sbst.: 0.4739 g CO_2, 0.0603 g H_2O.

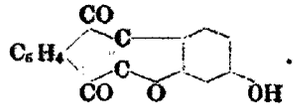
$C_{17}H_{10}O_4$. Ber. C 73.38, H 3.75.
Gef. » 72.94, » 3.78.

Der erst entstandene, gechlorte Resorcinäther spaltet daher in der zweiten Phase sein Chloratom mit einem der Hydroxylgruppe benachbarten Kernwasserstoff des Resorcins als Salzsäure ab, so einen mittleren Furanring bildend. Man könnte die Verbindung auch vom Cumaron aus benennen.

In ähnlicher Weise wurden dargestellt:

[1]) Gemeinschaftlich mit Hrn. F. Wiedermann.

Anhydro-α-naphtochinonresorcin[1]),

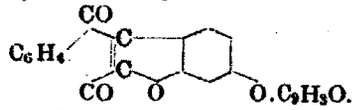


Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol und krystallisirt aus Eisessig in röthlichen, über 300° schmelzenden Nadeln. In Sodalösung sowohl wie in kaltem wässrigem Alkali löst sie sich mit blauer Farbe.

0.1935 g Sbst.: 0.5110 g CO_2, 0.0553 g H_2O.
0.1717 g Sbst.: 0.4542 g CO_2, 0.0496 g H_2O.

$C_{16}H_8O_4$. Ber. C 72.73, H 3.03.
Gef. » 72.04, 72.14, » 3.15, 3.21.

Acetylanhydro-α-naphtochinonresorcin[1]),

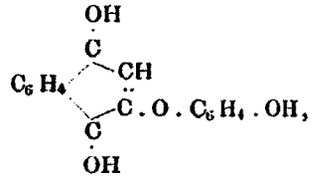


Gelbe, schwer lösliche Nadeln aus Eisessig, Schmp. 289°.

0.1717 g Sbst.: 0.4394 g CO_2, 0.0523 g H_2O.
0.2033 g Sbst.: 0.5235 g CO_2, 0.0619 g H_2O.

$C_{18}H_{10}O_5$. Ber. C 70.59, H 3.27.
Gef. » 69.77, 70.24, » 3.38, 3.30.

In naher genetischer Beziehung zum Anhydro-α-naphtochinonresorcin steht offenbar eine Verbindung, welche P. Friedländer und S. Blumenfeld[2]) durch Condensation von α-Naphtochinon und Resorcin in Eisessig mittels verdünnter Schwefelsäure erhalten haben. Nach den wenigen, darüber vorliegenden Angaben ist es eine farblose Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_4$, also 4 Wasserstoffen mehr als die obige Formel, und der wahrscheinlichen Constitution:



welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, sich in Alkali unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs mit blauer Farbe zu lösen. Isolirt scheinen Friedländer und Blumenfeld dieses Oxydationsproduct nicht zu haben, vielleicht weil es sich auf diesem Wege zu schwer gewinnen lässt; daher lässt sich vor der Hand nicht angeben, ob es mit unserm

[1]) Gemeinsam mit Hrn. E. Hoyer.
[2]) D. R.-P. 96565 und diese Berichte 30, 1464 und 2563.

Anhydro-α-naphtochinonresorcin identisch ist. Wahrscheinlich hat es aber noch 2 Wasserstoff mehr, als unsere Verbindung und den Cumaronring noch nicht geschlossen.

Vom Glutaconsäureester, $CO_2R.CH_2.CH:CH.CO_2R$, hat kürzlich Henrich [1]) den überraschenden Nachweis erbracht, dass dessen Methylengruppe, obwohl sie nicht mit zwei Carbonylen in directer Verbindung steht, doch die meisten Reactionen der Methylengruppe des Malonesters theilt. Mit freundlicher Genehmigung des Hrn. Henrich und zum Theil mit von ihm herrührendem Glutaconsäureester haben Hr. Lanser und ich festgestellt, dass die Analogie auch noch in unserer Reaction, gegen halogenirte Chinone und Indone, fortbesteht. Gegen Dichlorindon reagirt der Glutaconester in Natriumäthylatlösung violet, gegen Dibromindon blau (dagegen Malonester roth), gegen Dibrom-α-naphtochinon blau. Bei gleichbleibender Reaction ändert sich daher z. Th. der Farbenton durch die Verschiedenheit des eingefügten Stücks. Von weiteren Versuchen mit Glutaconester haben wir aus Mangel an Material vorläufig Abstand nehmen müssen. Bei dieser Gelegenheit hat Hr. Lanser noch festgestellt, dass auch Dicarboxylglutaconsäureester, der allerdings ja ein wahrer Malonester ist, mit Dibromindon unsere Farbenreaction zeigt.

Dagegen ist es mir bisher nicht gelungen, die Cumarine, Cumarone und Flavone den Chinonen entsprechend zur Malonesterreaction zu verwerthen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

133. Carl Linde: Zur Geschichte der Maschinen für die Herstellung flüssiger Luft.

(Eingegangen am 24. März.)

Von befreundeter Seite werde ich auf den nachstehenden Satz aufmerksam gemacht, welchen Hr. Prof. Ramsay in diesen »Berichten« (Bd. 31, S. 3116) ausgesprochen hat: »Hr. Dr. Hampson, der Erfinder einer sehr einfachen und zweckmässigen Maschine zur Erzeugung flüssiger Luft, welche auf demselben Principe wie diejenige des Hrn. Linde beruht, hatte die Güte, mir grössere Quantitäten flüssiger Luft zur Disposition zu stellen«; dieser Satz ist durch die Fussnote ergänzt: »Diese Maschine wurde in England schon einige Wochen früher, als Hr. Linde sein deutsches Patent genommen hatte, patentirt«.

[1]) Diese Berichte 32, 668.

Ob Hr. Ramsay bei dieser Mittheilung richtig unterrichtet gewesen ist, mag aus folgender Zusammenstellung von Thatsachen hervorgehen:

1. Im Jahre 1857 hinterlegte W. Siemens eine »provisional specification«, welche sich bezieht auf die Combination einer Kälteluftmaschine von üblicher Zusammensetzung (also bestehend aus einem Compressor, einem Kühler und »einem Cylinder oder irgend einer Maschine von geeigneter Construction, in welcher die comprimirte Luft zur Expansion gebracht«) mit einem Wärmeaustauscher, in welchem die »durch die Expansion gekühlte Luft die comprimirte Luft abkühlt«, um so »einen accumulirten Effect« zu erzielen.

2. Im Jahre 1885 erhielt Ernst Solvay ein Patent für »einen Apparat zur Erzeugung äusserster Temperaturen«, in welchem das von Siemens angegebene Princip constructiv durchgeführt ist, wobei immer die Abkühlung der Luft auf der Leistung mechanischer Arbeit in einem Expansionscylinder beruht.

3. Am 23. Mai 1895 hinterlegte W. Hampson eine »provisional specification«, deren gesammter Wortlaut hier folgt:

> »The usual cycle of compression cooling and expansion is modified by using all the gas after its expansion to reduce as nearly as possible to its own temperature the compressed gas which is on its way to be expanded«.

Mit keinem Worte geht diese Specification — und sie ist es, auf welche die obige Bemerkung des Hrn. Ramsay sich bezieht — über den Inhalt der ad 1. und 2. erwähnten Specificationen hinaus, und mit keinem Worte erwähnt dieselbe eine Anwendung der durch Thomson und Joule gefundenen Ausströmungs-Abkühlung als Kälte-Quelle. Im Gegentheil können die Worte »the usual cycle of compression cooling and expansion« doch nur auf einen damals überhaupt bekannten Kreisprocess bezogen werden. Bis dahin galt es aber unter Theoretikern und Praktikern als feststehend, dass eine Kaltluftmaschine ohne Leistung mechanischer Arbeit in einem Expansionscylinder eine Abkühlung überhaupt nicht erzielen lasse. Ich darf also die Anerkennung der Thatsachen beanspruchen: Niemand hat vor mir den Gedanken öffentlich ausgesprochen oder hinterlegt, dass mit Hülfe des Thomson-Joule-Effectes zwischen sehr hohen Drucken ein Kreisprocess sich ausführen lasse, wie ich ihn zur Gasverflüssigung zur Anwendung gebracht habe.

Ich muss weiterhin auf Folgendes hinweisen:

4. In den Tagen vom 20.—25. Mai 1895 führte ich einer grossen Anzahl von Gelehrten und Technikern in München eine auf diesem Principe beruhende Luftverflüssigungsmaschine vor, welche stündlich mehrere Liter flüssiger Luft producirte.

5. Im September 1895 wurden Beschreibungen dieser Maschine unter Angabe von Versuchsresultaten und mit einer vollständigen Theorie in deutschen und englischen technischen Zeitschriften veröffentlicht.

6. Im April 1896 reichte Hr. Hampson seine Patentbeschreibung ein, welche nunmehr auch den Thomson-Joule-Effect als Kältequelle enthält. Zu derselben Zeit brachte er zum ersten Male einen von ihm ausgeführten Apparat in Brins Oxygen Works zur Darstellung.

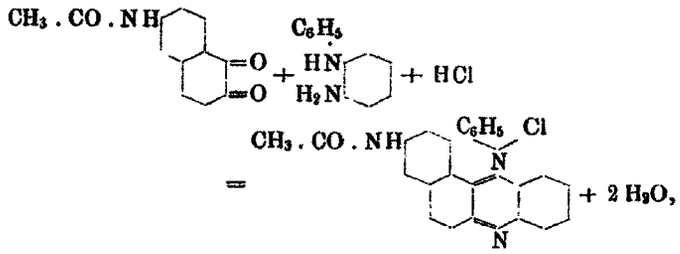
München, den 20. März 1899.

---

134. F. Kehrmann und M. Ravinson[1]): Ueber das siebente Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 28. März.)

Das kürzlich[2]) beschriebene 6-Acetamino-1.2-Naphtochinon condensirt sich mit Phenyl-*o*-phenylendiamin ausschliesslich entsprechend folgender Gleichung:



indem das Acetylderivat des 7-Amino-phenylisonaphtophenazoniumchlorids entsteht. Durch Verseifung und Entfernung der Aminogruppe wurde daraus Phenylisonaphtophenazonium erhalten, womit bewiesen ist, dass der Condensationsvorgang obiger Gleichung entspricht.

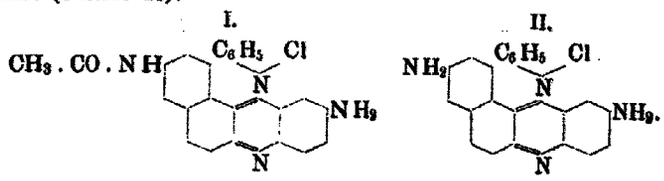
Aminbasen wirken auf das Acetylderivat unter Substitution des einzigen, in Parastellung zum dreiwerthigen Azinstickstoff befindlichen Wasserstoffatoms No. 3 ein. Mit Ammoniak entsteht beispielsweise, allerdings nicht recht glatt, der Körper (Formel I), welcher durch

---

[1]) M. Ravinson, Thèse. Genève 1899.

[2]) Diese Berichte 31, 2413.

Verseifung das 3.7-Diaminoderivat des Phenylisonaphtophenazoniums liefert (Formel II):



Auch mit Anilin und Dimethylamin wurden die entsprechenden Substitutionsproducte erhalten.

Experimenteller Theil.

Salze des 7-Acetamino-phenylisonaphtophenazoniums. Chlorid, $C_{24}H_{18}N_3OCl$.

Ein Mol.-Gew. = 5 g Chinon[1]) wurden in 100 ccm Alkohol fein suspendirt, 5.1 g Chlorhydrat des Orthoaminodiphenylamins in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und dann mit der Suspension des Chinons vermischt. Unter spontaner, durch Kühlen zu mässigender Erwärmung färbt sich die Flüssigkeit orangeroth, das Chinon geht rasch in Lösung, und gleich darauf erstarrt Alles zu einem Krystallbrei des sich ausscheidenden Condensationsproductes. Zur Beendigung der Reaction erwärmt man auf dem Wasserbade eben bis zum Sieden, kühlt ab, saugt ab und wäscht mit kaltem Alkohol. Die Ausbeute beträgt regelmässig 90—95 pCt. der theoretischen. Zur Darstellung analysenreinen Chlorids hat man das Salz nur in lauwarmem Wasser zu lösen, zu filtriren und das Filtrat mit etwas verdünnter Salzsäure zu versetzen. Man erhält so orangegelbe, grünmetallisch glänzende Krystallkörner, welche in Wasser leicht, in heissem Alkohol ziemlich gut mit orangerother Farbe und deutlicher gelber Fluorescenz löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit fuchsinrother Farbe, welche auf Wasserzusatz in Gelbroth umschlägt. Zur Analyse wurde das Salz bei 120° getrocknet.

$C_{24}H_{18}N_3OCl$. Ber. C 72.09, H 4.50, N 10.51.
Gef. » 72.00, 72.52, » 4.77, 5.15, » 11.24.

Das Platindoppelsalz bildet ein ziegelrothes krystallinisches Pulver und wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{24}H_{18}N_3O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 17.17. Gef. Pt 17.10.

Das Bichromat ist ein anfangs flockiger, schnell in flimmernde braunrothe Blättchen übergehender Niederschlag und wurde nach dem Trocknen bei 100° analysirt.

$(C_{24}H_{18}N_3O)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 16.10. Gef. Cr_2O_3 15.82.

[1]) Diese Berichte 31, 2414.

Salze des 7-Amino-phenylisonaphtophenazonium (Isorosindulin No. 7).

Chlorid, $C_{22}H_{16}N_3Cl$,

Die heisse wässrige Lösung des acetylirten Chlorids wird mit etwa 10 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie rein violet geworden ist. Auf Zusatz von etwas festem Chlornatrium krystallisirt das Verseifungsproduct in grossen kupferglänzenden Blättern, welche abgesaugt und einmal aus ganz schwach salzsaurem Wasser umkrystallisirt werden. So dargestellt, bildet das Salz lebhaft kupferglänzende, dunkelviolette, blättrige Krystalle, welche in reinem Wasser und Alkohol mit rein violetter Farbe leicht löslich sind. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über Orangegelb in Violet übergeht. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

$C_{22}H_{16}N_3Cl$. Ber. C 73.85, H 4.47, N 11.75.
Gef. » 73.73, » 5.20, » 11.75.

Das Platindoppelsalz bildet einen violetten, metallglänzenden, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, welcher bei 110° getrocknet und analysirt wurde.

$(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.48. Gef. Pt 18.03.

Constitution des Isorosindulins No. 7.

Wie in der Einleitung ausgeführt ist, können diesem Körper zwei verschiedene Formeln zukommen, je nachdem er sich vom Phenylnaphtophenazonium oder von dessen Isomeren ableitet. Diese Frage musste sich durch Entfernung der Amino-Gruppe entscheiden lassen. Daher wurde die Lösung des Chlorids in 50-procentiger Schwefelsäure durch vorsichtigen Zusatz von wässriger $NaNO_2$-Lösung diazotirt und mit dem doppelten Volumen Alkohol vermischt. Unter Stickstoffentwickelung färbt sich die Flüssigkeit braungelb und auf Zusatz von Eisenchlorid fällt ein rothbraunes krystallinisches Eisendoppelsalz aus, dessen Lösung in Alkohol keine Fluorescenz zeigte und auf Zusatz von Dimethylamin sich schön blau färbte. Da demnach das Eisendoppelsalz des Phenylisonaphtophenazoniums vorlag, so muss vorstehend beschriebenes Isorosindulin als ein Aminoderivat desselben angesehen werden, wodurch die in der Einleitung gegebene Constitution wiesen ist. Gleichzeitig ist hierdurch der noch fehlende bestimmte Beweis erbracht, dass das früher beschriebene, als Ausgangsmaterial

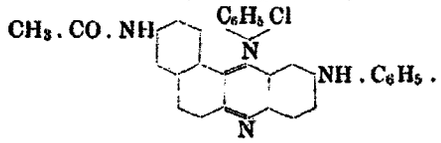
zu den heutigen Versuchen dienende Acetaminonaphtochinon ein Derivat des 1.2-Naphtochinons ist.

Einwirkung von Aminen auf die Salze des 7-Acetamino-phenylisonaphtophenazoniums.

1. Einwirkung von Anilin.

Salze des 3-Anilino-7-acetamino-phenylisonaphtophenazoniums:

Chlorid, $C_{30}H_{23}N_4OCl$,



Nach dem negativen Ausfall einiger Versuche zu schliessen, scheinen Amine auf das neue Isorosindulin nicht direct einzuwirken. Dagegen gelingt die Einführung von Aminresten in sein Acetylderivat ohne Schwierigkeit. Durch nachherige Verseifung gelangt man alsdann zu den gesuchten Verbindungen. Zur Darstellung des Anilinderivates versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorids vom Acetylderivat mit etwas überschüssigem Anilin und dann mit der äquivalenten Menge Natronlauge, wobei sich die Lösung rasch intensiv blau färbt. Nach 24 Stunden säuert man mit Salzsäure an, saugt den alsbald entstehenden, fein krystallinischen Niederschlag ab, wäscht mit kaltem und krystallisirt zweimal aus siedendem Alkohol um. Man erhält so das Chlorid als kupferglänzendes mikrokrystallinisches Pulver, welches in Wasser wenig, etwas mehr in siedendem Alkohol und in Essigsäure mit schwarzblauer Farbe löslich ist.

Englische Schwefelsäure löst olivengrün, auf Wasserzusatz blauschwarz. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

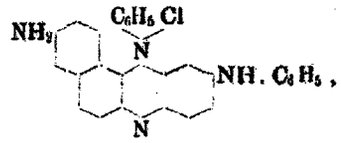
$C_{30}H_{23}N_4OCl$. Ber. C 73.39, H 4.68, Cl 7.23.
Gef. » 74.18, » 4.46, » 7.16.

Base, $C_{30}H_{24}N_4O_2$.

Man versetzt die siedende alkoholische Lösung des Chlorids mit etwas Wasser und dann mit etwas mehr, als der theoretischen Menge reinem Natriumcarbonat. Alsbald scheidet sich die Base als fast schwarzes Krystallpulver mit deutlichem Bronceglanz fast vollständig aus und wird abgesaugt. Das Filtrat wurde nach Vertreiben des Alkohols auf dem Wasserbade zur Chlorbestimmung benutzt. Wie die Analyse zeigte, entspricht diese Base, bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet, der Hydratform:

$C_{30}H_{24}N_4O_2$. Ber. C 76.26, H 5.08, N 11.86.
Gef. » 76.88, » 5.79, » 12.28.

Chlorid, $C_{26}H_{21}N_4Cl$,



entsteht aus dem Vorhergehenden durch Abspaltung des Acetyls.

Man versetzt die schwarzblaue Lösung desselben in Alkohol mit etwas Salzsäure und kocht, bis die Farbe reinblau geworden ist. Nach dem Erkalten krystallisirt das Verseifungsproduct in kupferglänzenden Nädelchen, welche sich in siedendem Wasser und in Alkohol mit schön blauer Farbe lösen. Englische Schwefelsäure löst mit gelblich-grüner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über Blaugrün in Reinblau übergeht.

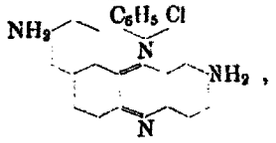
Das Platin-Doppelsalz ist ein blaues kupferglänzendes Krystallpulver und wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{26}H_{21}N_4)_2PtCl_6$. Ber. Pt 15.80. Gef. Pt 15.53.

II. Einwirkung von Ammoniak.

Die mit der doppelten theoretischen Menge wässrigem Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Chlorids vom Acetylisorosindulin giesst man nach 24-stündigem Stehen in eine flache Porzellanschale und lässt den Alkohol verdunsten. Den Rückstand zieht man wiederholt mit siedendem Wasser aus und fällt die vereinigten Auszüge mit verdünnter Salzsäure. Der abgesaugte dunkelbraunrothe Niederschlag wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so hübsche, messingglänzende, dunkelrothe Krystalle, welche sich in Wasser und Alkohol mit dunkel blutrother Farbe und starker feuerrother Fluorescenz auflösen. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzigrother Farbe, welche auf Wasserzusatz über Grün in Roth übergeht. Um aus diesem Chlorid, welches in mangelhafter Ausbeute entsteht, die Acetyl-Gruppe abzuspalten, erwärmt man die mit Salzsäure versetzte wässrige Lösung so lange zum Sieden, bis dieselbe violet geworden. Auf Zusatz von etwas festem Kochsalz krystallisirt dann das Diaminochlorid in metallgrünen Kryställchen, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure rein erhalten werden. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit rein violetter Farbe. Englische Schwefelsäure löst rothbraun. Durch Verdünnen mit Wasser wird diese Lösung zunächst rein grün, dann blau und schliesslich violet.

Dem Chlorid kommt die folgende Constitutionsformel zu,



falls die Voraussetzung richtig ist, dass die Amino-Gruppe wie gewöhnlich in Parastellung zum Azinstickstoff tritt, woran zu zweifeln einstweilen kein Grund vorhanden ist.

Das Platin-Doppelsalz ist ein dunkelvioletter, krystallinischer, in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

$(C_{22}H_{17}N_4)_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.02. Gef. Pt 18.76.

Von dem Chlorid des Acetylderivates wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

$C_{24}H_{19}N_4OCl$. Ber. N 13.51. Gef. N 13.97.

Genf, 26. Dezember 1898. Universitätslaboratorium.

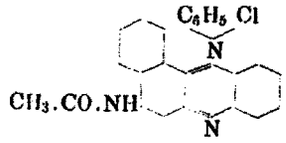
---

135. F. Kehrmann und Walther Aebi[1]: Ueber die Einwirkung von Aminen auf die Salze des 9-Acetamino-phenylisonaphtophenazoniums.

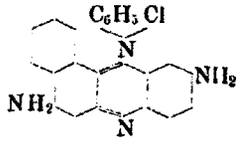
(Eingegangen am 28. März.)

Die Darstellung der in der Ueberschrift genannten Verbindung ist früher genau beschrieben worden.

Das Chlorid der Formel



ist bekanntlich das Hauptproduct der Einwirkung von 4-Acetamino-1.2-Naphtochinon auf das Chlorhydrat des Phenylorthophenylendiamins. Wir haben festgestellt, dass Aminbasen mit Leichtigkeit auf dieses Acetylderivat einwirken, indem, wie es mit Sicherheit anzunehmen ist, die Stelle 3 substituirt wird. So entsteht mit Ammoniak das 9-Acetamino-3-Amino-phenylisonaphtophenazonium, welches durch Verseifen das entsprechende Diamin der Formel



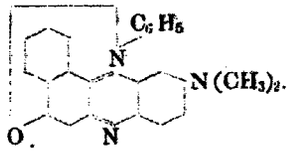
liefert.

In diesem Körper, sowie in seinen mittels anderen Aminen erhaltenen Analogen hat die in 9 befindliche Amino-Gruppe diejenige

[1]) Vergl. W. Aebi, Thèse, Genève 1898, Impr. W. Kündig & fils.

Beweglichkeit beibehalten, welche sie in der Stammsubstanz aufweist. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird dieselbe glatt durch Hydroxyl ersetzt, und es entstehen die Salze des 9-Oxy-3-Amino-phenylisonaphtophenazoniums. In freiem Zustande verwandelt sich dasselbe in ein rosindonartiges Anhydrid, welches jedoch einer neuen Klasse angehört. Entgegen einer früher ausgesprochenen Ansicht[1]) scheinen diejenigen Oxyazonium-Basen, die Hydroxyl in Parastellung zum Azonium-Stickstoff enthalten, ebenfalls zur Wasserabspaltung unter Bildung innerer Salze, welche einen sechsgliedrigen Ring enthalten, befähigt zu sein.

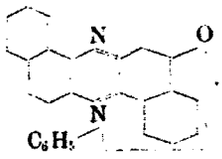
So entspricht das 9-Oxy-3-Dimethylamino-phenylisonaphtophenazonium in Form der freien Base der folgenden Structurformel:



Da hier eine Umlagerung in eine parachinoïde Form kaum denkbar ist, so kann nur Wasserabspaltung in Folge der Bildung eines inneren Salzes in Betracht kommen.

Während die bisher bekannten, dem Rosindon-Typus entsprechenden, inneren Anhydride von Oxyazonium-Basen einen fünfgliedrigen, den Brückensauerstoff als Glied enthaltenden Ring aufweisen und roth bis rothviolet gefärbt sind, kommt den neuen Anhydriden ein sechsgliedriger, entsprechend constituirter Ring und eine blaugrüne bis rein grüne Farbe zu. Dieselben sollen daher mit Rücksicht auf ihre Eigenschaften und die Analogie mit den Rosindonen in Zukunft als »Prasindone« (vom griechischen »πράσιος«) bezeichnet werden.

Als bisher einfachstes, nicht amidirtes Prasindon muss ein in der folgenden Abhandlung beschriebenes, prachtvoll smaragdgrün gefärbtes Anhydrid eines Oxy-phenyl-iso-dinaphtazoniums bezeichnet werden, welchem die folgende Structurformel zukommt:



[1]) Ann. d. Chem. 290, 279.

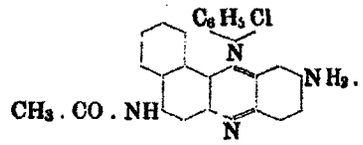
Experimenteller Theil.

Einwirkung von Aminbasen auf das Chlorür des 9-Acetamino-phenylisonaphtophenazoniums.

I. Einwirkung von Ammoniak.

Salze des 9-Acetamino-3-amino-phenylisonaphtophenazoniums.

Chlorid, $C_{24}H_{19}N_4OCl$



3 g Acetaminoderivat wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und die Lösung unter Abkühlen mit Ammoniakgas gesättigt, hierauf der Ueberschuss durch einen Luftstrom, welcher zugleich Oxydation der gebildeten Leuko-Verbindung bewirkt, verdrängt und von Neuem mit Ammoniakgas gesättigt. Nach dreimal wiederholtem, abwechselndem Sättigen und Oxydiren, wurde der nunmehr violetrothe Kolbeninhalt in flacher Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen, der Rückstand wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen und die vereinigten Filtrate mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch das Chlorid des Farbstoffes vollständig in metallglänzenden, rothvioletten Nädelchen ausfiel. Durch nochmaliges Auflösen in siedendem Wasser, Filtriren und Fällen mit wenig Salzsäure, wird das Salz analysenrein erhalten. Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

$C_{24}H_{19}N_4OCl + H_2O$. Ber. C 66.59, H 4.85, N 12.95.
Gef. » 66.51, » 4.55, » 12.71.

In Wasser und Alkohol löst sich das Chlorid gut mit rothvioletter Farbe. Die alkoholische Lösung zeigt deutliche rothe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-violetter Farbe. Durch Verdünnen mit Wasser wird die Lösung zuerst grün und dann violet.

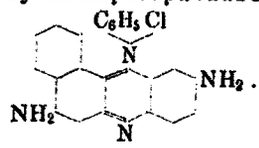
Das Platin-Doppelsalz bildet feine, dunkel braunrothe, metallisch glänzende Nädelchen, und ist in Wasser fast unlöslich. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{24}H_{19}N_4OCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 16.72. Gef. Pt 16.62.

Das Nitrat bildet in kaltem Wasser kaum lösliche, rothviolette Nädelchen.

Salze des 3.9-Diamino-phenylisonaphtophenazoniums.

Chlorid, $C_{22}H_{17}N_4Cl$



Man löst das acetylirte Chlorid in kalter concentrirter Schwefelsäure, setzt einige Tropfen Wasser hinzu und lässt stehen, bis die

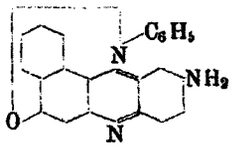
Flüssigkeit grün geworden ist. Dann setzt man tropfenweise von Neuem Wasser hinzu, wobei die eintretende Temperaturerhöhung zur Vollendung der Verseifung ausreichen muss. Ganz kann dabei die Bildung des Oxykörpers nicht vermieden, jedoch leicht auf ein Minimum beschränkt werden. Auf Zusatz von viel Wasser wird nun die Lösung fuchsinroth, während etwa entstandenes Sulfat der Oxybase ausfällt und abfiltrirt wird. Das Filtrat scheidet nach dem Sättigen mit festem Chlornatrium das zweisäurige Chlorid des Diamins in dunkelvioletten Krystallkörnern fast vollkommen aus. Dasselbe löst sich in reinem Wasser unter Verwandlung in das einsäurige Salz mit grünlich-blauer Farbe auf, wird nochmals durch Kochsalz abgeschieden und nunmehr einmal aus reinem siedendem Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure umkrystallisirt. So erhält man grünblaue, stahlglänzende Nadeln, welche in kaltem Wasser nicht bedeutend, leicht in siedendem Wasser und in Alkohol mit grünblauer Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche auf Zusatz von Wasser fuchsinroth wird. Nur durch Neutralisation erscheint die grünblaue Farbe der einsäurigen Salze. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes bewies, dass es bei dieser Temperatur noch ein Molekül Wasser zurückhält.

$C_{22}H_{17}N_4Cl + H_2O$. Ber. C 67.60, H 4.86.
Gef. » 67.28, 67.82, » 5.06, 5.41.

Das Platin-Doppelsalz ist ein stahlglänzendes, fast schwarzes Krystallpulver, und in Wasser so gut wie unlöslich.

$(C_{22}H_{17}N_4)_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.02. Gef. Pt 17.69.

Das Sulfat des 9-Oxy-3-amino-phenylisonaphtophenazoniums scheidet sich in Form dunkelblauer Nadeln mit violettem Metallglanz aus, wenn man die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung des Diamins eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt und dann abkühlt. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht mit violetstichig blauer Farbe löslich. Auf Zusatz von Ammoniak fällt die Base in Gestalt lebhaft flimmernder blaugrüner Nadeln aus, welche sich in reinem siedendem Wasser etwas mit grüner Farbe lösen. Englische Schwefelsäure löst mit olivengrüner Farbe, die durch Verdünnen mit Wasser durch Grün in Blau übergeht. Da diese Base im Verhalten viele Aehnlichkeiten mit dem weiter unten beschriebenen Dimethylaminonaphtoprasindon zeigt, ist sie wohl als das entsprechende Amino-Prasindon,



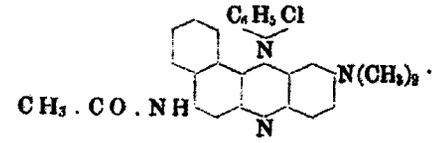
aufzufassen. Leider reichte die erhaltene Menge nur zu einer Stickstoffbestimmung, welche die Frage nicht zu entscheiden erlaubte.

$C_{22}H_{15}N_3O$. Ber. N 12.46. Gef. N 11.76.

II. Einwirkung von Dimethylamin.

Salze des 9-Acetamino-3-dimethylamino-phenylisonaphtophenazoniums.

Chlorid, $C_{26}H_{23}N_4OCl$



Die mit einem kleinen Ueberschuss von Dimethylamin versetzte, concentrirte, alkoholische Lösung des 9-Acetaminophenylisonaphtophenazoniumchlorids färbt sich nach kurzer Zeit intensiv blau. Man giesst in eine flache Porzellanschale und lässt verdunsten. Den Rückstand zieht man wiederholt mit siedendem Wasser aus und versetzt die vereinigten Filtrate nach dem Abkühlen mit etwas Salzsäure, wodurch das Chlorid in blauen Nädelchen ausfällt. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Filtriren und Fällen mit Salzsäure wird es analysenrein erhalten. Es hält bei 150° getrocknet noch ein Molekül Krystallwasser zurück.

$C_{26}H_{23}N_4OCl + H_2O$. Ber. C 67.75, H 5.43, N 12.16, Cl 7.71.
Gef. » 67.77, » 5.23, » 12.25, » 7.52.

Das Salz löst sich leicht mit blauer Farbe in kaltem und heissem Wasser und in Alkohol. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzigrother Farbe, welche durch Verdünnen durch Grün in Blau übergeht.

Das **Nitrat**, $C_{26}H_{23}N_4O . NO_3 + H_2O$, krystallisirt auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats in glänzenden, blauen, in kaltem Wasser wenig löslichen Nadeln. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$C_{26}H_{23}N_4O . NO_3 + H_2O$. Ber. N 14.37. Gef. N 14.55.

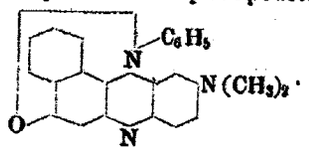
Das **Platin-Doppelsalz**, $(C_{26}H_{23}N_4O)_2PtCl_6$, bildet feine, blaue, in Wasser unlösliche Nadeln; es wurde bei 120° getrocknet und analysirt.

$(C_{26}H_{23}N_4O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 15.92. Gef. Pt 15.84.

Das **Gold-Doppelsalz**, $(C_{26}H_{23}N_4O)AuCl_4$, fällt in dunkelblauen Flocken aus, welche langsam in den krystallinischen Zustand übergehen. Wurde bei 120° getrocknet.

$(C_{26}H_{23}N_4O)AuCl_4$. Ber. Au 26.33. Gef. Au 26.12.

3-Dimethylamino-naphtoprasindon,



Das Sulfat dieses Körpers bildet sich in guter Ausbeute, wenn man 3 g des vorstehend beschriebenen Chlorids in ca. 100 ccm heissen Wassers löst, etwa 20 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzusetzt und während 3—4 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die Krystallisation beginnt bereits in der Hitze und wird fast quantitativ, falls man die Lösung erkalten lässt, sobald dieselbe grünblau geworden ist. Es bildet dunkel grünblaue, kupferglänzende Nadeln, welche sich in kaltem Wasser mit intensiv blaugrüner Farbe lösen. Erhitzt man zum Sieden, so scheidet sich unter Dissociation des Salzes das Prasindon grossentheils in Gestalt grüner Nädelchen aus. Diese Zersetzung kann durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure vollkommen verhindert werden. Um alles Indon zu fällen, setzt man zur siedenden Lösung des Sulfats einige Tropfen frisch destillirtes Ammoniak. Das Indon wurde abgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur über Aetzkali getrocknet. Es bildet feine, flimmernde, hellgrüne Nädelchen, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas mehr in heissem und in Alkohol mit grüner Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst olivengrün, welche Farbe auf Wasserzusatz in Blaugrün übergeht.

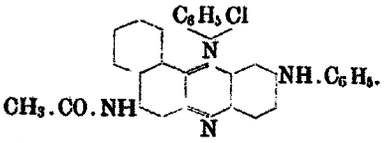
$C_{24}H_{19}N_3O$. Ber. C 78.90, H 5.20, N 11.50.
Gef. » 78.55, 78.73, » 5.52, 5.36, » 11.12.

Es liegt also sicher ein Anhydrid vor, dem wohl nur die vorstehende Formel zukommen kann.

III. Einwirkung von Anilin.

Salze des 3-Anilino-9-acetaminophenylisonaphtophenazoniums.

Chlorid, $C_{30}H_{23}N_4OCl$



Eine mit etwas überschüssigem Anilin versetzte Lösung von 3 g 9-Acetaminophenylisonaphtophenazoniumchlorid in 100 ccm Alkohol wurde nach 14-tägigem Stehen von den ausgeschiedenen, dunkelblauen, kupferglänzenden Prismen abfiltrirt, diese gepulvert, mit siedendem Wasser aufgelöst, filtrirt und das Filtrat mit etwas Salzsäure versetzt. Sofort scheidet sich das reine Chlorid in prächtig kupferglänzenden

Täfelchen fast vollständig aus, welche, in kaltem Wasser fast unlöslich, ziemlich gut in siedendem Wasser und in Alkohol löslich sind. Diese Lösungen sind dunkelblau gefärbt. Englische Schwefelsäure löst mit gelblich-grüner, auf Wasserzusatz in Blau übergehender Farbe. Die Bestimmung des Chlors in dem bei 100° getrockneten Salze ergab das folgende Resultat:

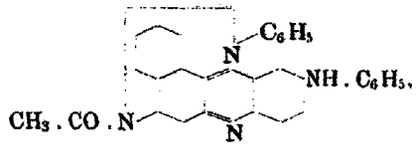
$C_{30}H_{23}N_4OCl$. Ber. Cl 7.24. Gef. Cl 7.00.

Die Base, $C_{30}H_{22}N_4O$, fällt auf Zusatz von wässriger Natriumcarbonatlösung zur wässrigen Lösung des Chlorids in feinen, dunkelblauen, in Wasser fast unlöslichen Nädelchen aus und wurde bei 125° zur Analyse getrocknet.

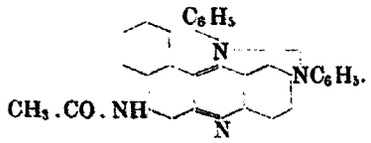
$C_{30}H_{22}N_4O$. Ber. C 79.29, H 4.84.
Gef. » 78.94, 78.95, » 5.00, 4.83.

Es liegt also die anhydrische Form vor, wobei die Wahl zwischen den beiden folgenden Structurformeln bleibt:

I.



II.



Nach Formel I läge ein »Prasindon«-artiges, nach Formel II ein »Rosindon«-artig constituirtes Anhydrid vor. Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln lässt sich einstweilen nicht treffen.

Das Nitrat, $C_{30}H_{23}N_4O.NO_3$, aus dem Chlorid mit verdünnter Salpetersäure gefällt, bildet feine, blaue, in Wasser fast unlösliche Nadeln. Es wurde zur Stickstoff-Bestimmung bei 125° getrocknet.

$C_{30}H_{23}N_5O_4$. Ber. N 13.54. Gef. N 13.27.

Das Platin-Doppelsalz bildet dunkelblaue, in Wasser unlösliche, mikroskopische Krystalle und wurde, bei 120° getrocknet, analysirt.

$(C_{30}H_{23}N_4O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 14.76. Gef. Pt 14.58.

Das Gold-Doppelsalz gleicht dem Platinsalz. Bei 130° getrocknet, gab es:

$C_{30}H_{23}N_4O.AuCl_4$. Ber. Au 24.72. Gef. Au 24.43.

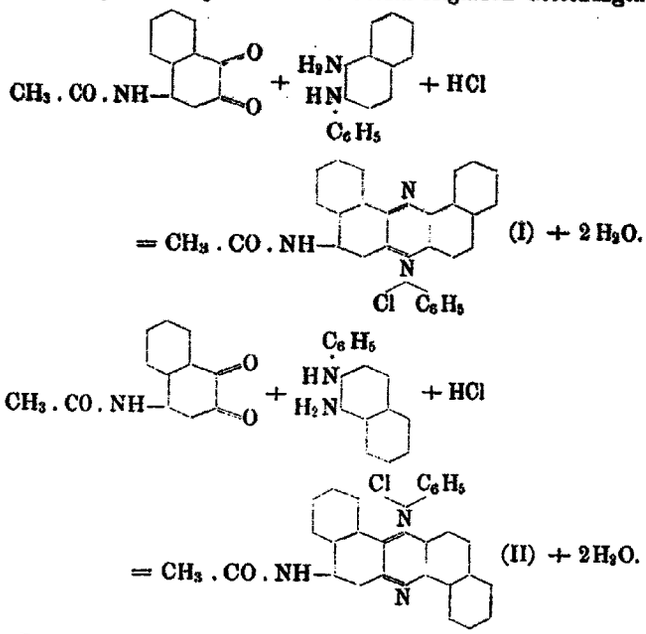
Genf, 31. December 1898. Universitätslaboratorium.

136. F. Kehrmann und W. F. Sutherst[1]): Ueber Naphtinduline und Naphtazonium-Verbindungen.

(Eingegangen am 28. März.)

Allgemeiner Theil.

4-Acetamino-β-naphtochinon condensirt sich mit Phenyl-o-naphtylendiaminchlorhydrat entsprechend den beiden folgenden Gleichungen:



Die nach Gleichung I entstandene Verbindung ist nichts anderes als das Acetylderivat des von Fischer und Hepp[2]) durch Zusammenschmelzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit α-Naphtylaminchlorhydrat und Anilin, neben anderen Verbindungen, erhaltenen sogen. Naphtindulins und geht durch Abspaltung der Acetylgruppe in dieses über.

Dass dieses Naphtindulin kein wirkliches Indulin, sondern ein Aminoderivat des Phenyldinaphtazoniums ist, folgt daraus, dass es durch Behandlung seiner schwefelsauren Lösung mit Natriumnitrit und Alkohol glatt in diese neue Azonium-Verbindung übergeht. Letztere muss als die Stammsubstanz der ganzen Reihe von sogen. Naphtindulinen, welche von den genannten Forschern als Anilino-

[1]) W. F. Sutherst, Thèse, Genf 1899.

[2]) Ann. d. Chem. 272, 332.

naphtindulin, Naphtylviolet, Naphtylblau beschrieben worden sind, angesehen werden.

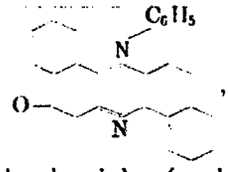
Die entsprechend Gleichung II entstandene Verbindung ist das Acetylderivat eines Isomeren des Naphtindulins, welches als ein Amino-phenylisodinaphtazonium aufzufassen ist, da es durch Entamidiren die Salze des Phenylisodinaphtazoniums liefert. Den beiden so erhaltenen Naphtazoniumchloriden kommen die in obigen Gleichungen enthaltenen Structurformeln (Formel I und II) zu, während das dritte, theoretisch mögliche Isomere:

III

noch zu suchen bleibt.

Ausser vorstehenden dreien, sich von den beiden $\alpha\beta$-Dinaphtazinen ableitenden Azonium-Typen, müssen noch eine ganze Anzahl existiren, die sich von den isomeren Naphtazinen ableiten lassen, mit welchen wir uns jedoch einstweilen nicht zu beschäftigen brauchen.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren tauscht das nach Gleichung II entstandene Product leicht die Aminogruppe gegen Hydroxyl aus, und es entstehen die blutroth gefärbten Salze des entsprechenden Oxyazoniumkörpers. In freiem Zustande existirt dieser nur in Form eines lebhaft grün gefärbten Anhydrids der Formel



welches als Dinaphtophenylprasindon (vergl. die voranstehende Mittheilung) zu bezeichnen ist.

Experimenteller Theil.

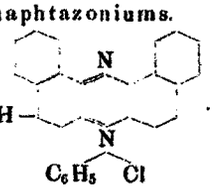
Condensation von 4-Acetamino-1.2-naphtochinon[1]) mit Phenyl-o-naphtylendiaminchlorhydrat[2]).

Ein Gemisch von 9 g Chinon, 10.25 g Chlorhydrat und 70 ccm 95-procentiger Essigsäure wurde in einem Kochkolben während 4 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, indem zeitweise umgeschüttelt wurde. Hierbei krystallisirt das schwerlösliche der beiden Isomeren zum grössten Theil aus; die tief roth

[1]) Diese Berichte 27, 3342. [2]) Diese Berichte 20, 1170.

gefärbte Mutterlauge enthält die Hauptmenge des leicht löslichen Isomeren. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und zur Entfernung der Mutterlauge mit Eisessig gewaschen. Um dieselben ganz rein zu erhalten, krystallisirt man zweimal aus siedendem Alkohol um, wobei die letzten Spuren des leichter löslichen Isomeren in der Mutterlauge bleiben. Um Letzteres zu gewinnen, wurde die dessen Hauptmenge enthaltende, dunkelroth gefärbte Eisessig-Mutterlauge mit 20 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und dann mit destillirtem Wasser auf ½ Liter verdünnt. Nach zweistündigem Stehen wird von dem aus Harz und schwerlöslichen Isomeren bestehenden Niederschlag abfiltrirt, das dunkelrothe Filtrat mit festem Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Aus dem erwähnten, aus Harz und schwerlöslichem Isomeren bestehenden Niederschlag kann der Farbstoff durch Ausziehen mit kochendem Wasser, Filtriren, Fällen mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren des Niederschlags aus Alkohol gewonnen werden. Bisweilen ist den so erhaltenen Krystallisationen noch etwas von dem leichter löslichen Farbstoff beigemengt. So wurden im Ganzen 8.9 g reines schwerlösliches und 3.8 g reines leichtlösliches Chlorid erhalten, was einer Gesammtausbeute von 77 pCt. der Theorie entspricht.

Salze des Acetamino-phenyldinaphtazoniums.

Chlorid, $C_{28}H_{20}N_3OCl$, 

In reinem Zustande bildet das aus Alkohol krystallisirte, schwerer lösliche Chlorid ziegelrothe, grünmetallisch glänzende Nädelchen, welche in kaltem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Alkohol und Eisessig schwer, dagegen in der Hitze in letztgenannten Lösungsmitteln leicht mit gelblich-eosinrother Farbe löslich sind. Diese Lösungen, besonders die verdünnte alkoholische, zeigen starke, orangegelbe Fluorescenz. Engl. Schwefelsäure löst mit violetblauer Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in gelblich-eosinroth übergeht. Zur Analyse wurde das Salz bei 150° getrocknet.

$C_{28}H_{20}N_3OCl$. Ber. C 74.75, H 4.43, N 9.36, Cl 7.89.
Gef. » 74.32, » 4.54, » 9.25, » 7.82.

Nitrat, $C_{28}H_{20}N_3O.NO_3$, bildet in Wasser kaum lösliche, ziegelrothe Nadeln.

Das Platindoppelsalz, rothe, goldglänzende, in Wasser unlösliche Blättchen, wurde zur Analyse bei 150° getrocknet.

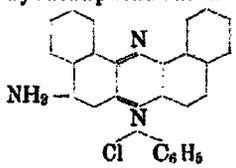
$(C_{28}H_{20}N_3O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 15.77. Gef. Pt 15.48.

Das Bichromat, ein rother, in Wasser unlöslicher, krystallinischer Niederschlag, wurde ebenfalls bei 150° getrocknet, und analysirt.

$(C_{26}H_{20}N_3O)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 9.96. Gef. Cr_2O_3 9.82.

Salze des Amino-phenyldinaphtazoniums.

Chlorid, $C_{26}H_{18}N_3Cl$,



Zur Abspaltung des Acetyls aus dem Acetaminochlorid wurde dieses in alkoholischer Lösung mit ziemlich viel verdünnter Schwefelsäure so lange zum Sieden erhitzt, bis die Flüssigkeit fuchsinroth geworden und keine Nuancenänderung mehr bemerkbar war. Dann wurde der grösste Theil des Alkohols verjagt, mit Kochsalz ausgesalzen, der abgesaugte Niederschlag des Chlorids wiederholt in Wasser gelöst und durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden. Schliesslich wurde dann das Salz aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so dunkelrothe, glänzende Nadeln mit grünem Metallschimmer, welche in Wasser, Alkohol und Eisessig nicht sehr leicht mit fuchsinrother Farbe und prächtiger, feurigrother Fluorescenz löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit rein dunkelblauer Farbe, welche auf Wasserzusatz über Olivengrün in Fuchsinroth übergeht. Zur Analyse wurde das Salz bei 125° getrocknet.

$C_{26}H_{18}N_3Cl$. Ber. Cl 8.71. Gef. Cl 9.04.

Das Nitrat, welches gelegentlich der Chlorbestimmung gewonnen wurde, ist in Wasser kaum löslich und krystallisirt aus Alkohol in schönen, metallgrünen Nadeln. Es wurde zur Stickstoffbestimmung bei 130° getrocknet.

$C_{26}H_{18}N_3 . NO_3$. Ber. N 12.72. Gef. N 12.94.

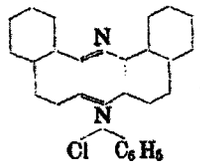
Dass die vorstehend beschriebenen Salze mit denjenigen des von Fischer und Hepp[1]) erhaltenen Naphtindulins identisch sind, wurde durch einen genauen Vergleich der Eigenschaften der freien Base bewiesen. Dieselbe fällt als violetter, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag auf Zusatz von Ammoniak zur wässrigen Lösung des Chlorids aus, wurde abfiltrirt und zwei Mal aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt. So wurden dunkelviolette, messingglänzende Blättchen erhalten, welche, abgesehen von dem einige Grade höheren Schmelzpunkt, welcher bei 253—255° gefunden wurde (Fischer und Hepp geben 248—250° an), in sämmtlichen Reactionen mit der Naphtindulinbase der genannten Forscher übereinstimmten.

[1]) Ann. d. Chem. 272, 382.

Aus der folgenden Umwandlung geht hervor, dass der Körper eine Azonium-Verbindung ist und als das »Rosindulin« des Dinaphtazoniums aufgefasst werden muss.

Salze des Phenyldinaphtazoniums.

Chlorid, $C_{26}H_{17}N_2Cl$,



Zu dessen Darstellung kann man von dem Acetylderivat ausgehen, welches man zunächst durch Erwärmen mit 50-procentiger Schwefelsäure verseift. Die grüne Lösung wird dann abgekühlt und tropfenweise unter Umschütteln mit eiskalter Natriumnitrit-Lösung versetzt, bis sie violet geworden ist. Dann giesst man in dünnem Strahle unter Abkühlen in das doppelte Volum Alkohol, wobei unter Stickstoffentwickelung die Diazo-Gruppe spontan eliminirt wird. Die Lösung nimmt dabei gelbrothe Farbe und sehr starke, hellgrüne Fluorescenz an. Sobald die Gasentwickelung zu Ende ist, verdünnt man einfach mit viel Wasser und fällt das Chlorid durch Zusatz von festem Kochsalz so gut wie vollständig aus. Dann saugt man ab, löst in heissem Wasser, filtrirt und fällt die orangegelbe Lösung mit Salzsäure. Das ausgeschiedene Salz ist durch einmaliges Krystallisiren aus Alkohol analysenrein. Die Ausbeute ist fast die theoretische. Es bildet rothbraune, goldglänzende Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in heissem, ziemlich gut in siedendem Alkohol löslich sind. Besonders letztere Lösung zeigt eine sehr starke, an diejenige des Fluoresceïns erinnernde, gelbgrüne Fluorescenz und orangerothe Farbe, welche in sehr dünner Schicht zart rosenroth erscheint. Zur Analyse wurde das Salz bei 120° getrocknet. Englische Schwefelsäure löst mit rein blauer Farbe, welche auf Wasserzusatz direct in Orangeroth übergeht.

$C_{26}H_{17}N_2Cl$. Ber. C 79.49, H 4.33, Cl 9.04, N 7.13.
Gef. » 79.07, » 4.56, » 8.85, » 7.04.

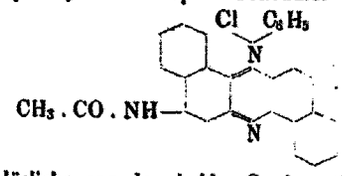
Das Nitrat fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorids durch verdünnte Salpetersäure vollständig als hell ziegelrother krystallinischer Niederschlag aus, welcher aus Alkohol in zweierlei Formen, durchscheinenden, orangerothen Nadeln und undurchsichtig grünen Körnern, krystallisirt.

Das Platindoppelsalz, braune, goldglänzende Blättchen, ist in Wasser unlöslich, wurde bei 120° getrocknet und analysirt.

$(C_{26}H_{17}N_2)_2PtCl_6$. Ber. Pt 17.37. Gef. Pt 17.57.

Salze des Acetaminophenylisodinaphtazoniums.

Chlorid, $C_{28}H_{20}N_3OCl$,



Es ist dieses das leichter lösliche von den beiden Condensationsproducten aus 4-Acetamino-1.2-naphtochinon und Phenylnaphtylendiaminchlorhydrat. Aus Alkohol krystallisirt es in ziegelrothen, verfilzten Nädelchen, welche in diesem Lösungsmittel, sowie in Essigsäure und Wasser, mit dunkelrother Farbe weit löslicher sind, als das Isomere. Diese Lösungen fluoresciren nicht; englische Schwefelsäure löst mit violetblauer Farbe, welche auf Wasserzusatz durch Dunkelgrün in Roth übergeht. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

$C_{28}H_{20}N_3OCl$. Ber. C 74.75, H 4.43, Cl 7.89, N 9.36.
Gef. » 75.02, » 4.23, » 8.01, » 9.60.

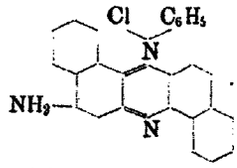
Das Nitrat wurde gelegentlich der Chlorbestimmung als in salpetersäurehaltigem Wasser fast unlösliche, dunkelrothe Nädelchen erhalten.

Das Bichromat ist ein violetrothes, in Wasser fast unlösliches Pulver.

$(C_{28}H_{20}N_3O)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 9.96. Gef. Cr_2O_3 9.92.

Salze des Aminophenylisodinaphtazoniums.

Chlorid, $C_{26}H_{18}N_3Cl$,



Das Chlorid des Acetylderivates wird in möglichst wenig englischer Schwefelsäure kalt gelöst und langsam in Antheilen soviel Wasser hinzugesetzt, dass die Flüssigkeit grün wird. Die dabei frei werdende Wärme genügt nur zur theilweisen Verseifung. Um diese zu vervollständigen, wird noch 5 Minuten auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von viel Wasser wird die Lösung schmutzig-blauviolet und das Sulfat des Aminokörpers krystallisirt rasch und vollständig in Gestalt dunkelgrüner Nadeln. Um daraus das Chlorid zu erhalten, löst man wiederholt in Wasser und fällt mit festem Kochsalz. Schliesslich krystallisirt man das Chlorid aus siedendem Alkohol um. Man erhält grüne Nadeln, welche sich in Alkohol mit grünblauer, in Wasser mit violetblauer Farbe ziemlich leicht

lösen. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

$C_{26}H_{18}N_3Cl$. Ber. Cl 8.71. Gef. Cl 8.34.

Englische Schwefelsäure löst mit violetblauer Farbe, welche auf Wasserzusatz über Reingrün und Braungelb in Violetblau übergeht.

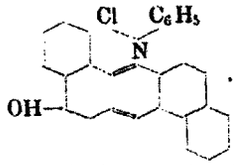
Das Nitrat fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure in feinen, blaugrünen, in Wasser schwer, in verdünnter Salpetersäure ganz unlöslichen Nädelchen. Aus Alkohol krystallisirt es in hübschen, grünblauen, schwach kupferglänzenden Prismen. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

$C_{26}H_{18}N_3 . NO_3$. Ber. N 12.72. Gef. N 13.01.

Durch Entamidiren entsteht aus den vorstehend beschriebenen blauen Salzen eine gelbe, deutlich fluorescirende Azoniumverbindung, welche jedoch noch nicht eingehender untersucht werden konnte und daher später zu beschreiben ist.

Salze des Oxyphenylisodinaphtazoniums.

Chlorid, $C_{26}H_{17}N_2OCl$,



Die Salze dieses Körpers bilden sich mit theoretischer Ausbeute, wenn man die mit überschüssiger Mineralsäure versetzten Lösungen der vorstehend beschriebenen Aminoverbindungen einige Zeit zum Sieden erhitzt. Man braucht letztere indessen nicht zu isoliren, sondern kocht die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Suspension des Aminosulfats, so wie man dieselbe durch Verseifen der Acetylverbindung erhalten hat, so lange, bis Alles mit fuchsinrother Farbe in Lösung gegangen ist. Lässt man nun erkalten, so krystallisirt das Sulfat der Oxyverbindung vollständig in braunrothen Nadeln, welche man absaugt und durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit verdünnter Salzsäure in das Chlorid überführt. Dasselbe bildet chokoladenfarbene Nädelchen, welche in Wasser und Alkohol nicht leicht mit rein rother Farbe löslich sind. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

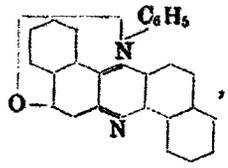
$C_{26}H_{17}N_2OCl$. Ber. Cl 8.69. Gef. Cl 8.56.

Englische Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe, welche auf Wasserzusatz in Hellroth übergeht.

Das Nitrat fällt auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Chlorids in violetbraunen, in Wasser fast unlöslichen Nädelchen aus. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{26}H_{17}N_2O . NO_3$. Ber. N 9.42. Gef. N 10.05.

Die Base scheint nur in der Anhydridform des

Dinaphtoprasindons, 

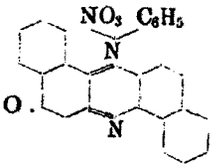
,

zu existiren. Letzteres scheidet sich als lebhaft smaragdgrün gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man die Lösungen seiner Salze mit überschüssigem Ammoniak oder mit Alkalicarbonaten versetzt. Aus siedendem Alkohol krystallisirt es in blaugrünen glänzenden Blättchen.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknete, fein gepulverte Substanz angewendet.

$C_{30}H_{16}N_2O$. Ber. C 83.87, H 4.30, N 7.52.
Gef. » 84.02, » 4.79, » 7.20.

Salze des Acetoxyphenylisodinaphtazoniums.

Nitrat, 

.

Essigsäureanhydrid wirkt auf das Prasindon unter Aufhebung der Anhydrid-Bindung schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit ein, indem das Acetat des Acetoxyphenylisodinaphtazoniums entsteht. Zur Darstellung des Nitrats übergiesst man 2 g Indon mit 10 ccm Essigsäureanhydrid, schüttelt zeitweise um, bis Alles mit rothgelber Farbe in Lösung gegangen ist, vermischt mit dem 10-fachen Gewicht Wasser, filtrirt nach ½ Stunde durch ein Faltenfilter und versetzt tropfenweise mit verdünnter Salpetersäure, wodurch das Nitrat krystallinisch ausfällt. Zur Reinigung wird dieses nach dem Abfiltriren in wenig Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Nach zweimaliger Wiederholung letzterer Operation bildet das Salz messingglänzende braunrothe Blättchen, welche sich in Wasser und Alkohol leicht mit gelbrother Farbe und starker gelber Fluorescenz auflösen. Zur Analyse musste das Salz bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, da es sich bei höherer Temperatur zersetzt.

$C_{38}H_{19}N_3O_5$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.69.

Das Platin-Doppelsalz, aus der wässrigen Lösung des Nitrats mittels Platinchlorwasserstoff gefällt, bildet gelbrothe, goldglänzende Blättchen, welche, in Wasser unlöslich, sich ohne Zersetzung bei 105° trocknen lassen.

$(C_{28}H_{19}N_2O_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 15.75. Gef. Pt 15.60.

Genf, 19. März 1899. Universitätslaboratorium.

137. Julius Schlinck: Zur Kenntniss des Pyrrolidins.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. März.)

Das Pyrrolidin, welches bei der Reduction des Pyrrolins[1]), des Aethylencyanids[2]) und des Succinimids[3]) entsteht, ferner aus salzsaurem Tetramethylendiamin durch Destillation[4]) und durch Alkali aus δ-Chlorbutylamin[5]) erhalten wird, ist ziemlich schwer zugänglich und daher noch wenig untersucht.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Dr. S. Gabriel habe ich einige Versuche ausgeführt, welche auf eine bequemere Herstellungsmethode des Pyrrolidins, sowie auf die Darstellung einiger bis jetzt unbekannter Pyrrolidinderivate abzielten.

I. Pyrrolidin aus δ-Phenoxybutylamin.

Die von S. Gabriel angegebene Darstellungsmethode geht vom Trimethylenchlorobromid, $Cl.CH_2.CH_2.CH_2.Br$, aus, das zunächst durch Cyankalium in γ-Chlorbutyronitril, $Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CN$, übergeführt und dann mit Phenolnatrium in Phenoxybutyronitril, $C_6H_5O.(CH_2)_3.CN$, verwandelt wird. Letzteres führt man durch Reduction mittels Natrium in alkoholischer Lösung in das Phenoxybutylamin, $C_6H_5O.(CH_2)_4.NH_2$, über, welches mit concentrirter Salzsäure bei 180—185° salzsaures δ-Chlorbutylamin, $Cl.(CH_2)_4.NH_2$, ergiebt. Diese Base wird durch Kali in Pyrrolidin verwandelt. Bei Wiederholung dieses Verfahrens habe ich aus 200 g Trimethylenchlorobromid ca. 15 g Pyrrolidin, also nur ca. 17 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten. Ich versuchte daher, diese Darstellungsweise rationeller zu gestalten.

II. Pyrrolidin aus δ-Methoxybutylamin.

Es lag die Wahrscheinlichkeit vor, dass die Abspaltung einer Oxyalkylgruppe durch Salzsäure sich leichter vollziehen würde, als

[1]) Ciamician und Magnaghi, Gazz. chim. 15, 483.
[2]) A. Ladenburg, diese Berichte 19, 782.
[3]) Ders. ebend. 20, 2215. [4]) Ders. ebenda 20, 442.
[5]) S. Gabriel, ebend. 24, 3234.

diejenige der Phenoxygruppe. Ich unternahm daher zunächst Versuche, die den benutzten Phenoxyverbindungen entsprechenden Methoxykörper darzustellen.

Das Ausgangsmaterial bildete auch hier das Trimethylenchlorobromid. Aus diesem wurde zunächst nach Perkin[1]) Chlormethoxypropan, $CH_3O.(CH_2)_3.Cl$ vom Sdp. 116—118° in einer Ausbeute von ca. 40 pCt. der Theorie hergestellt.

γ-Methoxybutyronitril, $CH_3O.CH_2.CH_2.CH_2.CN$.

20 g Methoxychlorpropan wurden mit wenig Methylalkohol und der berechneten Menge gepulverten Cyankaliums während 2—3 Stunden im Schüttelapparat bei 100—120° digerirt. Den stark nach Isonitril riechenden Röhreninhalt versetzte man mit wenig Wasser, entzog der klaren Lösung das Nitril durch Aether, und destillirte die nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende ölige Flüssigkeit. Die bei 172—175° übergehende Fraction ergab bei der Analyse folgende Resultate:

C_5H_9ON. Ber. C 60.60, H 9.09, N 14.14.
Gef. » 60.21, » 9.21, » 13.89.

Das Methoxybutyronitril ist eine ölige, wasserhelle Flüssigkeit von äusserst durchdringendem, unangenehmem Geruch, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Die Ausbeute beträgt annähernd 50 pCt. der Theorie.

δ-Methoxybutylamin $CH_3O.(CH_2)_4.NH_2$.

Man löst 7.5 g Nitril in einem Rundkolben in 200 ccm Methylalkohol und fügt Natrium (ca. 15 g) in kleinen Portionen langsam hinzu. Nach Auflösung des Metalls wird der Alkohol sammt der gebildeten Base mit Wasserdampf abgetrieben. Hierauf säuert man das Destillat mit verdünnter Salzsäure schwach an und dampft es auf dem Wasserbade so weit wie möglich ein. Es hinterbleibt eine ölige, stark hygroskopische Masse von salzsaurem δ-Methoxybutylamin, aus der mittels festen Alkalis sich die freie Base als Oel abscheidet. Die ölige Schicht wurde fractionirt und die bei 142—145° übergehende Menge zur Analyse verwendet. Dieselbe ergab jedoch nur annähernde Werthe, da die freie Base äusserst schnell Wasser und Kohlensäure anzieht, mit denen sie krystallinische Krusten bildet. Statt der Base wurden daher die unten beschriebenen Derivate und Salze analysirt. Die Base ist ein stark alkalisch reagirendes, wasserhelles Oel von penetrantem, schweissartigem Geruch, das mit Säuren weisse Nebel bildet, und in Wasser, Alkohol und Aether sich leicht löst. Ihr Hydrochlorat wird als äusserst hygroskopische, krystallinische, leicht in Alkohol lösliche Masse erhalten, wenn man eine salzsaure Lösung der Base auf dem Wasserbade eindampft und den hinter-

[1]) Perkin, Chem. Soc. 65, 596.

bliebenen Syrup längere Zeit im Exsiccator stehen lässt. Die Ausbeute an Base betrug 5 g, d. h. ca. 64 pCt der Theorie.

Ihr Platinsalz, $(C_5H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$, scheidet sich aus concentrirter Lösung in glänzenden, goldgelben Blättchen ab, die sich in heissem Alkohol leicht lösen, in Aether dagegen vollständig unlöslich sind. Das Salz beginnt bei ca. 175° sich stark zu zersetzen, ohne dabei zu schmelzen.

$C_{10}H_{28}N_2O_2PtCl_6$. Ber. 31.54. Gef. 31.34.

Phenyl- δ-Methoxybutylthioharnstoff, $C_6H_5.NH.CS.NH.(CH_2)_4.OCH_3$.

δ-Methoxybutylamin vereinigt sich mit Phenylsenföl unter heftiger Wärmeentwickelung, zu dem genannten Thioharnstoff. Man befreit das ölige Product von überschüssigem Phenylsenföl mit Wasserdampf. Der Thioharnstoff scheidet sich aus heissem Wasser in seideglänzenden Tafeln und Prismen vom Schmp. 70.5° ab; sie lösen sich nur wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

$C_{12}H_{18}ON_2S$. Ber. S 13.45, N 11.76.
Gef. » 11.76, » 11.81.

Nach den vorstehend beschriebenen Versuchen wurden also 25.6 pCt. der Theorie Methoxybutylamin (bezogen auf angewandtes Trimethylenchlorobromid) erhalten, während die Ausbeute an Phenoxybutylamin sich nach dem erstgenannten Verfahren nicht viel niedriger, nämlich auf 19 pCt., stellt. Dies veranlasste mich, die begonnenen Versuche abzubrechen und nunmehr die Verwendung einer Oxyalphylgruppe mit höherem Kohlenstoffgehalt, als die Phenoxygruppe, einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke wählte ich statt des Phenols das *p*-Kresol.

III. Pyrrolidin aus δ-*p*-Kresoxybutylamin.

γ-Chlorbutyronitril und *p*-Kresolnatrium.

7 g metallisches Natrium wurden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst, 38.5 g *p*-Kresol, alsdann 30 g Chlorbutyronitril hinzugegeben und das Gemisch am Rückflusskühler $1^1/_2$ Stunden lang im Sieden erhalten, wobei sich reichlich Chlornatrium abschied. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand zur Lösung des Salzes mit Wasser versetzt, die aufschwimmende Oelschicht nach Zusatz von wenig Aether abgehoben und mehrmals fractionirt; die Hauptmenge ging zwischen 295—300° über. Die Fraction 296—298° wurde zur Analyse verwendet: sie besteht aus γ-*p*-Kresoxybutyronitril, $C_7H_7O.(CH_2)_3.CN$:

$C_{11}H_{13}ON$. Ber. C 75.43, H 7.43, N 8.00.
Gef. » 75.21, » 7.65, » 8.35.

Das *p*-Kresoxybutyronitril ist ein schwach gelb gefärbtes Oel von nicht unangenehmem, bittermandelölartigem Geruch, kaum löslich

in Alkohol und Aether. Bei längerem Stehen krystallisirt dasselbe in kleinen Tafeln vom Schmelzpunkt ca. 17—18°.

Zur Gewinnung der dem Nitril entsprechenden Säure erhitzte ich 4 g γ-Kresoxybutyronitril mit 200 ccm concentrirter Salzsäure 2 Stunden lang auf dem Wasserbade. Es scheidet sich **p-Kresoxybuttersäure**, $C_7H_7O.(CH_2)_3.COOH$ als gelbes Oel ab, das beim Erkalten erstarrt. Man befreit es auf Thon von anhaftendem unzersetztem Nitril und krystallisirt es aus Ligroïn um. Die reine p-Kresoxybuttersäure bildet weisse seideglänzende Blättchen vom Schmp. 87°, die sich in Wasser sehr wenig, in Alkohol leichter lösen.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.
Gef. » 67.85, » 7.55.

Um die Reduction des Nitrils zu

δ-p-Kresoxybutylamin, $C_7H_7O.(CH_2)_4.NH_2$,

zu bewerkstelligen, werden 20 g Nitril in 530 ccm absolutem Alkohol am Rückflusskühler langsam mit 40 g Natrium versetzt. Nach Auflösung des Metalls wird der Alkohol mit Dampf abgeblasen und der Kolbeninhalt mit Aether geschüttelt, der das abgeschiedene Oel aufnimmt. Der ätherischen Lösung entzieht man die Base mit verdünnter Salzsäure. Die saure Lösung wird auf dem Wasserbad völlig eingedampft, wobei ein krümliches, krystallinisches Chlorhydrat (ca. 21 g) hinterbleibt. Die daraus abgeschiedene Base geht bei 262—271° über und bildet ein unangenehm fäcalartig riechendes Oel von hellgelber Farbe, das an der Luft schnell Wasser und Kohlensäure anzieht und dabei zu krystallinischen Krusten erstarrt.

$C_{11}H_{17}NO$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.72.

Die Base reagirt stark alkalisch und löst sich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Aether. Sie wurde durch folgende Salze und Derivate noch näher charakterisirt. Ihr **Hydrochlorat** schiesst aus concentrirter Salzsäure in seideglänzenden Nadeln an, die an der Luft schnell zerfliessen.

Das **Chloroplatinat**, $(C_{11}H_{18}NO)_2.PtCl_6$, scheidet sich aus lauwarmer salzsaurer Lösung in grossen, gelben, rhombischen Prismen ab, welche zackenförmig aneinander gelagert sind.

$C_{22}H_{36}O_2N_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.48. Gef. Pt 25.46.

Das Salz schmilzt unter starkem Aufschäumen nach vorhergegangener theilweiser Zersetzung bei 216°.

Das **Chloraurat**, $C_{11}H_{18}NO.AuCl_4$, fällt aus verdünnt salzsaurer Lösung als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Es schiesst aus heissem Wasser oder Alkohol in grossen goldgelben Tafeln und Prismen an, die nach vorhergegangener Zersetzung bei 73° schmelzen und allmählich eine dunkelgrüne Farbe annehmen.

$C_{11}H_{18}ONAuCl_4$. Ber. Au 37.87. Au 37.89.

Das Chromat, $(C_{11}H_{18}NO)_2Cr_2O_7$, bildet goldgelbe Blättchen resp. grosse rhombische Tafeln. Es löst sich in Wasser nur wenig, beginnt bei 80° zu schmelzen und zerfällt vollständig bei 122°.

$C_{22}H_{36}O_9N_2Cr_2$. Ber. Cr_2O_3 26.51. Gef. Cr_2O_3. 26.47.

Das Pikrat, $(C_{11}H_{17}NO)C_6H_3N_3O_7$, schiesst aus heissem Wasser in langen gelben Nadeln an, die sich an der Luft allmählich orangeroth färben. Sie lösen sich schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und schmelzen unter vorangehender Sinterung bei 151—152°.

$C_{17}H_{20}O_8N_4$. Ber. C 50.00, H 4.90, N 13.72.
Gef. » 49.82, » 5.23. » 13.81.

Mit Phenylsenföl vereinigt sich die Base unter heftiger Selbsterwärmung zu

Phenyl-*p*-Kresoxybutyl-Thioharnstoff,
$C_6H_5 . NH . CS . NH . (CH_2)_4 . OC_7H_7$.

Das Product wird durch Wasserdampf von überschüssigem Senföl gereinigt und schiesst aus heissem Wasser oder Alkohol in schönen, zackenförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 107.5—109° an.

$C_{18}H_{22}N_2SO$. Ber. S 10.19. Gef. S 10.38.

Die Spaltung des δ-Kresoxybutylamins zu δ-Chlorbutylamin vollzieht sich quantitativ durch Erhitzen der Base mit dem dreifachen Gewichte rauchender Salzsäure im Rohr und zwar in 10 Stunden schon bei 100°, während S. Gabriel die Phenoxybase bei 180—185° zerlegt hat.

Die Gesammtausbeute an Pyrrolidin ist nach beiden Verfahren anscheinend gleich, doch scheint sich die Abtrennung des Kresoxyls etwas leichter zu vollziehen, als die des Phenoxyls.

IV. Andere Versuche zur Darstellung des Pyrrolidins.

1. Aus *Succinimid*. A. Ladenburg[1]) hat durch Reduction von Succinimid Pyrrolidin erhalten, doch konnte diese Bildungsweise infolge äusserst minimaler Ausbeuten als Darstellungsmethode nicht in Betracht kommen. Ladenburg verfuhr bei der Reduction in der Weise, dass er eine siedende, absolut alkoholische Lösung von Succinimid langsam mit einem grossen Ueberschuss von metallischem Natrium versetzte. Ich modificirte nun diesen Versuch in der Art, dass ich anstatt des Aethylalkohols reinen, von Basen befreiten[2]) Amylalkohol verwendete, wobei ich hoffte, durch eine höhere Temperatur bei der Reduction bessere Ausbeuten zu erzielen. Zu diesem Zwecke löste ich 5 g Succinimid in 600 ccm Amylalkohol und erhitzte die Lösung am

[1]) A. Ladenburg, diese Berichte 16, 1149; 20, 2215.

[2]) E. Bamberger u. Einhorn, diese Berichte 30, 225; Haitinger, Monatsh. f. Chem. 3, 688.

Rückflusskühler bis zum Sieden. Da ich fürchtete, dass das leicht flüchtige Pyrrolidin vom Wasserstoffgas fortgeführt werden könnte, befestigte ich an der oberen Oeffnung des Rückflusskühlers einen doppeltdurchbohrten Kork, durch den einerseits eine dünne Röhre zu einer mit verdünnter Salzsäure beschickten Vorlage führte, andererseits eine weitere, verschliessbare Röhre gesteckt war, durch welche Natriumstücke (25 g) eingeworfen wurden. Nach Beendigung der Reaction dampfte ich den Inhalt der Vorlage ein und erhielt ca. 1.5 g Salmiak ohne Spuren von Pyrrolidin, sodass letzteres, wenn es entstanden, sich in amylalkoholischer Lösung befinden musste. Ich destillirte nun den Kolbeninhalt mit Wasserdampf. Das Destillat (2 Schichten) wurde angesäuert, der Amylalkohol von der wässrigen Lösung getrennt, und diese eingedampft. Es hinterblieb eine kleine Menge (ca. 0.4 g) eines Gemischs von Salmiak und salzsaurem Pyrrolidin. Letzteres wurde über das Jodwismuthsalz in charakteristische Salze übergeführt.

Die erhaltenen Ausbeuten waren demnach so gering, dass auch diese Methode nicht zur Darstellung von Pyrrolidin dienen kann.

2. Aus *Pyrrolidon*, $(CH_2)_3 < {}^{CO}_{NH}$ [1]. Diese Base bildet sich glatt durch Destillation der γ-Amidobuttersäure. Gelänge es daher, das Sauerstoffatom dieses Körpers durch Wasserstoff zu ersetzen, so wäre damit eine verhältnissmässig gute Darstellungsmethode für Pyrrolidin gegeben, da die Herstellung der γ-Amidobuttersäure ziemlich einfach ist.

Zur Reduction trug ich in eine siedende Lösung von 2 g Pyrrolidon in 150 ccm basenfreien Amylalkohols 8 g Natrium ein, blies nach Lösung des Metalls Wasserdampf durch die Flüssigkeit und behandelte das Destillat ebenso, wie vorher bei der Reduction des Succinimids angegeben ist. Die salzsaure Lösung hinterliess beim Verdunsten ein Gemisch von Salmiak und salzsaurem Pyrrolidin, welches durch das Pikrat und Goldsalz identificirt wurde und nur etwa 0.4 g betrug.

3. Aus *Pyrrol* konnte ich weder mit Natrium in Methyl- sowie Aethyl-Alkohol, noch mit Aluminiummetall in wässriger Lösung eine Bildung von Pyrrolidin constatiren.

Derivate des Pyrrolidins.

1. Benzylpyrrolidin, $C_4H_8N.C_7H_7$.

Benzylchlorid wirkt auf Pyrrolidin unter heftiger Wärmeentwickelung ein. Es entsteht eine ölige Flüssigkeit; ihre Lösung in verdünnter Salzsäure wird zur Entfernung des überschüssigen Benzylchlorids mit Aether ausgeschüttelt, dann auf dem Wasserbade ein-

[1] S. Gabriel, diese Berichte 22, 3335.

geengt und mit Kalilauge versetzt. Dabei scheidet sich Benzylpyrrolidin als eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 237° und von schwachem unangenehmem Geruch ab. An der Luft zieht es schnell Wasser und Kohlendioxyd an unter Bildung weisser Krusten. Es ist leichter als Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

$C_{11}H_{15}N$. Ber. C 81.99, H 9.32, N 8.70.
Gef. » 81.73, » 9.44, » 8.92.

Salze des Benzylpyrrolidins. Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}N . HCl$, krystallisirt aus stark saurer Lösung in grossen, rhombischen, zerfliesslichen Tafeln.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{16}N)_2PtCl_6$, scheidet sich in langen gelbrothen Nadeln ab, welche bei 156° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol.

$(C_{11}H_{16}N)_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.54. Gef. 26.61.

Das Chloraurat, $C_{11}H_{16}N . AuCl_4$, krystallisirt aus lauwarmer Lösung in kleinen, zu Gruppen gehäuften Prismen von citronengelber Farbe, die bei 120° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser und Aether fast unlöslich sind.

$C_{11}H_{16}NAuCl_4$. Ber. Au 39.20. Gef. 39.22.

Das Pikrat, $(C_{11}H_{15}N)C_6H_3N_3O_7$, fällt in dünnen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 128° aus und löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

$C_{17}H_{18}N_4O_7$. Ber. N 14.36. Gef. 14.50.

Benzylpyrrolidin und Jodmethyl vereinigen sich unter starker Wärmeentwickelung zu einem quaternären Ammoniumjodid, welches beim Erkalten zu einer gelblichen Masse erstarrt, die in Säuren, Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Da es nicht gelang, diese Verbindung in eine krystallinische Form zu bringen, so wurde die Base $C_4H_8:N:(CH_3)(C_7H_7)OH$ durch nachfolgende Salze charakterisirt.

a) Das Pikrat, $C_{12}H_{18}N . C_6H_3N_3O_7$, fällt in feinen Krystallkörnern und Nadeln aus. Es schiesst aus heissem Wasser in grossen, citronengelben Prismen an, die bei 119° unter Dunkelfärbung schmelzen und in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind. Es verpufft beim Erhitzen.

$C_{18}H_{20}N_4O_7$. Ber. C 53.46, H 4.95, N 13.86.
Gef. » 53.72, » 4.93, » 13.88.

Durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber geht das Jodid in das entsprechende Chlorid über, welches nach dem Eindampfen der Lösung als braungelbe, leichtlösliche, amorphe Masse zurückblieb und mit Platinchlorid und Goldchlorid die entsprechenden Salze gab:

b) Das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{18}N)_2PtCl_6$, scheidet sich aus stark salzsaurer Lösung in grossen, rhombischen Tafeln ab. Es schmilzt unter Dunkelfärbung bei 183 — 184°.

$C_{24}H_{36}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.59. Gef. 25.60.

c) Das Chloraurat, $C_{12}H_{18}N.AuCl_4$, wird aus einer lauwarmen, stark verdünnten, salzsauren Lösung erhalten. Es bildet goldgelbe, sternförmig gruppirte Nadeln (Prismen), die an den Enden zugespitzt sind. Schmp. 90.5°. Dieselben sind schwer löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol.

$C_{12}H_{18}NAuCl_4$. Ber. Au 38.13. Gef. 38.52.

2. *p*-Nitrobenzylpyrrolidin, $NO_2.C_6H_4.CH_2.N:C_4H_8$.

Da *p*-Nitrobenzylchlorid auf Pyrrolidin heftig einwirkt, benutzt man ein Verdünnungsmittel. 5 g *p*-Nitrobenzylchlorid werden in soviel heissem Alkohol gelöst, dass beim Erkalten keine Abscheidung mehr erfolgt, dann giebt man 3 g Pyrrolidin in alkoholischer Lösung langsam hinzu, wobei Gelbfärbung eintritt. Hierauf wird das Gemisch im Rohr 2 Stunden lang auf 100° erhitzt, wobei die anfänglich gelbe Färbung in eine intensiv rothe umschlägt. Alsdann destillirt man das Lösungsmittel ab und verdünnt mit Wasser, worauf sich ein dunkelbraunes, klebriges Oel abscheidet, das man mit Wasserdampf abbläst. Die übergehenden, hellgelben Oeltropfen haben schwach alkalische Reaction. Sie werden mittels Aether von der wässrigen Schicht getrennt und der ätherischen Lösung durch verdünnte Salzsäure entzogen, wobei eventuell vorhandenes, unverändertes *p*-Nitrobenzylchlorid im Aether zurückbleibt. Die salzsaure Lösung wird auf dem Wasserbade eingeengt und aus ihr die Base durch verdünntes Alkali abgeschieden.

Das *p*-Nitrobenzylpyrrolidin bildet ein angenehm aromatisch riechendes, hellgelbes Oel, das sich nicht unzersetzt destilliren lässt, in Alkohol, Aether, sowie verdünnten Säuren leicht löslich, in Wasser dagegen fast unlöslich ist. Die Ausbeute ist gut. Die Formel der Base wurde durch nachfolgende Salze festgelegt.

Das Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2O_2.C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich in feinen citronengelben Nadeln oder derben Prismen ab, löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether und schmilzt bei 151—153°.

$C_{17}H_{17}O_9N_5$. Ber. C 46.89, H 3.91, N 16.09.
Gef. » 46.75, » 4.12, » 16.12.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{14}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$ scheidet sich aus stark salzsaurer Lösung als feiner krystallinischer Niederschlag ab. Es ist löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei ca. 160° unter vorhergehender Zersetzung.

$C_{22}H_{30}N_4O_4PtCl_6$. Ber. Pt 23.72. Gef. 23.76.

Das Chloraurat, $C_{11}H_{14}N_2O_2 . HAuCl_4$, bildet feine gelbe Prismen, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind und bei 155° unter starker Zersetzung schmelzen.

$C_{11}H_{15}N_2O_2AuCl_4$. Ber. Au 36.10. Gef. 36.22.

3. *o*-Nitrobenzylpyrrolidin, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N : C_4H_8$.

Diese Base entsteht wie das vorherbeschriebene *p*-Nitrobenzylpyrrolidin und wird auf analogem Wege isolirt. Sie bildet ein nicht unzersetzt destillirbares, gelbliches Oel von angenehmem aromatischem Geruch und zeigt schwach alkalische Reaction. Die Formel wurde durch nachfolgende Salze festgelegt.

Das Chloraurat, $C_{11}H_{14}N_2O_2 . HAuCl_4$, feine goldgelbe Prismen und Tafeln, ist leicht löslich in Aether, schwer löslich in Wasser und Alkohol und schmilzt nach vorangehender schwacher Zersetzung bei ca. 160° unter Aufschäumen.

$C_{11}H_{15}O_2N_2AuCl_4$. Ber. Au 36.10. Gef. 36.28.

Das Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2O_2 . C_6H_3N_3O_7$, tritt in grossen, goldgelben Nadeln und rhombischen Prismen auf, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Sie schmelzen bei 152.5° unter Dunkelfärbung.

$C_{17}H_{17}O_9N_5$. Ber. C 46.89, H 3.91.
Gef. » 46.97, » 3.92.

4. Substituirte Pyrrolidin-Thioharnstoffe, $C_4H_8 : N . CS . NH . R$.

Diese durch die Einwirkung von Pyrrolidin auf aromatische wie aliphatische Senföle leicht erhältlichen Körper zeichnen sich durch leichte Bildung und vorzügliche Krystallisationsfähigkeit aus, sodass sie zum Nachweis des Pyrrolidins dienen können.

Pyrrolidinphenylthioharnstoff, $C_4H_8N . CS . NH . C_6H_5$, krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in feinen durchsichtigen Nadeln und rhombischen Tafeln von beträchtlicher Grösse und seideartigem Glanz; sie schmelzen bei 148.5° und sind auch in Aether löslich.

$C_{11}H_{14}N_2S$. Ber. S 15.53. Gef. S 15.47.

Pyrrolidinmethylthioharnstoff, $C_4H_8N . CS . NH . CH_3$, wird aus den Componenten in Benzol- oder Aether-Lösung bereitet und scheidet sich in feinen weissen Nadeln ab, die aus heissem Wasser, Alkohol oder Aether in langen Nadeln vom Schmp. 117° anschiessen.

$C_6H_{12}N_2S$. Ber. S 22.22. Gef. S 22.21.

Pyrrolidinäthylthioharnstoff, $C_4H_8N . CS . NH . C_2H_5$, entsteht wie die Methylverbindung, krystallisirt aus heissem Alkohol oder Wasser in silberglänzenden, weissen Blättchen resp. quadratischen Tafeln und schmilzt bei 91°.

$C_7H_{14}N_2S$. Ber. S 20.25. Gef. S 20.29.

Pyrrolidinallylthioharnstoff, $C_4H_8N.CS.NH.C_3H_5$, ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leichter in Alkohol, und schiesst aus beiden in schönen seideglänzenden Blättchen an, die bei 70° unter vorhergehender Sinterung schmelzen.

$C_8H_{14}N_2S$. Ber. S 18.80. Gef. S 18.81.

Pyrrolidinallyl-ψ-thioharnstoff,

Die Umlagerung des Allylharnstoffs und Allylthioharnstoffs in isomere Basen ist von S. Gabriel[1]) beschrieben worden. Das nämliche Verhalten zeigen, wie durch die Versuche von B. Prager[2]) und C. Avenarius[3]) dargelegt wurde, die Substitutionsproducte des Allylthioharnstoffes beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100°. Es war daher beim Pyrrolidinallyl-thioharnstoff eine ähnliche Umlagerung zu erwarten.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich 2 g Pyrrolidinallylthioharnstoff mit 6 ccm rauchender Salzsäure 2 Stunden lang im Einschlussrohr auf 100°. Der dunkelbraun gefärbte Röhreninhalt hinterliess auf dem Wasserbade eine syrupartige, dunkel gefärbte Masse, die bei längerem Stehen nicht erstarrte. Das Product wurde mit starker Kalilauge versetzt, worauf sich ein gelb gefärbtes Oel abschied, dessen Siedepunkt trotz der geringen zur Verfügung stehenden Mengen sich ziemlich scharf auf 245—250° einstellte. Die alkalisch reagirende Base bildet ein bewegliches Oel von unangenehm fäcalartigem Geruch, das sich im Wasser kaum löst, mit Alkohol, Aether und verdünnten Säuren dagegen mischbar ist. Ihre Formel wurde durch die Analyse der folgenden Salze festgestellt.

a) Das Chloraurat, $C_8H_{15}N_2SAuCl_4$, scheidet sich in kleinen, verfilzten, gelben Nadeln aus und schiesst aus wenig heissem Wasser in grossen gelben Prismen vom Schmp. 107—108° an.

$C_8H_{15}N_2SAuCl_4$ Ber. Au 38.51. Gef. 38.48.

b) Das Chloroplatinat, $(C_8H_{15}N_2S)_2PtCl_6$, krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, rothen, an den Enden zugespitzten Säulen, beginnt bei 182° sich zu zersetzen und schmilzt bei 201° unter starkem Aufschäumen.

$C_{16}H_{30}N_4S_2PtCl_6$ Ber. Pt 25.94 Gef. 26.22.

5. Pyrrolidin und γ-Chlorpropylphenoläther.

4 g Pyrrolidin wurden mit 5 g *p*-Chlorpropylphenoläther, $C_6H_5O.(CH_2)_3.Cl$, 3 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Es bildete sich ein Syrup, der beim Erkalten zu

[1]) S. Gabriel, diese Berichte 22, 1139, 2984.
[2]) B. Prager, diese Berichte 22, 2991.
[3]) C. Avenarius, diese Berichte 24, 265.

einer krystallischen Masse erstarrte. Dieselbe wurde mit verdünnter Salzsäure übersättigt, überschüssiger γ-Chlorpropylphenoläther durch Uebertreiben mit Wasserdampf beseitigt und alsdann die Base aus der sauren Lösung durch Kali abgeschieden. Es resultirte, wie die Analyse eines Platinsalzes zeigte, das erwartetete *N*-γ-Phenoxypropylpyrrolidin, $C_6H_5O.(CH_2)_3.N:C_4H_8$, als braunes Oel, das nach wiederholtem Waschen mit Wasser und nachherigem Trocknen einen constanten Siedepunkt von 288.5° zeigte. Es besitzt einen widerwärtigen Geruch, stark alkalische Reaction und löst sich leicht in verdünnten Säuren, Alkohol und Aether, nicht in Wasser.

Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{19}NO)_2H_2PtCl_6$, tritt in feinen Nadeln und dünnen Blättchen von rothgelber Farbe auf, die bei 160—161° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{26}H_{40}O_2N_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.87. Gef. Pt 23.72.

Um die Phenoxygruppe obiger Base gegen Halogen auszutauschen, wurde der von S. Gabriel und R. Stelzner[1]) bei der Darstellung von *N*-γ-Brompropylpiperidin, $C_5H_{10}N.(CH_2)_3.Br$, aus Phenoxypropylpiperidin eingeschlagene Weg benutzt. Demgemäss erhitzte ich 3 g *N*-γ-Phenoxypropylpyrrolidin mit der fünffachen Menge bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure ca. 15 Std. lang im Einschlussrohr auf 100°. Das Rohr enthielt eine dunkel gefärbte, syrupartige Masse, auf der Phenol in grossen Oeltropfen schwamm. Die Lösung wurde zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure und des Phenols vollständig eingedampft. Das hinterbleibende, syrupartige, in der Kälte erstarrende *N*-γ-Brompropylpyrrolidinbromhydrat, $C_4H_8:N.(CH_2)_3Br.HBr$, wurde in wenig Wasser gelöst, von Spuren Phenols durch Ausäthern befreit und die wässrige Lösung eingedampft. Es restirte eine in der Kälte erstarrende Krystallkruste, die an der Luft leicht zerfloss und sich deshalb nicht zur Analyse eignete. Die in ihr enthaltene Base wurde durch das Pikrat näher charakterisirt.

Das Pikrat, $C_4H_8N.(CH_2)_3.Br$, $C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich beim Zusatz von Pikrinsäure zur wässrigen Lösung des Bromhydrates in sternförmig gruppirten, zugespitzten Nadeln ab, die bei 119° sintern und bei 123° geschmolzen sind.

$C_{13}H_{17}N_4O_7Br$. Ber. Br 19.00, N 13.30. Gef. Br 18.89, N 13.39.

Ich versuchte nun, das vorliegende bromwasserstoffsaure *N*-γ-Brompropylpyrrolidin analog dem Brompropylpiperidinbromhydrat, $C_5H_{10}(CH_2)_3.Br.HBr$, von S. Gabriel und R. Stelzner weiter auf Trimethylenpyrrolyliumbromid, $C_4H_{10}:N:(CH_2)_3$, Br zu verarbeiten. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung von *N*-γ-Brompropylpyrrolidinbromhydrat in wenig Wasser mit Alkali versetzt,

[1]) S. Gabriel und R. Stelzner, diese Berichte 29, 2388.

wobei sich ein dunkelroth gefärbtes Oel abschied, das sich leicht mit Aether ausschütteln liess. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde das Oel, welches voraussichtlich aus *N*-γ-Brompropylpyrrolidin, $C_4H_8N.(CH_2)_3Br$, bestand, auf dem Wasserbade in einem Kölbchen erhitzt. Nach kurzer Zeit zeigte sich, wie erwartet, eine allmählich durch die ganze Masse verlaufende Reaction, bei der das anfänglich dickflüssige Oel zu einer schwach gelb gefärbten, amorphen und äusserst harten Masse erstarrte. Dieselbe war aber im Gegensatz zu dem von S. Gabriel und R. Stelzner aufgefundenen Trimethylenpiperyliumbromid nur wenig löslich in Wasser, löste sich dagegen leicht in Alkohol, Chloroform, sehr schwer in Aether und Benzol. Es wurde auf verschiedene Weise versucht, die Verbindung in krystallinischem Zustande abzuscheiden, was aber ebensowenig wie die Bildung eines zur Analyse brauchbaren Salzes gelang. Auch durch Versetzen der wässrigen Lösung mit Kalilauge konnte kein Oel abgeschieden werden. Es ist daher anzunehmen, dass die Umlagerungsreaction des Brompropylpyrrolidins nicht wie bei der entsprechenden Piperidinverbindung vor sich gegangen ist, sondern zu complicirten Producten geführt hat.

---

138. Jacob Gottlieb: Zur Kenntniss der beiden Isomeren: Propiophenon-*o*-carbonsäure und Methylbenzylketon-*o*-carbonsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. März.)

1. Propiophenon-o-carbonsäure, $C_2H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$.

Die Gewinnung dieser, aus Phtalylpropionsäure oder Aethylidenphtalid erhältlichen Säure ist wesentlich bequemer geworden, seit G. Daube im hiesigen Laboratorium ein Verfahren ausgearbeitet hat, welches in guter Ausbeute Aethylidenphtalid liefert. Unter geringer Abänderung der von ihm innegehaltenen Mengenverhältnisse bewirkte ich die

Darstellung des Aethylidenphtalids, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C{=}CH.CH_3\\ \\ CO\end{matrix}\rangle O$,

schliesslich wie folgt: 33 g gepulvertes, völlig trocknes Natriumpropionat wird mit einem Gemisch von je 50 g Phtalsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid im Kolben am Rückflusskühler im Oelbade auf 160—170° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung, d. h. 1½—2 Stunden lang, erhitzt. Das Reactionsproduct, ein rothes dickes

Oel, erwärmt man mit 300 ccm Wasser einige Zeit auf dem Wasserbade, um die Säureanhydride in die Säuren überzuführen. Nach dem Abkühlen wird Ammoniak im Ueberschuss zugegeben. Dabei gehen die Säuren in Lösung, während das gebildete Aethylidenphtalid in gelblich-rothen, krystallinischen Klumpen zurückbleibt. Die Ausbeute betrug 88 pCt. der angewandten Menge Propionsäureanhydrid. Da das rohe Aethylidenphtalid bei längerem Aufbewahren verharzt, so wurde es bald mit der äquivalenten Menge Natronlauge bis zur Lösung gekocht, die entstandene Propiophenoncarbonsäure aus der Lösung mit Salzsäure gefällt und aus Benzol umkrystallisirt.

Verhalten der Propiophenoncarbonsäure.

1. Gegen Phenylhydrazin. 1 g Säure wird mit 3 g Base etwa 2 Stunden auf 240° erhitzt und das Reactionsproduct, um das überschüssige Phenylhydrazin zu lösen, mit verdünnter Essigsäure behandelt, wobei ein Oel hinterbleibt, das bald erstarrt. Nach dem Abfiltriren wird es aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem dunkelgelbe abgestumpfte Säulen anschiessen, welche in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Eisessig löslich sind und bei 102° schmelzen; sie bestehen aus

1-Aethyl-3-phenylphtalazon, $C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_2H_5):N \\ CO \cdots\cdots N.C_6H_5 \end{matrix}$.

I. 0.244 g Sbst.: 0.6864 g CO_2, 0.126 g H_2O.
II. 0.2354 g Sbst.: 23.8 mm N (28°, 760 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O$. Ber. C 76.80, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 76.72, » 5.74, » 11.09.

2. Gegen Glykokoll. Man erhitzt 1 Th. Propiophenoncarbonsäure und 0.5 Th. Glykokoll, gut vermischt und fein gepulvert, eine halbe Stunde lang auf 165—175°. Es bildet sich eine trübe Flüssigkeit, die bald zu schäumen anfängt unter Entwickelung von Wasserdämpfen. Die Schmelze schiesst aus 50-proc. Alkohol oder Eisessig in flachen, schief abgeschnittenen Säulen an, die bei 205—207° schmelzen und in Alkohol, Eisessig löslich, in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform unlöslich sind.

Im Hinblick auf die Analysen und die bei der Acetophenoncarbonsäure[1]) gemachten Beobachtungen ist der neue Körper

Aethylidenphtalimidylessigsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} C = CH.CH_3 \\ CO \end{matrix} > N.CH_2.COOH$.

I. 0.2102 g Sbst.: 0.5102 g CO_2, 0.0992 g H_2O.
II. 0.4498 g Sbst.: 25.6 ccm N (23°, 763 mm).

$C_{12}H_{11}NO_3$. Ber. C 66.35, H 5.07, N 6.45.
Gef. » 66.22, » 5.24, » 6.44.

[1]) S. Gabriel u. G. Giebe, diese Berichte 29, 2518.

Diese Säure ist löslich in Natronlauge und in Ammoniak und fällt auf Zusatz von Salzsäure wieder aus. Zur Feststellung der Basicität wurde sie über das Ammoniumsalz in das Silbersalz, einen weissen, krystallinischen, dichten Niederschlag, verwandelt, den man bei 100° trocknete. 0.3586 g Substanz gaben 0.1188 g Silber.

$C_{12}H_{10}NO_3Ag$. Ber. Ag 33.33.
$C_{12}H_9NO_3Ag_2$. » » 50.23.
Gef. » 33.13.

3. Gegen Natriumamalgam. Eine durch Auflösung von 45 g Aethylidenphtalid in Natronlauge (s. oben) hergestellte Lösung von Propiophenoncarbonsäure wird mit ungefähr 800—900 ccm Wasser verdünnt und mit dem Doppelten der berechneten Menge 5-procentiges Natriumamalgam nach und nach versetzt. Man lässt die Flüssigkeit noch über Nacht mit dem Amalgam in Berührung, worauf sie vom Quecksilber abgegossen, angesäuert, und das dadurch abgeschiedene braune Oel mit Aether extrahirt wird. Nach dem Abdampfen des Aethers erhält man ein bei 291° unter 760 mm übergehendes, schwer bewegliches, gelbliches Oel von schwachem Geruch; es erstarrt beim Abkühlen zu einer harten, gelblichen, krystallinischen Masse, die bei ungefähr + 12° schmilzt, und besteht aus

Aethylphtalid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH.C_2H_5\\CO\end{matrix}>O$.

0.2416 g Sbst.: 0.6536 g CO_2, 0.1406 g H_2O.
$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.07, H 6.17.
Gef. » 73.80, » 6.45.

Die Ausbeute beträgt 68 pCt. des angewandten Propionsäureanhydrids, oder 54 pCt. der Theorie.

Zur Untersuchung der diesem Lacton entsprechenden Oxysäure, $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).C_2H_5$, deren Natriumsalz bei dessen Darstellung intermediär entsteht, wurde das Lacton mit Barytwasser bis zur vollständigen Lösung gekocht, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und die Lösung eingedampft, wobei das Baryumsalz als syrupartige Masse hinterblieb. Sie wurde in heissem Wasser gelöst und mit Silbernitrat versetzt; beim Erkalten schied sich das Silbersalz krystallinisch aus, welches indess nicht rein zu gewinnen war; es zerfällt nämlich beim Kochen der wässrigen Lösung in das Lacton und Silberoxyd, ähnlich wie dies bei dem Silbersalz der Hydroacetophenoncarbonsäure[1]) der Fall ist.

Ein Versuch, das Aethylphtalid durch 6-stündiges Erhitzen mit Cyankalium auf 210° in ähnlicher Weise umzusetzen, wie man vom Phtalid zur Benzylcyanid-*o*-carbonsäure gelangt, blieb erfolglos.

[1]) Diese Berichte 10, 2206.

Zur Nitrirung werden 2 g Aethylphtalid in 8 ccm rauchender Salpetersäure gelöst, mit 8 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt, das Gemisch nach einstündigem Stehen 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann in kaltes Wasser gegossen, wobei das ausgeschiedene Oel bald krystallinisch erstarrt. Der Nitrokörper krystallisirt aus Alkohol in langen gelblichen Prismen, sintert bei 61° und schmilzt bei 63—64° unter schwachem Schäumen; er ist in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, leicht in Ligroïn löslich und stellt ein Aethylnitrophtalid dar:

I. 0.1684 g Sbst.: 0.3592 g CO_2, 0.0704 g H_2O.
II. 0.2082 g Sbst.: 12 ccm N (13°, 760 mm).

$C_{10}H_9N_4O$. Ber. C 57.97, H 4.35, N 6.76.
Gef. » 58.17, » 4.63, » 6.81.

Da der Körper analog dem Methyl-*m*-nitrophtalid[1]) entstanden ist, dürfte auch er die Nitrogruppe in *m*-Stellung zum Carboxyl enthalten.

Reduction des Aethylphtalids.

o-Propylbenzoësäure, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_3$.

Diese Säure, die bisher nur durch Reduction von Phtalylpropionsäure mit Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 200° erhalten worden ist, habe ich im offenen Gefäss aus Aethylphtalid dargestellt, indem ich 5 g des letzteren mit 50 g rothem Phosphor und 20 ccm Jodwasserstoff (Sdp. 127°) am Rückflusskühler 96 Stunden lang kochte[2]).

An der Oberfläche der Flüssigkeit hatte sich im Verlauf dieser Zeit ein braunes dickes Oel abgesondert, während beim Beginn des Kochens das Aethylphtalid gelöst worden war. Das Oel erstarrte auf Wasserzusatz zu einer harten krystallinischen Kruste von Propylbenzoësäure; diese wurde zur Reinigung in Ammoniak gelöst, vom rothen Phosphor abfiltrirt und mit Salzsäure abgeschieden. Die Ausbeute an Säure betrug im Durchschnitt 83 pCt. des angewandten Phtalids oder 82 pCt. der Theorie und liess sich durch eine weitere Verlängerung der Reduction nicht vergrössern.

Die Propylbenzoësäure destillirt unzersetzt bei 272° und 739 mm Druck und erstarrt in der Vorlage zu farblosen blättrigen Krystallen, die bei 58° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind.

Das Silbersalz, $C_{10}H_{11}AgO_2$, ist ein weisser dichter Niederschlag.

0.2176 g Sbst. gaben beim Verglühen 0.0874 Ag.

$C_{10}H_{11}O_2$. Ber. Ag 39.85. Gef. Ag 40.16.

[1]) Diese Berichte 29, 2534.

[2]) Vgl. Giebe's analoge Darstellung der Methylverbindung, diese Berichte 29, 2533.

Das Kupfersalz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Cu + 4H_2O$, fällt als hellblaugrüner Niederschlag aus, ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in langen Säulen.

0.2238 g lufttrocknes Salz gab bei 120° 0.0354 g Wasser und verglüht 0.0374 g CuO.

$C_{20}H_{22}O_4Cu + 4H_2O$. Ber. H_2O 15.62, Cu 13.66.
Gef. » 15.81, » 13.31.

o-Propylbenzoylchlorid, $C_3H_7 . C_6H_4 . COCl$, wie üblich hergestellt, geht bei 236° als hellgelbliche Flüssigkeit über, ist leicht beweglich, raucht an der Luft und riecht wie Benzoylchlorid.

0.2506 g Sbst.: 0.2026 g AgCl.

$C_{10}H_{11}OCl$. Ber. Cl 19.45. Gef. Cl 19.92.

o-Propylbenzanilid, $C_3H_7 . C_6H_4 . CO . NH . C_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in grossen prismatischen Tafeln, die bei 108—109° unter vorherigem Zusammensintern schmelzen und in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol löslich sind.

0.1348 g Sbst: 7 ccm N (15°, 763 mm).

$C_{16}H_{17}NO$. Ber. N 5.86. Gef. N 6.10.

o-Propylbenzureïd, $C_3H_7 . C_6H_4 . CO . NH . CO . NH_2$ entsteht, wenn 0.5 Theile gepulverter Harnstoff und 1 Theil (1 Mol.Gew.) o-Propylbenzoylchlorid eine ½ Stunde auf 150—160° erhitzt werden. Die Masse wird zerrieben, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und aus 50-proc. Alkohol in sternähnlichen Krystallen vom Schmp. 171—172° erhalten, die in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform schwer, in Wasser nicht löslich sind.

I. 0.1382 g Sbst.: 0.3242 g CO_2, 0.0846 g H_2O.
II. 0.1174 g Sbst.: 13.6 ccm N (12°, 744 mm).

$C_{11}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 64.08, H 6.80, N 13.60.
Gef. » 63.96, » 6.79, » 13.55.

o-Propylbenzamid, $C_3H_7 . C_6H_4 . CO . NH_2$.

1 Th. Propylbenzoylchlorid wird in 10 Vol.-Th. Benzol gelöst, die Lösung mit trocknem Ammoniakgas gesättigt und das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen, worauf die hinterbleibende, heisse, wässrige Lösung beim Erkalten das Amid in langen Nadeln ausscheidet; Schmelzpunkt 127—128°; löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Die Ausbeute beträgt 73 pCt. des Propylbenzoylchlorids, d. h. 83 pCt. der Theorie. Aus dem Säurechlorid und Ammoniumcarbonat wurden nur 40 pCt. der Theorie an Amid erhalten.

0.2008 g Sbst.: 15.9 cmm N (22°, 758 mm.)

$C_{10}H_{13}ON$. Ber. N 8.59. Gef. 8.94.

o-Propylanilin, $C_3H_7 . C_6H_4 . NH_2$.

Zu einer Natriumhypobromitlösung, die aus 13-procentiger Natronlauge und Brom bereitet und unter 8° abgekühlt ist, giebt man

die berechnete Menge Amid, das in einer Reibschale mit einigen ccm verdünnter Natronlauge fein verrieben ist, sehr langsam unter gutem Rühren hinzu und filtrirt dann vom Ungelösten ab. Sobald das Filtrat Zimmertemperatur angenommen hat, trübt es sich; man erwärmt es nun auf dem Wasserbade einige Zeit nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol. Das gebildete Amin hebt sich als dunkles Oel an die Oberfläche, wird mit Wasserdampf abgeblasen und aus dem Destillat durch Eindampfen mit Salzsäure erhalten. Das freie *o*-Propylanilin ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, anilinähnlichem Geruche, die sich an der Luft färbt und bei 222—224° siedet.

0.2746 g Sbst.: 0.8026 g CO_2, 0.2412 g H_2O.

$C_9H_{13}N$. Ber. C 80.00, H 9.63.
Gef. » 79.72, » 9.76.

Die Benzoylverbindung der Base, $C_3H_7.C_6H_4.NH.COC_6H_5$, krystallisirt aus 50-proc. Alkohol in langen Nadeln, die bei 118—119° schmelzen.

0.1756 g Sbst.: 8.8 ccm N (14°, 760 mm.)

$C_{16}H_{17}ON$. Ber. N 5.86. Gef. 5.89.

o-Propylbenzoësäureäthylester, $C_3H_7.C_6H_4.CO_2C_2H_5$, wird durch 4-stündiges Kochen von 1 Th. Säure, 2 Th. Alkohol und 0.2 Th. concentrirter Schwefelsäure, nach Verjagung des überschüssigen Alkohols und Bindung der unveränderten Säure mit Sodalösung erhalten. Er siedet bei 244—247° und 785 mm, riecht schwach aromatisch und hat $d_{15}^{15} = 1.003$. Ausbeute 63 pCt. der Theorie.

0.2012 g Sbst.: 0.5540 g CO_2, 0.1588 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber. C 75.00, H 8.33.
Gef. » 75.09, » 8.74.

o-Propylbenzonitril, $C_3H_7.C_6H_4.CN$.

1 Mol.-Gew. Rhodanblei wird mit 2 Mol.-Gew. Säure im Oelbade ½ Std. auf 200° erhitzt und über freiem Feuer destillirt. Das Destillat wird erst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Aether extrahirt, welcher das Nitril aufnimmt. Sdp. 227—229° bei 758 mm Druck. Ausbeute 54 pCt. der Säure.

0.2190 g Sbst.: 18.4 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{10}H_{11}N$. Ber. N 9.66. Gef. N 9.40.

o-Propylthiobenzamid, $C_3H_7.C_6H_4.CS.NH_2$, aus dem *o*-Propylbenzonitril mit alkoholischem Schwefelammonium bei 100° bereitet, krystallisirt aus wässriger Lösung in weissen, langen Nadeln vom Schmp. 53—54° und ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform.

0.0970 g Sbst.: 0.1260 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_{10}H_{13}SN$. Ber. S 17.87. Gef. S 17.84.

Nitro-*o*-propylbenzoësäure, $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CO_2H$.

Beim Nitriren der Propylbenzoësäure (5 g) mit je 20 ccm concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wurde ein Gemisch von Nitrosäuren (Schmp. 85—95°) erhalten. Als diese über das Ammonium- in das Blei-Salz übergeführt waren, ergab der am schwersten lösliche Antheil desselben nach dem Umkrystallisiren aus 50 proc. Alkohol etc. eine Nitrosäure vom Schmp. 116—118° (ca. 30 pCt. der angewandten Säure).

0.1982 g Sbst.: 0.4166 g CO_2, 0.0990 g H_2O.
0.3600 g Sbst.: 21.4 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{10}H_{11}NO_4$. Ber. C 57.42, H 5.26, N 6.69.
Gef. » 57.32, » 5.55, » 6.81.

Da sie sich durch Holzgeist und Salzsäure reichlich (ca. 85 pCt.) verestern lässt, ist von den 4 möglichen Constitutionsformeln sicherlich eine, nämlich $C_3H_7 : CO_2H : NO_2 = 1 : 2 : 3$, der V. Meyer'schen Esterregel zufolge ausgeschlossen.

Die Amido-*o*-propylbenzoësäure, $C_3H_7.C_6H_3(NH_2).CO_2H$, welche aus der Nitrosäure vom Schmp. 116—118° hervorgeht, krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 157—158°, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

0.2180 g Sbst.: 0.5368 g CO_2, 0.1464 g H_2O.
0.1314 g Sbst.: 9.2 ccm N (16°, 749 mm).

$C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. C 67.04, H 7.26, N 7.82.
Gef. » 67.15, » 7.47, » 8.04.

II. *Methylbenzylketon-o-carbonsäure*,
$CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO.CH_3$.

Man durfte erwarten, dass die genannte Säure durch Einwirkung des Alkalis auf Methylisocumarin,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.CH_3\\CO.O\end{matrix} + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\COOH\end{matrix},$$

hervorgehen, also in dem bei 118° schmelzenden Producte vorliegen würde, welches S. Gabriel und A. Neumann[1]) dargestellt, aber nicht analysirt haben. Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel die Untersuchung dieser Substanz wieder aufgenommen und dabei zunächst die Herstellung von

Methylisocumarin aus ψ-Diacetyl-*o*-cyanbenzylcyanid,

welche bisher mit 75-procentiger, salzsäuregesättigter Essigsäure bei 180° vorgenommen worden war und sehr schlechte Ausbeuten geliefert hatte, wie folgt modificirt.

20 g ψ-Diacetylverbindung werden mit 100 ccm wässriger Phosphorsäure (85 proc., Sdp. ca. 170°) vermischt und in einem Kolben mit Luftkühlrohr eine Stunde gelinde gekocht. Die Diacetylverbindung

[1]) Diese Berichte 25, 3565.

geht in Lösung und die Flüssigkeit fängt heftig zu schäumen an. (Entwickelung von Kohlensäure und Essigsäure.) Das Reactionsproduct wird in kaltes Wasser gegossen; das dabei ausgeschiedene Oel erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, die man auswäscht, trocknet und zur Reinigung destillirt; bei 293—295° und 775 mm Druck geht 3-Methylisocumarin als hellgelbe Flüssigkeit über, die zu einer nahezu farblosen, krystallinischen Masse vom Schmp. 78° erstarrt. Ausbeute 59 pCt. der ψ-Diacetylverbindung, d. h. 85 pCt. der Theorie.

Methylbenzylketon-o-carbonsäure, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO.CH_3$.

Methylisocumarin wird mit Kalilauge bis zur Lösung gekocht. Nach Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten die genannte Säure in breiten langen Nadeln aus. Schmp. 118—119°. Lösungsmittel: heisses Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Holzgeist und Chloroform. Die zur Analyse bei 100° getrocknete Verbindung lieferte folgende Zahlen:

0.1816 g Sbst.: 0.4488 g CO_2, 0.0920 g H_2O.
$C_{10}H_{10}O_3$. Ber. C 67.42, H 5.62.
Gef. » 67.40, » 5.62.

Sie geht durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in das Methylisocumarin zurück.

Das Silbersalz, $C_{10}H_9O_3Ag$, fällt beim Erkalten in feinen glänzenden Nädelchen aus.

0.1940 g Sbst.: 0.0738 g Ag.
$C_{10}H_9O_3Ag$. Ber. Ag 37.89. Gef. Ag 38.04.

Das Kupfersalz, $(C_{10}H_9O_3)_2Cu$, scheidet sich in glänzenden, dunkelgrünen, wasserfreien Nädelchen aus, die in heissem Wasser löslich sind.

0.2410 g Sbst.: 0.0466 g CuO.
$C_{20}H_{18}O_6Cu$. Ber. Cu 15.11. Gef. Cu 15.43.

Oxim der Säure, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2.C.CH_3 \\ COOH \quad N.OH \end{matrix}$.

Zu 1 Mol.-Gew. Methylisocumarin, das in Kalilauge gelöst und mit soviel Salzsäure versetzt ist, dass die Lösung nahezu neutral reagirt, wird ein Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin zugegeben und $1^1/_2$ Stunden lang im Wasserbade am Luftkühler erhitzt. Alsdann wird solange verdünnte Salzsäure tropfenweise zugefügt, als eine Fällung noch stattfindet. Die erhaltene Verbindung wird aus 50-proc. Alkohol umkrystallisirt. Glänzende, schwach röthliche Blättchen. Schmp. 162° unter Schäumen. In Alkohol, Aether, Chloroform ziemlich, in Benzol sehr schwer löslich.

0.1718 g Sbst.: 0.3924 g CO_2, 0.0890 g H_2O.
0.1612 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 769 mm.)
$C_{10}H_{11}NO_3$. Ber. C 62.18, H 5.69, N 7.25.
Gef. » 62.28, » 5.76, » 7.06.

Die Verbindung ist in Ammoniak löslich, fällt auf Zusatz von Salzsäure wieder aus und löst sich in deren Ueberschuss wieder auf.

Anhydroderivat des Oxims, $C_{10}H_9NO_2$.

Das Oxim wird in einem Reagenzglas zum Schmelzen erhitzt. Es fängt zu schäumen an, am oberen Theile des Gefässes werden Wassertropfen bemerkbar. Nach Verlauf von 20 Minuten hört das Schäumen auf, die dunkle Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer dunkelrothen krystallinischen Masse, die man pulvert und aus Aceton umkrystallisirt. Es resultiren Nadeln, die bei 171—173° unter Bräunen und Sintern schmelzen. Lösungsmittel: Alkohol, Aether, Benzol und Aceton.

0.1326 g Sbst.: 0.3354 g CO_2, 0.0634 g H_2O.
$C_{10}H_9NO_2$. Ber. C 68.57, H 5.14.
Gef. » 68.98, » 5.30.

Anhydroderivat des Methylbenzylketon-*o*-carbonsäure-phenylhydrazons, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.C(CH_3):N\\CO\qquad\qquad N.C_6H_5\end{matrix}$.

Man erhitzt 1 g Lacton mit 3 g Phenylhydrazin solange, bis nicht mehr Wasser entweicht. Das Reactionsproduct wird mit Alkohol versetzt; beim Erkalten fällt das genannte Anhydroproduct in quadratischen Prismen aus, die bei 198—199° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig nicht ganz leicht löslich sind. Derselbe Körper lässt sich auch gewinnen, wenn man die Ketonsäure mit einigen Tropfen Essigsäure und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhitzt.

0.1252 g Sbst.: 0.3518 g CO_2, 0.0670 g H_2O.
0.1574 g Sbst.: 15.3 ccm N (17°, 765 mm.)
$C_{16}H_{14}N_2O$. Ber. C 76.80, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 76.59, » 5.94, » 11.35.

Methylbenzylketon-*o*-carbonsäure und Glykokoll vereinigen sich unter Entwickelung von Wasser, wenn man sie zu gleichen Molekülen eine 1/4 Stunde lang auf 160° erhitzt. Die beim Erkalten erstarrte grüne Masse wird mit Wasser ausgekocht und der ungelöste Theil aus Eisessig umkrystallisirt. Krystallform: Prismen mit abgestumpften Pyramiden. Schmp. 220° unter Schäumen und Sintern. Die erhaltene Verbindung ist eine Säure und stellt offenbar ein Methylisocarbostyrilderivat, $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.CH_3\\CO.N.CH_2.CO_2H\end{matrix}$, dar.

0.1152 g Sbst.: 0.2782 g CO_2, 0.0562 g H_2O.

$C_{12}H_{11}NO_3$. Ber. C 66.35, H 5.07.
Gef. » 65.89, » 5.41.

Das Dibromid des Methylisocumarins,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CHBr.CBr.CH_3\\ CO\ldots\ldots O\end{matrix},$$

wird in chloroformischer Lösung aus den Componenten erhalten und bleibt nach Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum-Exsiccator, als gelbliche krystallinische Masse zurück, die aus trocknem Ligroïn in langen prismatischen Säulen vom Schmp. 64—66° (unter Schäumen) anschiesst. Lösungsmittel: Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn. Beim längerem Stehen an der Luft zersetzt es sich.

0.2066 g Sbst.: 0.2850 g CO_2, 0.0476 g H_2O.
0.1576 g Sbst.: 0.1888 g AgBr.

$C_{10}H_8Br_2O_2$. Ber. C 37.50, H 2.50, Br 50.00.
Gef. » 37.60, » 2.56, » 50.95.

139. August Uedinck: Ueber einige Derivate des β-Brompropylamins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. März.)

Im Anschluss an die Abhandlung von S. Gabriel und R. Stelzner[1]), welche das aus β-Bromäthylamin erhältliche

Phenyloxazolin,	zu	Oxäthylbenzylamin,
$C_2H_4<\begin{matrix}N\\O\end{matrix}>C.C_6H_5$		$HO.C_2H_4.NH.CH_2.C_6H_5$

reducirt und letztere Base eingehend untersucht haben, habe ich die entsprechenden Umsetzungen, vom β-Brompropylamin ausgehend, durchgeführt.

Die zu meinen Versuchen erforderliche Brombase ist nach dem unten beschriebenen bequemeren Verfahren hergestellt worden.

Im Besitz grösserer Mengen derselben, habe ich ferner aus ihr einige neue Oxazoline und deren Umwandlungsproducte dargestellt.

I. Darstellung des β-Brompropylaminbromhydrats.

Wie bereits früher[2]) kurz mitgetheilt, kann man dies Salz direct aus dem Allylsenföl, also unter Umgehung des kostspieligen Allylamins, bereiten.

[1]) Diese Berichte 29, 2381.
[2]) Diese Berichte 30, 1125.

150 g Allylsenföl und 300 ccm Bromwasserstoffsäure (d = 1.49) werden in einem Rundkolben mit aufgeschliffenem Rückflusskühler 5—6 Std. gekocht, wobei sich das Senföl bis auf einige harzige Tropfen löst. Die dunkelbraune Lösung wird durch ein angenässtes Filter filtrirt und nun mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigt. Hierbei scheidet sich Bromammonium aus, da das angewandte Allylsenföl offenbar Allylrhodanat, ($C_3H_5 . SCN$), enthält, welches durch die Säure in Kohlensäure, Ammoniak und Allylmercaptan zerfallen ist. Auf letzteres dürfte auch der widerwärtige Geruch, der bei der Reaction auftrat, zurückzuführen sein. Die bromwasserstoffgesättigte Lösung wird in Schiessröhren 4 Stunden lang auf 100° erhitzt und dann auf dem Wasserbade abgedampft, wobei eine graubraune, krümlige, sehr hygroskopische Masse von rohem β-Brompropylaminbromhydrat hinterbleibt. Ausbeute ca. 280 g, d. h. 85 pCt. der Theorie.

II. Darstellung des β-Methyl-μ-phenyloxazolins,

$$\begin{array}{l} CH . CH . O \\ \quad\;\; | \\ CH_2 . N \end{array} \!\!> C . C_6H_5 .$$ [1])

Löst man 45 g des eben beschriebenen β-Brompropylaminbromhydrates in 500 ccm Wasser, giebt 28 g Benzoylchlorid und portionsweise unter Kühlung und starkem Schütteln etwa 240 ccm 10-procentige Kalilauge hinzu, so scheiden sich zunächst graugelbe Oeltröpfchen aus; sie erstarren beim Schütteln zu einer graugelben, körnigen, knirschenden Masse, welche nach einiger Zeit im Mörser zerrieben, mit kaltem Wasser gewaschen, abgesaugt und an der Luft getrocknet wird. Ausbeute: 45 g Brompropylbenzamid. Zur Umwandlung in das Methylphenyloxazolin wird das Amid in einem Kolben mit 100 ccm kochendem Wasser übergossen, schnell ca. 35 g 33-procentige Kalilauge zugefügt und sogleich das Oxazolin mit Dampf abgeblasen (Rückstand A), das man dem Destillat (1 L) nach Zusatz von Kochsalz mit Aether entzieht. Ausbeute 18—20 g, d. h. 60—66 pCt. der Theorie.

Die Base hat die Dichte $d_4^{21} = 1.0726$ und folgende Siedepunkte:

bei 10	mm Druck	= 117—120°,		bei 740 mm Druck		= 242—243°,
» 12	»	»	= 122—124°,	» 755	»	» = 243—245°,
» 14—15	»	»	= 125—130°,	» 765	»	» = 244—246°,
» 17—18	»	»	= 135—140°.			

Aus dem Rückstand A scheiden sich, wenn man ihn auf dem Wasserbad einengt und dann erkalten lässt, etwa 6 g β-Oxypropylbenzamid, $CH_3 . CH(OH) . CH_2 . NH . CO C_6H_5$, vom Schmp. 92—93° [2]) ab.

[1]) S. Gabriel und Ph. Heymann, diese Berichte 23, 2499.
[2]) Ph. Hirsch, diese Berichte 23, 970.

III. *β-Oxypropylbenzylamin*, $CH_3 . CH(OH) . CH_2 . NH . C_7H_7$.

Darstellung. Nach mannigfach variirten Versuchen, die Reduction des Oxazolins mit Natrium in Amylalkohol zum genannten Oxyamin mit möglichst guter Ausbeute durchzuführen, zeigte es sich, dass man bequemer und mit mindestens gleichem Erfolge Aethylalkohol verwenden kann. Ich verfuhr schliesslich wie folgt:

40 g Oxazolin in 1800 ccm absolutem Alkohol wurden allmählich mit 100 g Natrium (vierfache theoretische Menge) versetzt, das sich in kurzer Zeit löste. Sofort wird durch einen kräftigen Dampfstrom der Alkohol und unverändertes Oxazolin abgeblasen. Die neue Base ätherte man aus dem alkalischen Rückstand aus und verjagte den Aether. Man erhält etwa 38 g braunes, zähflüssiges Oel, welches mit wässriger Oxalsäure angerührt und durch ein angenässtes Filter filtrirt, ein klares, gelbes Filtrat liefert. Man macht dann das Oxyamin mit Kalilauge frei, ätherte es aus und fractionirt es im Vacuum. Bei 7 mm Druck gewann man folgende Fractionen:

Vorlauf	120—135°,
Hauptmenge	136—150°,
Nachlauf	150—160°.

Die Hauptmenge lieferte beim nochmaligen Fractioniren mit dem aus Vorlauf und Nachlauf gewonnenen Product bei 136—140° und 7 mm Druck etwa 20 g β-Oxypropylbenzylamin, d. h. 48 pCt. der Theorie.

Eigenschaften. Das β-Oxypropylbenzylamin ist eine dickliche, farblose, stark lichtbrechende, fast geruchlose Flüssigkeit, die mit stark alkalischer Reaction in Wasser mässig löslich ist. An der Luft wird es zunächst durch Wasseranziehung dünnflüssig, nach einiger Zeit ist es in ein strahlig-krystallinisches Carbonat übergegangen. Das specifische Gewicht ist $d_4^{17.5} = 1.0145$. Es siedet bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt und

bei	7 mm	Druck	zwischen	136—140°,
»	13 »	»	»	143—146°,
»	15 »	»	»	147—149°,
»	19 »	»	»	151—154°.

0.2520 g Sbst : 0.6665 g CO_2, 0.2116 g H_2O.
0.3062 g Sbst.: 0.8095 g CO_2, 0.2572 g H_2O.
0.2974 g Sbst.: 0.7872 g CO_2, 0.2495 g H_2O.
0.2594 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 766 mm.)
0.2235 g Sbst.: 16.6 ccm N (20°, 768 mm.)

$C_{10}H_{15}NO$.	Ber.	C 72.73,	H 9.09,	N 8.48.
	Gef.	» 72.15, 72.12, 72.21,	» 9.33, 9.40, 9.38,	» 8.55, 8.60.

Salze: Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}NO . HCl$, krystallisirt aus Essigester in dünnen, rechtwinkligen, schmalen Tafeln und ist in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich. Schmp. 119—120°.

0.1239 g Sbst.: 0.2696 g CO_2 und 0.0914 g H_2O.
0.1465 g Sbst.: 8.8 ccm N bei 13° und 750 mm Druck.
0.1768 g Sbst.: 0.1264 g AgCl.
$C_{10}H_{16}NOCl$. Ber. C 59.55, H 7.95, N 6.94, Cl 17.62.
Gef. » 59.40, » 8.19, » 7.00, » 17.65.

Das Bromhydrat, $C_{10}H_{15}NO . HBr$, krystallisirt aus Essigester-Alkohol in glänzenden, rautenförmigen Täfelchen und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Schmp. 122°.

0.2081 g Sbst.: 0.1588 g AgBr.
$C_{10}H_{16}NOBr$. Ber. Br 32.52. Gef. Br 32.47.

Das Jodhydrat, $C_{10}H_{15}NO . HJ$, schiesst aus Essigester + Alkohol in rechtwinkligen, dünnen Täfelchen vom Schmp. 118—119° an.

0.2508 g Sbst.: 0.2006 g AgJ.
$C_{10}H_{16}NOJ$. Ber. J 43.34. Gef. J 43.20.

Das Pikrat, $C_{10}H_{15}NO . C_6H_3N_3O_7$, bildet gelbe, rautenförmige Tafeln vom Schmp. 127—128°.

0.1594 g Sbst.: 20.5 ccm N bei 26° und 764 mm.
$C_{16}H_{18}N_4O_8$. Ber. N 14.22. Gef. N 14.36.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$, wird aus wenig warmem Wasser in dunkel rothgelben, rhombischen Tafeln vom Schmp. 185° (unter Zerfall) erhalten.

0.3444 g Sbst.: 0.0902 g Pt.
$C_{20}H_{32}N_2O_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.28. Gef. Pt 26.19.

Das Goldsalz, $C_{10}H_{15}NO.HAuCl_4$, tritt in kleinen, gelben, rautenförmigen Täfelchen auf. Schmp. 114°.

0.2418 g Sbst.: 0.0938 g Au.
$C_{10}H_{16}NOAuCl_4$. Ber. Au 38.90. Gef. Au 38.84.

Das Nitrosamin, $C_{10}H_{14}ON . NO$, wird in dunkelgelben Oeltropfen erhalten, wenn man 1 g Oxypropylbenzylamin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure löst, und 0.5 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser unter Kühlung zufügt.

0.1740 g Sbst.: 0.3945 g CO_2, 0.1175 g H_2O.
0.1958 g Sbst.: 26.2 ccm N (29°, 760 mm).
$C_{10}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 61.85, H 7.22, N 14.44.
Gef. » 61.83, » 7.50, » 14.62.

β-Chlorpropylbenzylamin, $CH_3 . CHCl . CH_2 . NH . C_7H_7$.

2 g β-Oxypropylbenzylaminchlorhydrat werden mit 20 ccm stärkster Salzsäure im Rohr 8 Tage lang auf 100° erhitzt, die kaum gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft, und die verbleibende, etwas klebrige, graubraune Salzmasse auf Thon gestrichen. Durch Auflösen in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit Aether wird sie rein weiss erhalten; sie schiesst aus Essigester in kleinen, weissen, glänzenden Schüppchen (ca. 0.7 g) vom Schmp. 158—159° an und besteht aus β-Chlorpropylbenzylaminchlorhydrat, $C_{10}H_{14}ClN . HCl$:

0.1252 g Sbst.: 0.2505 g CO_2, 0.0802 g H_2O.
0.1222 g Sbst.: 6.7 ccm N (15°, 758 mm).
0.2004 g Sbst.: 0.2575 g AgCl.

$C_{10}H_{15}NCl_2$. Ber. C 54.55, H 6.82, N 6.36, Cl 32.27.
Gef. » 54.58, » 7.17, » 6.40, » 31.77.

Das Pikrat, $C_{10}H_{14}NCl.C_6H_3N_3O_7$, fällt aus dem Chlorhydrat durch Natriumpikratlösung als wolkige, später körnige Fällung, welche aus wenig absolutem Alkohol in kleinen, gelben, rautenförmigen Blättchen anschiesst.

0.1448 g Sbst: 18.4 ccm N (26°, 746 mm).
0.2196 g Sbst: 0.0742 g AgCl.

$C_{16}H_{17}N_4O_7Cl$. Ber. N 13.58, Cl. 8.60.
Gef. » 13.83, » 8.35.

β-Jodpropylbenzylamin, $CH_3.CHJ.CH_2.NH.C_7H_7$.

Das Jodhydrat dieser Base, $C_{10}H_{14}NJ.HJ$, wird erhalten, wenn man 2 g β-Oxypropylbenzylaminjodhydrat mit 20 ccm durch Jodphosphonium entfärbter rauchender Jodwasserstoffsäure 5 Stunden im Rohre auf 100° erhitzt. Die entstandene blättrige Krystallmasse wurde auf einen Platinconus abgesaugt und zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und schiesst aus heissem Wasser in schönen, weissen, rechtwinkligen Tafeln an, welche bei 168—169° unter vorhergehender Braunfärbung und Sinterung schmelzen.

0.1542 g Sbst.: 0.1688 g CO_2, 0.0548 g H_2O.
0.2732 g Sbst.: 8.4 ccm N (17°, 756 mm).
0.1756 g Sbst.: 0.2055 g AgJ.

$C_{10}H_{15}NJ_2$. Ber. C 29.78, H 3.72, N 3.47, J 63.03.
Gef. » 29.86, » 3.98, » 3.55, » 63.23.

Das Pikrat, $C_{10}H_{14}NJ.C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus etwa 60-proc. Alkohol in wohl ausgebildeten, hellgelben, rechtwinkligen Tafeln vom Schmp. 111—112°.

0.1655 g Sbst.: 16.4 ccm N (20°, 752 mm).
0.2985 g Sbst.: 0.1372 g AgJ.

$C_{16}H_{17}N_4O_7J$. Ber. N 11.11, J 25.20.
Gef. » 11.22, » 24.83.

β-Brompropylbenzylamin, $CH_3.CHBr.CH_2.NH.C_7H_7$.

Reines β-Oxypropylbenzylaminbromhydrat wird mit rauchender Bromwasserstoffsäure 4 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Eindampfen verbleibt ein schon fast farbloses Präparat, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol oder Wasser für die weitere Verarbeitung rein genug ist. Die Ausbeute an Bromhydrat, $C_{10}H_{14}NBr.HBr$, beträgt etwa 60 pCt. der Theorie.

0.1776 g Sbst.: 0.2545 g CO_2, 0.0806 g H_2O.
0.1917 g Sbst.: 7.6 ccm N (15°, 754 mm).
0.1958 g Sbst.: 0.2378 g AgBr.
$C_{10}H_{15}NBr_2$. Ber. C 38.84, H 4.85, N 4.53, Br 51.78.
Gef. » 38.87, » 5.04, » 4.60, » 51.68.

Das Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol, worin es leicht, oder aus Wasser, worin es weniger löslich ist, in glänzenden, weissen Schüppchen vom Schmp. 170—171°. Das Pikrat $C_{10}H_{14}NBr.C_6H_3N_3O_7$ krystallisirt aus etwa 50proc. Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmp. 125—126°.

0.1762 g Sbst.: 0.2725 g CO_2, 0.0625 g H_2O.
0.1227 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 752 mm).
0.1635 g Sbst.: 0.0665 g AgBr.
$C_{16}H_{17}N_4BrO_7$. Ber. C 42.01, H 3.72, N 12.25, Br 17.52.
Gef. » 42.18, » 3.97, » 12.41, » 17.31.

Dimethylbenzylpiperazin, $C_7H_7.N<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH(CH_3).CH_2\end{matrix}>N.C_7H_7$.

6 g reinsten β-Brompropylbenzylaminbromhydrats wurden in 15 ccm Wasser mit dem Doppelten der berechneten Menge Kalilauge versetzt und durch einen kräftigen Dampfstrom die flüchtige Base abgetrieben. Zuerst condensirten sich im Kühler ölige, angenehm aromatisch riechende Tröpfchen, nachher ging ein klares wässriges Destillat (A) mit alkalischer Reaction über. Die Destillation wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction im Destillate fortgesetzt. Im Destillirkolben verblieb mit der Lauge eine zähe, graubraune Masse (P). Das wässrige Destillat (A), welches die flüchtige Base zum Theil gelöst, zum Theil in Form von Oeltröpfchen enthielt, wurde mit Bromwasserstoffsäure eingedampft und dann mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Das nach dem Abdampfen der Säure Verbliebene wurde aus wenig absolutem Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 170—172°, auch liess sich ein Pikrat vom Schmp. 124—127° herstellen; darnach lag also Brompropylbenzylamin (siehe oben) vor.

Ich wage nun nicht zu entscheiden, ob die bromfreie Base des Destillats aus Isoallylbenzylamin, $CH_3.CH:CH.NH.C_7H_7$, oder Allylbenzylamin, $CH_2:CH.CH_2.NH.C_7H_7$, bestanden hat; denn auch letzteres könnte beim Eindampfen mit Bromwasserstoff diese Säure an die Doppelbindung angelagert haben. Wahrscheinlich ist aber, dass Ersteres vorhanden war, weil β-Brompropylamin mit Kali destillirt nicht Allylamin, sondern Isoallylamin[1]) ergiebt.

Um das Dimethyldibenzylpiperazin zu isoliren, löst man die Masse (P) mit verdünnter, warmer Bromwasserstoffsäure, scheidet aus

[1]) Diese Berichte 29, 2747.

der Lösung durch Verdünnen mit Wasser Harz aus, filtrirt, kocht mit Thierkohle und lässt unter kräftigem Umschütteln völlig erkalten. Nach dem Filtriren ist die Lösung nur noch schwach gefärbt; sie wird auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Schon in der noch warmen Flüssigkeit bilden sich an der Oberfläche glitzernde Nädelchen, welche schliesslich die ganze Lösung durchsetzen. Die Krystalle werden abgesaugt (Mutterlauge B), in Wasser gelöst und mit Kalilauge versetzt; es entsteht ein weisser, pulvriger Niederschlag, der mit Aether extrahirt wird. Nach dem freiwilligen Verdunsten desselben erhält man schöne, dünne, durchsichtige, rhombische Tafeln. Schmp. 105—106°.

Den Analysen zufolge sind sie das genannte Piperazinderivat.

0.1028 g Sbst.: 0.3078 g CO_2, 0.0850 g H_2O.

0.0992 g Sbst.: 8.2 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{20}H_{26}N_2$. Ber. C 81.63, H 8.84, N 9.53.
Gef. » 81.67, » 8.19, » 9.70.

Die Base giebt ein schwerlösliches Chromat, Ferrocyanat, Bromhydrat und Chlorhydrat, ein schönes Gold- und Platin-Salz. Die schlechte Ausbeute (0.36 g) ist jedenfalls dadurch bedingt, dass aus dem angewendeten β-Brompropylbenzylamin durch das Kali zum Theil β-Oxypropylbenzylamin zurückgebildet wird, welches denn auch in der That aus der Mutterlauge (B) als Bromhydrat (Schmp. 122°) isolirt werden konnte.

Propylen-ν-benzyl-ψ-thioharnstoff[1]),

$$\begin{matrix} CH_3 . CH . S \\ CH_2 . N(C_7H_7) \end{matrix} > C : NH,$$

scheidet sich als Rhodanat, $C_{11}H_{14}N_2S . HSCN$, und zwar als ein beim Erkalten erstarrendes Oel ab, wenn man 7 g β-Brompropylbenzylaminbromhydrat und 5 g Rhodankalium, in 15 ccm Wasser gelöst, auf dem Wasserbade völlig eintrocknet; die nach dem Erkalten gepulverte Masse wird mit kaltem Wasser gewaschen und der Rest aus warmem Wasser umkrystallisirt, wobei das Rhodanat in Nadelbüscheln vom Schmp. 126—127° anschiesst. (Ausbeute 3.6 g = 60 pCt. der Theorie.)

0.1702 g Sbst.: 0.3388 g CO_2, 0.0898 g H_2O.

0.1565 g Sbst.: 22.0 ccm N (20°, 752 mm.)

0.1434 g Sbst.: 0.2540 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{15}N_3S_2$. Ber. C 54.34, H 5.66, N 15.85, S 24.15.
Gef. » 54.30, » 5.90, » 15.92, » 24.36.

---

[1]) Diese Berichte 29, S. 2385, Z. 5 und 8—9 von oben ist Name und Formel abzuändern wie folgt:

Aethylen-ν-benzyl-ψ-thioharnstoff, $\begin{matrix} CH_2 . S \\ CH_2 . N(C_7H_7) \end{matrix} > C : NH.$

Der freie ψ-Thioharnstoff fällt durch Alkali als dickes, gelbes Oel aus, das alkalisch reagirt und sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löst; es wurden daraus folgende Salze bereitet:

Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{14}N_2S.HCl$, wurde aus wenig absolutem Alkohol mit etwas Aether in kleinen, glänzenden, rhombischen Täfelchen gewonnen. Schmp. 215 — 216°.

0.2558 g Sbst. lieferten 0.1508 g AgCl.

$C_{11}H_{15}N_2SCl$. Ber. Cl 14.67. Gef. Cl 14.58.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{14}N_2S)_2.H_2PtCl_6$, bildet kurze, derbe, dunkelorangerothe Prismen; in Wasser sehr schwer löslich. Schmelzpunkt 216—218° unter Braunfärbung und Zersetzung.

0.3188 g Sbst.: 0.0758 g Pt.

$C_{22}H_{30}N_4S_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.65. Gef. Pt 23.77.

Das Goldsalz, $C_{11}H_{14}N_2S.HAuCl_4$, stellt schwerlösliche, schöne, citronengelbe Nädelchen dar und schmilzt bei 146—148° unter Gasentwickelung.

0.3048 g Sbst.: 0.1102 g Au.

$C_{11}H_{16}SN_2AuCl_4$. Ber. Au 35.99. Gef. Au 36.15.

Das Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2S.C_6H_3N_3O_7$, stellt derbe, dunkelgelbe, gezahnte Nadeln vom Schmp. 117—119° dar.

0.1456 g Sbst.: 20.2 ccm N (14°, 757 mm).

$C_{17}H_{17}N_5SO_7$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.26.

Die Oxydation des Propylenbenzyl-ψ-thioharnstoffs führte ich nach der Methode von Andreasch[1]) aus.

2 g ψ-Thioharnstoff wurden in 20 ccm eines Gemisches aus gleichen Theilen rauchender Salzsäure und Wasser mit 1.2 g fein gepulvertem Kaliumchlorat bei gewöhnlicher Temperatur allmählich (2 Stunden) versetzt. Die Flüssigkeit wurde grün und schied harzige, gelbe Oeltropfen aus, welche nach einigen Stunden zu einer weissgelben Masse erstarrten. Letztere schoss aus absolutem Alkohol in kurzen, glänzendweissen Nadeln vom Schmp. 125 — 126° an, die gegen Erwartung Halogen enthielten und den Analysen zufolge die Formel $C_{11}H_{13}N_2ClSO_2$ besitzen:

0.1392 g Sbst.: 0.2475 g CO_2, 0.0630 g H_2O.
0.1534 g Sbst.: 0.2725 g CO_2, 0.0688 g H_2O.
0.1520 g Sbst.: 13.5 ccm N (18°, 764 mm).
0.1325 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 766 mm).
0.2532 g Sbst.: 0.1368 g AgCl und 0.2224 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{13}N_2ClSO_2$.	Ber. C 48.44,	H 4.77,	N 10.28.	
	Gef. » 48.50, 48.46,	» 5.06, 5.02,	» 10.31, 10.27.	
	Ber. Cl 13.03,	S 11.74.		
	Gef. » 13.36,	» 12.08.		

[1]) Monatsh. f. Chem. 4, 134; vergl. auch B. Prager, diese Berichte 22, 2991.

Da die Verbindung beim 6-stündigen Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220—230° unter Bildung von β-Methyltaurin, $CH_3.CH(SO_3H).CH_2.NH_2$, Kohlensäure, Ammoniak und Auftreten eines süsslichen Geruchs (Benzylchlorid?) zerlegt wird, dürfte sie die Constitution

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH . SO_2 \\ \quad\;\; | \quad\;\; > C : NCl \\ CH_2 . N - CH_2 . C_6H_5 \end{array}$$

besitzen.

IV. *Ueber einige Oxazoline.*

1. β, μ-Dimethyloxazolin, $CH_3.CH.O$ / $CH_2.N$ > $C.CH_3$.

Man kocht 50 g trocknes β-Brompropylaminbromhydrat mit 150 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflusskühler, wobei Bromwasserstoff entweicht, dann destillirt man das überschüssige Essigsäureanhydrid resp. die entstandene Essigsäure im Vacuum bei 60—90° ab und erhält etwa 60 g eines zähen, braunen, dicken Rückstandes, der unter starker Abkühlung in ca. 30 g Wasser gelöst und in 3 Theile getheilt wird. Diese destillirt man einzeln mit starker Kalilauge (je 8.5 g KOH) schnell aus einer Kupferretorte, bis man je 10 ccm Destillat aufgefangen hat. Aus letzterem scheidet festes Kali ein gelbes, dünnflüssiges Oel (zusammen 5.5 g) ab, das erst über festem Kali, dann über Natrium 24 Stunden lang getrocknet, die gewünschte Base vom Sdp. 117—119° (Ausbeute 3.5 g, d. h. 15 pCt. der Theorie) ergiebt:

0.2434 g Sbst.: 0.5388 g CO_2, 0.2022 g H_2O.

C_5H_9NO. Ber. C 60.61, H 9.09.
Gef. » 60.39, » 9.25.

Das Dimethyloxazolin ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von süsslich-pyridinartigem Geruch. Sdp. 117—119° (Faden ganz in Dampf). Es siedet also 35° niedriger, als das entsprechende Dimethylthiazolin (Sdp. 152°)[1]), sodass dieselbe Siedepunktsdifferenz wie zwischen Methyloxazolin (Sdp. 110°) und Methylthiazolin (Sdp. 145°), resp. μ-Phenyloxazolin (242°) und μ-Phenylthiazolin (Sdp. 276°) vorhanden ist[2]). An der Luft zieht es begierig Wasser an, verdunstet sehr leicht und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Es giebt gut krystallisirende Salze, z. B.:

Das Pikrat, $C_5H_9NO.C_6H_3N_3O_7$; schöne, kleine, hellgelbe, rautenförmige Täfelchen vom Schmp. 114—115°, fällt aus der mit Salzsäure in der Kälte neutralisirten Lösung durch Natriumpikratlösung aus:

0.1556 g Sbst.: 23.6 ccm N 18°, 754 mm.

$C_{11}H_{12}N_4O_8$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.38.

[1]) Diese Berichte 29, 2611. [2]) Diese Berichte 30, 2486.

Das Chloroplatinat, $(C_5H_9NO)_2 . H_2PtCl_6$, scheidet sich aus alkoholischer Lösung in feinen, gelborangefarbenen, büschelig-verwachsenen, leicht in Wasser löslichen Nadeln ab, welche bei 188—190° unter Zersetzung schmelzen.

0.1944 g Sbst.: 0.0620 g Pt.

$C_{10}H_{20}N_2O_2PtCl_6$. Ber. Pt 31.99. Gef. Pt 31.89.

Das Chloraurat, $C_5H_9NO . HAuCl_4$, stellt flache, gezahnte Nadeln dar.

0.1784 g Sbst.: 0.0776 g Au.

$C_5H_{10}NO AuCl_4$. Ber. Au 44.78. Gef. Au 44.75.

Wie alle bisher untersuchten Oxazoline beim Erhitzen der Lösungen ihrer salzsauren Salze unter Aufnahme von Wasser in die betreffenden Amidoester sich umwandeln, so geht auch das Dimethyloxazolin über in

Amidoisopropylacetat, $CH_3 . CH(O . COCH_3) . CH_2 . NH_2$.

Dampft man nämlich eine wässrige Lösung von Dimethyloxazolin mit der äquimolekularen Menge Salzsäure auf dem Wasserbade vollständig ein, so hinterbleibt ein klarer Syrup, welcher nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator unvollkommen erstarrt und an der Luft sogleich wieder zerfliesst. Seine wässrige Lösung wird mit Natriumpikrat und Goldchlorid nicht mehr gefällt. In absolutem Alkohol mit alkoholischer Platinchloridlösung versetzt, liefert er eine mikrokrystallinische Fällung, welche aus heissem, wasserhaltigem Alkohol in glänzenden gelben, Schüppchen anschiesst, die bei 207—209° unter Zersetzung schmelzen. Die Analysen stimmen auf das Chloroplatinat, $(C_5H_{11}NO_2)_2H_2PtCl$ des Amidoisopropylacetats.

0.1338 g Sbst.: 0.0922 g CO_2, 0.0486 g H_2O.
0.1188 g Sbst.: 4.6 ccm N (15°, 756 mm).
0.2632 g Sbst.: 0.0788 g Pt.

$C_{10}H_{21}N_2PtCl_6O_4$. Ber. C 18.65, H 3.73, N 4.35, Pt 30.20.
Gef. » 18.80, » 4.06, » 4.51, » 29.94.

Die Ausbeute an Amidoester war im Verhältnis zum angewandten Dimethyloxazolin nur gering, weil ein Theil des letzteren beim Eindampfen der salzsauren Lösung in Essigsäure und β-Oxypropylamin zerfällt; letzteres wurde als Benzoylverbindung (Schmp. 92—93°) nachgewiesen.

Aus β-Brompropylamin und *m*-Nitrobenzoylchlorid hat P. Elfeldt[1]) β-Brompropyl-*m*-nitrobenzamid und hieraus das β-Methyl-μ-*m*-nitrophenyloxazolin gewonnen. Zur Vervollständigung der Reihe habe ich die entsprechenden *ortho*- und *para*-Verbindungen hergestellt.

[1]) Diese Berichte 24, 3220—26.

2. β-Methyl-μ-o-nitrophenyloxazolin,

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH—O \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ CH_2 . N \end{array} > C . C_6H_4 . NO_2.$$

Löst man 12 g β-Brompropylaminbromhydrat in 150 ccm Wasser, giebt 10 g o-Nitrobenzoylchlorid und allmählich 17 ccm 6.6-fach normaler Kalilauge unter kräftigem Umschütteln hinzu, so scheidet sich das erwartete β-Brompropyl-o-nitrobenzamid, $CH_3 . CHBr . CH_2 . NH . CO . C_6H_4 . NO_2$, in weissen Körnern und Klumpen aus, die man absaugt, mit kaltem Wasser auswäscht und an der Luft trocknet. Aus Benzol schiesst der Körper in langen Nadeln vom Schmp. 104—105° an.

0.2282 g Sbst.: 0.1488 g AgBr.

0.1656 g Sbst.: 14 ccm N (12°, 758 mm).

$C_{10}H_{11}N_2BrO_3$. Ber. Br 27.87, N 9.75.
Gef. » 27.75, » 10.00.

Zur Ueberführung in das Oxazolin giebt man zu einer Lösung von 5 g Amid in wenig heissem Alkohol 7.5 ccm 2.6-fach normaler alkoholischer Kalilauge, kocht einmal auf, verdünnt dann mit viel Wasser und zieht die dabei entstandene, milchige Trübung mit Aether aus, welcher die Base, ein bei 173—176° und 8 mm Druck siedendes, fast farbloses, stark lichtbrechendes, dickes Oel von angenehm aromatischem Geruch, aufnimmt. In Alkohol, Aether und Chloroform ist es sehr leicht, in Wasser schwer löslich, mit Wasserdampf kaum flüchtig. Ausbeute: ca. 2 g = 56 pCt. der Theorie.

0.1556 g Sbst.: 0.3312 g CO_2, 0.0718 g H_2O.

0.1782 g Sbst.: 21.8 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 58.25, H 4.85, N 13.60.
Gef. » 58.04, » 5.16, » 13.84.

Salze. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}N_2O_3 . HCl$, fällt auf Zusatz alkoholischer Salzsäure zu einer gekühlten alkoholischen Lösung des Oxazolins in feinen, langen Nadeln vom Schmp. 119—120° aus.

0.2556 g Sbst.: 0.1502 g AgCl.

$C_{10}H_{11}N_2O_3Cl$. Ber. Cl 14.64. Gef. Cl 14.53.

Das Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2O_3 . C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich aus alkoholischer Lösung der Componenten allmählich in seidenglänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 129—130° aus.

0.1832 g Sbst.: 25.4 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{16}H_{13}N_5O_{10}$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.14.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{10}N_2O_3)_6 . H_2PtCl_6$, erhält man aus alkoholischer Lösung in dunkel-orangefarbenen, dicken, kurzen Nädelchen. Schmp. 187—188° unter Zersetzung.

0.3674 g Sbst.: 0.0865 g Pt.

$C_{60}H_{62}N_6O_{18}PtCl_6$. Ber. Pt 23.66. Gef. Pt 23.54.

Amidoisopropyl-o-nitrobenzoat, $CH_3.CH(CH_2.NH_2)O.CO.C_6H_4.NO_2$, hinterbleibt als krystallinisches, hygroskopisches Chlorhydrat beim Einengen der wässrigen Lösung des Chlorhydrates der vorbeschriebenen Base und wurde in Form der beiden folgenden Salze charakterisirt:

Das **Chloroplatinat**, $(C_{10}H_{12}N_2O_4)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt in hellorangefarbenen, kurzen Nädelchen. In Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, schmilzt es bei 215° unter Zersetzung.

0.1544 g Sbst.: 0.1592 g CO_2, 0.0454 g H_2O.

0.3096 g Sbst.: 0.0702 g Pt.

$C_{20}H_{26}N_4O_8PtCl_6$. Ber. C 27.99, H 3.03, Pt 22.66.
Gef. » 28.13, » 3.29, » 22.71.

Das **Pikrat**, $C_{10}H_{12}N_2O_4.C_6H_3N_3O_7$, schiesst aus etwa 20proc. Alkohol in hellgelben Prismen an. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 176—178°.

0.1446 g Sbst.: 19.4 ccm N (14°, 754 mm).

$C_{16}H_{15}N_5O_{11}$. Ber. N 15.45. Gef. N 15.66.

3. **β-Methyl-μ-p-nitrophenyloxazolin**,

$$CH_3.\dot{C}H.O\rangle C.C_6H_4.NO_2,$$
$$CH_2.N$$

Zu einer Lösung von 12 g β-Brompropylaminbromhydrat in 200 ccm Wasser fügt man 10 g *p*-Nitrobenzoylchlorid, in 50 ccm Benzol gelöst, und dann die berechnete Menge Kalilauge portionsweise hinzu, schüttelt kräftig und anhaltend durch und saugt die weisse, schaumige Emulsion nach 2 Stunden ab; dabei bleibt auf dem Filter eine weisse, amorphe Masse (B), welche aus wenig siedendem Benzol oder absolutem Alkohol in schönen, langen, ganz schwach grüngelblichen Nadeln vom Schmp. 135° anschiesst und das erwartete

β-Brompropyl-*p*-nitrobenzamid

darstellt.

0.1756 g Sbst.: 0.1155 g AgBr.

0.1425 g Sbst.: 11.9 ccm N (12°, 758 mm).

$C_{10}H_{11}N_2BrO_3$. Ber. Br 27.87, N 9.75,
Gef. » 27.99, » 9.90.

Der Schmelzpunkt liegt bei 135°. Die Ausbeute ist befriedigend.

Löst man das Amid in wenig heissem Alkohol, giebt die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge hinzu, kocht einmal auf und verdünnt die braune Lösung mit Wasser, so fällt das entsprechende Oxazolin in Form weisser Flocken aus; es wird abgesaugt, in verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt, durch Ammoniak niedergeschlagen und aus etwa 70 proc. Alkohol umkrystallisirt. Das **β-Methyl-μ-p-nitrophenyloxazolin** bildet dünne, rechtwinklige, weissgelbe Tafeln vom Schmp. 134—135°, ist mit Wasserdampf kaum flüchtig, in Alko-

hol, Aether und Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Ausbeute: 50—60 pCt. der Theorie.

0.1622 g Sbst.: 0.3452 g CO_2, 0.0766 g H_2O.

0.1524 g Sbst.: 17.8 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 58.25, H 4.85, N 13.60.
Gef. » 58.06, » 5.28, » 13.58.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{10}N_2O_4)_2 . H_2PtCl_6$, krystallisirt in schön dunkel rothgelben, langen, derben, zugespitzten Nadeln und schmilzt bei 192° unter Zersetzung.

0.2514 g Sbst.: 0.0594 g Pt.

$C_{20}H_{22}N_4O_6PtCl_6$. Ber. Pt 23.66. Gef. Pt 23.63.

Das Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2O_3 . C_6H_3N_3O_7$, bildet feine, dünne, verfilzte, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 185—186°.

0.1792 g Sbst.: 24.5 ccm N (12°, 758 mm).

$C_{16}H_{13}N_5O_{10}$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.19.

Amidoisopropyl-*p*-nitrobenzoat,

$CH_3 . CH(CH_2 . NH_2)O . CO . C_6H_4 . NO_2$,

entsteht analog der *o*-Verbindung.

Sein Chlorhydrat, $C_{10}H_{12}N_2O_4, HCl$, bildet Blättchen (aus Wasser); Schmp. 191—192° unter Sinterung und Bräunung.

0.1364 g Sbst.: 0.0748 g AgCl.

$C_{10}H_{13}N_2O_4Cl$. Ber. Cl 13.62. Gef. Cl 13.56.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{12}N_2O_4)_2H_2PtCl_6$, hell orangefarbene Nädelchen, ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich; Schmp. 191—193° unter Zersetzung.

0.2608 g Sbst.: 0.0588 g Pt.

$C_{20}H_{26}N_4O_8PtCl_6$. Ber. Pt 22.66. Gef. Pt 22.55.

Das Pikrat, $C_{10}H_{12}N_2O_4, C_6H_3N_3O_7$, kleine, verästelte, hellgelbe Nädelchen; Schmp. 168—169° unter vorhergehender Sinterung.

0.1356 g Sbst.: 18.1 ccm N (14°, 754 mm).

$C_{16}H_{15}N_5O_{11}$. Ber. N 15.45. Gef. N 15.58.

Das freie Amidoisopropyl-*p*-nitrobenzoat fällt durch Ammoniak aus der Lösung des Chlorhydrats allmählich in feinen, winzigen Nädelchen aus und schiesst aus heissem Wasser in schönen, perlmutterglänzenden Schuppen vom Schmp. 167—168° an.

0.1306 g Sbst.: 0.2562 g CO_2, 0.0656 g H_2O.

0.1224 g Sbst.: 13.7 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{10}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 53.57, H 5.35, N 12.51.
Gef. » 53.51, » 5.62, » 12.67.

Berichtigungen.

Jahrg.	32,	S. 517,	Z. 5 v. u.	lies:	Aethylpiperidin	statt	Methylpiperidin.
»	32,	» 519,	» 17 v. o.	»	abgehoben	»	abgeschoben.
»	32,	» 524,	» 13 v. o.	»	dieses	»	dieser.
»	32,	» 526,	» 1 v. u.	»	bezeichnet	»	berechnet.
»	32,	» 528,	» 12 v. u.	»	also	»	aber.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 10. April 1899.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit der folgenden Trauernachricht.

In der Frühe des verflossenen Ostersonntags hat ein unerwarteter, schneller Tod in

CARL SCHEIBLER

unserer Gesellschaft ein Mitglied entrissen, dessen Bedeutung, weit über die Grenzen unseres Vaterlands hinaus, überall anerkannt wird, wo es eine Technik des Rübenzuckers und ein Interesse für die chemische Zuckerforschung giebt. Bis zu seinem Ende hat er an unseren Sitzungen lebhaften Antheil genommen, und unter den älteren Mitgliedern unserer Gesellschaft giebt es vielleicht nur wenige, welche nicht jahrelang zu ihm in nahen, vielfach freundschaftlichen Beziehungen gestanden hätten. Ganz besonderen Anlass, um seinen Verlust zu trauern, hat die chemische Gesellschaft auch aus dem Grunde, weil er nicht allein den Gründern der Gesellschaft, sondern auch dem engeren Kreise — Baeyer, Martius, Scheibler, Wichelhaus — angehörte, welchem das Verdienst gebührt, bei der Uebersiedlung A. W. Hofmann's nach Berlin die Gründung einer chemischen Gesellschaft hierselbst angeregt und vorbereitet zu haben. Auf diese Initiative ist Scheibler als auf einen besonderen Ruhmestitel stets stolz gewesen; nie hat er deshalb in der regsten Theilnahme für die Gesellschaft nachgelassen. Während des 32-jährigen Bestehens derselben war er ununterbrochen Mitglied ihres Vorstands, und in den Jahren 1873—76 und 1886 Vicepräsident. Auf's Lebhafteste betheiligte er sich daher

auch an der stilleren Arbeit der Vorstandssitzungen mit dem ihm eigenen klaren Urtheil und scharfen praktischen Verstand. Noch ganz zuletzt hat er mit Rath und That an der Gründung des Hofmannhauses mitgearbeitet und zur Beschleunigung des Bau's sein gutes Theil mitgewirkt. Wehmüthig berührt es uns heute, dass es ihm nicht vergönnt sein sollte, das von ihm für die Gesellschaft und für seine »alten Tage« erstrebte Ziel mitzuerreichen, die Gesellschaft in der Behaglichkeit eines gemüthlichen eigenen Heimes tagen zu sehen.

Unsere Gesellschaftssitzungen haben Scheibler, namentlich in den ersten Jahrzehnten, eine grosse Anzahl hervorragender, belehrender und anregender Vorträge zu danken gehabt. Es genügt, hier Namen wie Betaïn, Arabinose, Raffinose, Saccharin, Glutaminsäure, Kalkphosphat aus Thomasschlacke u. A. zu nennen, um die Bedeutung seiner Mittheilungen hervortreten zu lassen.

Es hiesse, einem der Charakterzüge des Verblichenen nicht gerecht werden, wollte diese Skizze den Antheil verschweigen, welchen Scheibler an den den wissenschaftlichen Gesellschaftsabenden sich anschliessenden geselligen Nachsitzungen gebührt, deren Bedeutung für das gute Einvernehmen der Fachgenossen längst anerkannt ist. Hier war er mit seinem liebenswürdigen Frohsinn, seinem witzsprudelnden Erzählertalent, seiner ausgedehnten Kenntniss von Menschen und Dingen meist der anerkannte Führer, der Alles um sich sammelte. Diese Eigenschaften Scheibler's darf man keineswegs zu gering anschlagen; waren sie es doch, die ihn in den weitesten und verschiedensten, namentlich Künstler- und Schriftsteller-Kreisen beliebt machten und ihm Freunde erwarben. Freilich musste er in den letzten Lebensjahren, wegen zunehmenden Asthma's, das ihm manche gesellige Vergnügen verbot, sich in dieser Hinsicht mehr und mehr Zurückhaltung auferlegen.

Carl Bernhard Wilhelm Scheibler war am 16. Februar 1827 zu Gemeret, einem Dorf bei Eupen (Rheinprovinz) geboren. Von 1853—1857 bekleidete er die Stelle eines Assistenten an dem damals unter Werther's Leitung stehenden Universitätslaboratorium in Königsberg i. Pr. Ebenda promovirte er mit einer Dissertation über die wolframsauren Salze (1861), nachdem er sich bereits der Praxis zugewandt hatte. 1859—1866 war er Chemiker der Pommerschen Provinzialzuckersiederei in Stettin. Obwohl er hier mit des Lebens Mühen hart zu kämpfen hatte, die übrigens über sein heiteres Temperament nichts vermochten, war es doch eben diese Zeit, in der er sich zu einer unbestrittenen Autorität im Zuckerfach Deutschlands emporarbeitete.

Da ihm die ungünstige Stettiner Fabrikstellung nichts weiter zu bieten vermochte, siedelte er 1866 nach Berlin über, um sich hier einen grösseren Wirkungskreis zu schaffen für die Lebensaufgabe, die er sich in der Förderung der Zuckertechnik auf wissenschaftlicher Grundlage und im chemischen Studium der Kohlehydrate gestellt hatte. Hier errichtete er alsbald für den Verein für die Rübenzuckerindustrie ein Versuchslaboratorium, das er bis 1878 leitete. Zugleich redigirte er die Zeitschrift desselben Vereins, deren Mitredacteur er bereits seit 1864 war, selbstständig und mit anerkanntem Erfolge von 1872—1877. Nach dem Ausscheiden aus dieser Stellung gab er eine eigene Zeitschrift — die »Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie« — heraus, die er bis zu seinem Tode fortführte. Dazu kam von 1868—1882 seine Lehrthätigkeit als Docent der landwirthschaftlichen Technologie am landwirthschaftlichen Lehrinstitut, der späteren Landwirthschaftlichen Hochschule, wofür er 1880 den Titel als Professor erhielt, und 1877—1882 seine Thätigkeit als Mitglied des Patentamts.

Hier lag also eine ganze Fülle von beruflicher Arbeitslast vor, nach deren Erledigung erst die wissenschaftliche Forschung in Frage kam. Dennoch hat Scheibler auf letzterem Gebiete nicht allein Hervorragendes, sondern auch viel geleistet, wie die gegen hundert Originalmittheilungen zeigen, die von seiner Hand allein in der Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie sich finden. Allerdings nur einen Theil seiner Arbeiten, aber namentlich fast alle von speciellem chemischen Interesse, hat Scheibler originaliter in unsern Berichten veröffentlicht.

Scheibler war ein trefflicher Experimentator, dem eine breite wissenschaftliche Grundlage und eine gute technische Schulung hierbei sehr zu Statten kamen. Seine Arbeiten zeichnen sich durch exacte Ausführung und experimentelle Abrundung aus. Zudem war er ein in der Construction von Apparaten erfinderischer Kopf. Hiervon geben eine Reihe analytischer Methoden, sein Kohlensäurebestimmungsapparat, der sich von 1862 bis heute erhalten hat, seine Verbesserungen am Soleil-Ventzke'schen Polarisations-Apparat — Festlegung der einen der beiden, bei Soleil gleichermaassen beweglichen Quarzkeile und damit erzielte grössere Stabilität des Apparats, Zufügung der Lupe und des Deckels — Zeugniss. Seine Stellung und Beantwortung der Fragen weist vielfach originelle und grosse Gesichtspunkte und zähe Ausdauer in der Verfolgung bis zu ihrer wissenschaftlichen und technischen Lösung auf.

Eine wichtige Gruppe seiner Arbeiten, durch welche er geradezu bahnbrechend wirkte, betrifft die Ausbildung der chemischen Betriebscontrolle der Zuckerfabrication. Scheibler gebührt das Verdienst, der Chemie Achtung in dieser, vor seiner Zeit nur empirisch arbeitenden

Industrie verschafft zu haben. Hier ist in erster Linie zu nennen seine noch heute unübertroffene Methode zur Bestimmung des Zuckergehalts der Rübe durch directe Extraction; Untersuchungsmethoden der Abfall- und Hülfs-Producte der Fabrication, wie des Schlammes und der Schnitzel; die Prüfung des Raffinationswerths von Rohzuckern u. A.

So verdankt es die Zuckertechnik nicht zum Wenigsten ihm, wenn sie heute in einem regelrechten Kreisprocess arbeitet, bei welchem fast Nichts an nutzbarem Material verloren geht, und alle Nebenproducte ihre Verwendung finden. Von vornherein war daher sein Blick der Melasseverarbeitung zugewandt, die nebst der Erforschung der chemischen Natur der Melasse sein Hauptlebenswerk geworden ist. Schon 1865 war sein (Scheibler-Seyferth-Bodenbender'sches) Elutionsverfahren von hervorragender technischer Bedeutung. Später, von 1880 ab, nahm er zahlreiche, nicht unbestrittene, Patente auf die Entzuckerung der Melasse mittels der Di- und Mono-Strontiansaccharate, welche von grossem Erfolg gekrönt waren.

Aus dem Rübensaft, und namentlich aus der Melasse, hat er eine grosse Anzahl theils neuer Verbindungen, wie die Arabinose, theils aus andern Quellen bereits bekannter, wie das Betaïn (Oxyneurin), die Pectinkörper, Asparagin und Glutamin und deren gleichnamige Säuren, die Raffinose (Melitriose) u. A. extrahirt und damit nicht allein manche dieser Verbindungen selbst und die Natur der entzuckerten Melasse klargelegt, sondern auch die Kenntniss vom Pflanzenstoffwechsel im Allgemeinen bedeutend erweitert.

Auch auf anderen technischen Gebieten hat sich Scheibler versucht, wie sein Verfahren der Phosphatgewinnung aus Thomasschlacke, seine zeitgemässe Analyse des Melinits, welche ihm den Titel als kaiserl. Geh. Reg.-Rath eintrug, u. A. zeigen.

Nicht unbedeutend war auch seine schriftstellerische Thätigkeit. Zahlreiche gründliche Commissionsberichte über neue Verfahren aus dem Gebiete der Zuckerfabrication entstammen seiner Feder. Den Begründern der Rübenzuckerfabrication, Marggraf und Achard, hat er ein schriftliches Denkmal gesetzt, wie denn auch seinen speciellen Bemühungen das Haus, in dem Marggraf als Chemiker der Berliner Akademie gelebt hat, seinen Schmuck durch die beiden Broncebildnisse Marggraf's und Achard's verdankt.

Eine erschöpfende Aufzählung und Würdigung von Scheibler's zahlreichen Arbeiten, die hier nicht beabsichtigt ist, muss der Beurtheilung eines speciellen Fachmannes auf dem Gebiete des Zuckers vorbehalten bleiben.

Der Tod ereilte Scheibler ganz plötzlich. Ein schwaches Unwohlsein, welches er mehrere Tage empfand, schien Uneingeweihten ganz unbedenklich. Aber ein langjähriges Emphysem hatte bei ihm eine grosse Herzschwäche zur Folge, an der er fast in der Unter-

haltung, ohne eigentlichen Todeskampf, entschlummerte. Die chemische Gesellschaft wird dem Entschlafenen stets ein freundliches, ehrendes Andenken bewahren.

Die Versammelten erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst Hrn. Professor Dr. L. Berend aus Kiel.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Gabler, M., Jena;
Schlotterbeck, F., Tübingen;
Karpeles, J., Wien;
Lingenbrink, E., Rigaud, M., Zeiss, W., Petermann, A., } Erlangen;
Oppenheim, A., Berlin;
Dootson, J. W., Cambridge;
Wolffram, H., Königsberg.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Baruch, Dr. phil. Josef, Director der Actieng. J. L. Bary, Lodz (durch C. Liebermann und R. Wolffenstein);
Wilhelmy, G., Groningen (durch A. F. Hollemann und A. van Raalte);
Hildebrandt, Dr. med. H., Berlin NW., Schiffbauerdamm 30 (durch H. Thierfelder und E. Wörner);
Bornträger, Prof. Dr. Arturo, Director der Regia Statione Agraria Sperimentale (durch A. Peratoner und A. Angeli);
Uedinck, Dr. August, Castrop, Westfalen, Marktstr. 7 (durch S. Gabriel und P. Jacobson),
Pilhashy, Benjamin Moses, Cincinnati, 1058 Cutterstr. (durch T. H. Norton und Th. Evans).

Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

140. Carl Oppenheimer: Ueber die quantitative Fällung von Aceton mit Quecksilberoxydsulfat.

(Eingegangen am 4. April.)

In den Comptes rendus (126, 1868; 127, 963) berichtet Denigès über eine Methode zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Acetons, das in einer Verbindung von Aceton mit Quecksilberoxydsulfat aus seinen Lösungen ausgeschieden wird. Er erhitzte eine sehr verdünnte wässrige Acetonlösung, die nicht mehr als 1 g im L enthalten soll, mit der gleichen Menge eines Reagens, das er aus 5 g HgO, 20 ccm conc. Schwefelsäure und 100 g Wasser darstellt, in verschlossener Flasche ca. 10 Minuten im siedenden Wasserbad. Dabei schied sich ein weisses Krystallpulver ab, dem er. bei 100° getrocknet, die Formel $[2\,HgSO_4 . 3\,HgO]_3\ 4\,CO(CH_3)_2$ zuschreibt. Die gesuchte Acetonmenge soll durch Multiplication der gefundenen Menge der weissen Substanz mit dem fast genau auf die angegebene Formel stimmenden Coëfficienten 0.06 sich ergeben. Nach längerem Trocknen bei 110° soll der Körper hingegen die Formel

$$2\,HgSO_4 . 3\,HgO . CO(CH_3)_2$$

annehmen.

Ich habe diese Versuche wiederholt und bin zu etwas abweichenden Resultaten gelangt.

2.6900 g reines Aceton aus Bisulfit wurden in einem Maasskolben in 250 ccm Wasser gelöst. 5 ccm dieser Lösung, die also je 0.0538 g Aceton enthielten, wurden mit 20 ccm destillirtem Wasser verdünnt, in einer Flasche mit 25 ccm des nach Denigès hergestellten Reagens (das HgO war aus Sublimatlösung mit NaOH gefällt, mehrmals mit Wasser ausgekocht und getrocknet) versetzt, die Flasche verkorkt, verschnürt und 10 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Der weisse Körper wurde auf gewogenem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und im Dampfschrank bis zur Constanz getrocknet. Vier Bestimmungen dieser Lösung ergaben 1.0216; 1.0224; 1.0234; 1.0252, im Mittel 1.023 g der Quecksilberverbindung, was mit dem Denigès'schen Coëfficienten 0.06 multiplicirt, einer Acetonmenge von 0.06139 entsprechen würde. Angewendet waren aber nur 0.05380 g Aceton. Folglich ist der Denigès'sche Coëfficient zu hoch gegriffen, seine Formel also nicht einwandsfrei. Eine zweite Normallösung von 2.4896 g Aceton in 250 ccm, die also in 5 ccm 0.04979 g Aceton enthielt, gab 0.9672; 0.9537; 0.9568; 0.9648; im Mittel 0.9601 g, d. h. mit 0.06 multiplicirt = 0.057606 während nur 0.04979 angewendet

waren. Ein Coëfficient, der nach meinen Versuchen mit genügender Annäherung den Acetongehalt ergiebt, ist 0.052; man hat nämlich:

$$1.023 \times 0.052 = 0.05319;\ \text{angewandt: } 0.05380\ \text{Aceton},$$
$$0.9601 \times 0.052 = 0.04992;\ \text{angewandt: } 0.04979\ \text{Aceton}.$$

Ich erhitzte ferner ca. 6 g des Körpers, der vorher bei 100° bis zur Constanz getrocknet war, im Toluolbad mehrere Tage hinter einander auf 110°. Er blieb fast constant (Gewichtsverlust 0.0028 g). Eine Formeländerung unter Abspaltung von Aceton, wie sie Denigès verlangt, würde einen Gewichtsverlust von ca. 0.1 g ergeben haben, ist also auszuschliessen. Der bei 100° getrocknete Körper bleibt also bei 110° zweifellos unverändert. Es fragt sich nun, wie die Analysen und der gefundene Acetongehalt zu der Formel $2\,HgSO_4 . 3\,HgO . CO(CH_3)_2$ passen, die Denigès dem bei 110° getrockneten Körper zuschreibt. Den bei 100° getrockneten Körper hat Denigès nicht analysirt, schreibt ihm aber die Formel $[2\,HgSO_4 . 3\,HgO]_3\,4\,CO(CH_3)_2$ zu, die mit dem wirklichen Acetongehalt, wie wir sahen, garnicht übereinstimmt.

Da die einzelnen Zahlen unter sich gut übereinstimmen, so könnte die Methode z. B. für technische und klinische Zwecke ausreichend genau sein, wenn es gelänge, diesen gefundenen Werth auf eine Formel umzurechnen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

Je 0.3512 g der Substanz (50 ccm einer 1.7560 g auf 250 g Wasser enthaltenden Lösung) ergaben:

$$\left.\begin{matrix}0.1250\\0.1280\\0.1261\end{matrix}\right\} BaSO_4 \qquad \left.\begin{matrix}0.3120\\0.3119\end{matrix}\right\} HgO$$

0.4976 g: 0.0240 H_2O, 0.0619 g CO_2.

Demnach ist

	Gefunden von Oppenheimer	Gefunden von Denigès	Berechnet für $2\,HgSO_4 . 3\,HgO . CO(CH_3)_2$	Berechnet für $[2\,HgSO_4 . 3\,HgO]_3 . 4\,CO(CH_3)_2$
H_2SO_4	15.24	15.15	15.10	14.88
Hg	76.59	76.72	77.04	75.91
C	3.39	2.96	2.77	3.64
H	0.536	0.54	0.46	0.60

Die Formel $2\,HgSO_4 . 3\,HgO . CO(CH_3)_2$ erfordert andererseits den Coëfficienten 0.045 zur Berechnung der Acetonmenge, wir fanden ihn aber = ca. 0.052, sodass auch diese Formel, obwohl die Analysenzahlen leidlich darauf stimmen, nicht richtig zu sein scheint. Am besten auf den empirisch gefundenen Coëfficienten 0.052 würde die Formel $2\,HgSO_4 . 2\,HgO . CO(CH_3)_2$ passen, die den Coëfficienten 0.0537 liefert. Doch stimmen darauf wieder die Analysenresultate nicht. Obzwar es also scheint, als ob meine Acetonbestimmungen unter

sich recht gut übereinstimmen, so lässt doch einerseits die grosse Differenz zwischen meinen Acetonbestimmungszahlen und denen von Denigès, andererseits die verschiedenen Angaben über das Verhalten des Körpers beim Trocknen, schliesslich die Unmöglichkeit, bei dem grossen Molekül aus den Analysen eine richtige Formel abzuleiten, die Möglichkeit sehr nahe gerückt erscheinen, dass das Fällungsproduct nicht einheitlich ist, und damit bei der Benutzung der Methode grosse Vorsicht nöthig erscheint. Ich werde mich mit der Frage nach der Constitution des fraglichen Körpers noch näher beschäftigen, um zu sehen, ob spätere Ergebnisse mit diesen vorläufigen übereinstimmen.

I. Chem. Universitäts-Laboratorium, Berlin.

141. Ossian Aschan: Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs, sowie einige Bemerkungen über das vierwerthige Schwefelatom.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. März.)

Im letzten Hefte dieser Berichte sind zwei bemerkenswerthe Publicationen von E. Wedekind[1]) und von Marckwald und Droste-Huelshoff[2]) enthalten, welche das pentavalente Stickstoffatom betreffen. Da ich ebenfalls seit einigen Monaten mit einer Untersuchung beschäftigt bin, welche zum Theil dasselbe Ziel verfolgt, bin ich zur Vermeidung unliebsamer Collisionen genöthigt, schon jetzt den Gedankengang der noch nicht beendigten Versuche anzudeuten.

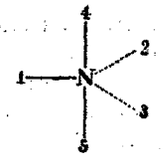
Die Arbeit wurde begonnen, um womöglich über die gegenseitige Lage der fünf Stickstoffvalenzrichtungen Aufschluss zu gewinnen.

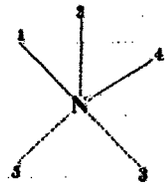
Geht man vom trivalenten Stickstoff aus, so ist bei Gleichheit der Substituenten die Annahme aus rein mechanischen Gründen die wahrscheinlichste, dass sich die mittleren Richtungen der drei Valenzeinheiten in einer Ebene, symmetrisch um das Stickstoffatom angeordnet, befinden. Sind die Substituenten ungleich, so bewirkt dies wahrscheinlich nur eine Annäherung der Valenzrichtungen zu, resp. Abstossung von einander, wogegen ihre Verrückung aus der gemeinsamen Ebene wenig wahrscheinlich ist.

Treten zwei weitere Atome resp. Gruppen additionell hinzu, so können sich letztere entweder diagonal zu dieser Ebene anordnen (Fall I), oder in der Weise, dass sich nunmehr sämmtliche fünf Valenzen mehr oder weniger symmetrisch um das Stickstoffatom

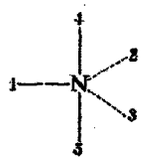
[1]) Diese Berichte 32, 511, 517. [2]) Diese Berichte 32, 560.

anordnen (Fall II); die beiden Fälle sollen durch folgende Formelbilder veranschaulicht werden, worin die punktirten Valenzstriche schräg gegen die Ebene des Papiers, die unpunktirten in der Ebene des Papiers liegend gedacht werden:

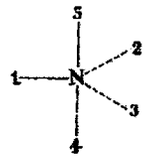
I. 

II. 

Im Falle I sind, wenn ausserdem die Annahme gemacht wird, dass zwei von den Valenzen, z. B. 2 und 3 des ursprünglichen trivalenten Stickstoffs, gleich sind, die einzig darstellbaren zwei Combinationen



und



identisch, während im Falle II wenigstens zwei stereomere Formen[1]) auftreten können (deren graphische Wiedergabe auf dem Papier nicht gut gelingt). In dem gegebenen Falle würde also eine Möglichkeit zur experimentellen Entscheidung der Frage, ob die Valenzrichtungen des pentavalenten Stickstoffs im Sinne der Formel I angeordnet sind oder nicht, vorliegen, vorausgesetzt, dass die zu erwartenden Formen genügende Stabilität aufweisen würden.

Mehrere Forscher haben Repräsentanten dieses Typus RRR_1R_2NCl dargestellt; derselbe liegt z. B. in den Alkylhalogenadditionsproducten der *N*-Alkylpiperidine vor, welche von Menschutkin[2]), de Brereton-Evans[3]) und jüngst von Wedekind[4]) untersucht worden sind. In keinem Falle ist die Bildung stereomerer Formen nachgewiesen worden, auch wenn unter Vermeidung hydroxylhaltiger Lösungsmittel gearbeitet wurde (Wedekind). Nur in der aliphatischen Reihe liegt eine Beobachtung vor, welche als Stereoisomerie gedeutet werden könnte. Schryver[5]) hat nämlich, einerseits durch Behandlung von Methyläthylisoamylamin mit Aethyljodid, andererseits durch Combination von Diäthylisoamylamin mit Methyljodid oder von Methyl-

[1]) Ich behalte mir vor, in der künftigen, ausführlichen Publication näher auf diesen Punkt einzugehen.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 17, 226.

[3]) Journ. chem. Soc. 71, 522.

[4]) Diese Berichte 32, 527.

[5]) Chem. News 63, 174.

diäthylamin mit Isoamyljodid verschiedene Producte erhalten, was durch Ueberführung in die Platinsalze constatirt wurde. Die eine Form, welche monokline Krystalle bildet, ist nur in der Kälte stabil und verwandelt sich beim Erwärmen in die andere, rhombisch ausgebildete um.

Die früheren Versuche haben also keine sichere Entscheidung über den Fall gebracht und deuten eher darauf, dass die Addition im Sinne der Formel I stattfindet. Es war also erwünscht, weiteres Material herbeizuschaffen. Da mir die Piperidinverbindungen hierfür besonders geeignet erschienen, weil die beiden gleich substituirten, dem Piperidinring angehörigen Valenzen[1]) in unverrückbarer Lage vorhanden sind, habe ich dieselben zum Ausgangsmaterial gewählt. Und da der negative Ausfall der Versuche von Menschutkin, de Brereton-Evans und Wedekind auf eine Umlagerung innerhalb des Moleküles im Entstehungsmomente beruhen könnte, suchte ich mir eine Combination aus, worin ausserdem zwei weitere, am Stickstoffatome gebundene Radicale einem zweiten Ringsystem angehörig und deshalb ebenfalls unverrückbar sind. Eine solche wurde in folgender Weise erhalten.

Wie Brühl gefunden hat[2]), lässt sich das von ihm dargestellte *N-N*-Aethylendipiperidid, $(C_5H_{10})N.CH_2.CH_2.N(C_5H_{10})$, durch Combination mit noch einem Mol. Aethylenbromid in ein quaternäres Bromid überführen, welchem also folgende Constitution zukommt:

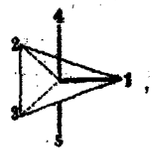
$$H_2C<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>\underset{\underset{Br}{|}}{N}<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>\underset{\underset{Br}{|}}{N}<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH_2.$$

Es enthält also einen eigenthümlich zusammengesetzten Kern, welcher aus zwei Piperidinringen in Combination mit einem Piperazin-

[1]) Nachschrift zur Correctur: In einer späteren Publication, die sich in dem inzwischen erschienenen 5. Hefte dieser Berichte befindet, behauptet Wedekind (S. 723, Fussnote 4), dass der Piperidinring nicht in einer Ebene gelegen sei, und dass die Asymmetrie bei dem Piperidiniumessigsäureoxydhydrat hierauf beruhe. Es scheint mir nicht nöthig, zu dieser, den Thatsachen wenig entsprechenden Annahme zu greifen, um die betreffende Asymmetrie erklären zu können. Falls man keine andere Vorstellungen über die gegenseitige Lage der fünf Valenzrichtungen macht, als dass sie nicht in einer Ebene liegen, so tritt die Asymmetrie einer Piperidinverbindung $N(RR)R_1R_2R_3$, schon ohne Anwendung von Modellen, durch Vergleichung mit dem asymmetrischen Kohlenstoffsystem $CRR_1R_2R_3$ hervor. Man braucht im letzteren nur C mit N, und R mit den im Piperidinring in gegenseitig unverrückbarer Lage vorhandenen Complex (RR) zu ersetzen, um zu dieser Erkenntniss zu gelangen (vergl. hierüber ferner van 't Hoff: Die Lagerung der Atome im Raume, II. Aufl., S. 135 u. 136).

[2]) Diese Berichte 4, 739.

ring mit gemeinsamen Stickstoffatomen besteht. Falls man das System des fünfwerthigen Stickstoffatomes graphisch in folgender Weise bezeichnet:



so ist aus der folgenden Fig. 1 ersichtlich, dass, wenn die drei Ammoniakvalenzrichtungen in einer Ebene, die Richtungslinien der beiden additionellen Valenzen diagonal gegen diese Ebene liegen, nur eine einzige Form des quaternären Bromids möglich ist. Wird der Piperazinkern durch Eintritt eines Substituenten unsymmetrisch (Fig. 2), so ändert sich das Verhältniss nicht. Es sind wohl zwei optisch active Formen zu erwarten, aber nur eine inactive Form kann auftreten.

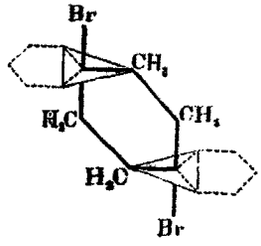


Fig. 1.

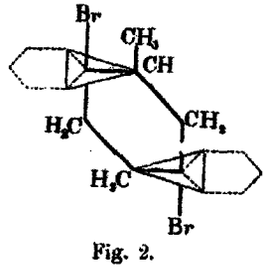


Fig. 2.

Thatsächlich ist weder von Brühl bei dem quaternären Bromid, soweit aus jener Publication hervorgeht, noch von mir selbst bei dem aus Methylenjodid und *N-N*-Aethylendipiperidid dargestellten quaternären Jodid, $J(C_5H_{10})N(C_2H_4)_2N(C_5H_{10})J$, welches aus Wasser in bräunlich gefärbten, glänzenden Blättern vom Schmp. 295° krystallisirt, mehr als eine Form beobachtet worden. Es ist zu bemerken, dass der erhaltene Körper kein weiteres Methyljodid aufzunehmen vermag, welcher Umstand beweist, dass er in der That das quaternäre Piperazinjodid und nicht etwa den isomeren Körper $J(C_5H_{10})N<\begin{matrix}CH_2 . CH_2 . N(C_5H_{10})\\ CH_2 . CH_2J\end{matrix}$, welcher noch tertiären Stickstoff enthält, darstellt. Dasselbe geht auch aus der Arbeit von Brühl für das entsprechende Bromid mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor.

Combinirt man aber einerseits *N-N*-Aethylendipiperidid mit Propylenbromid und andererseits das durch Einwirkung von Propylen-

bromid auf Piperidin von mir dargestellte, bei 265—266° siedende *N-N*-Propylendipiperidid, $(C_5H_{10})N.CH(CH_3).CH_2.N(C_5H_{10})$, mit Aethylenbromid, so entstehen zwei verschiedene quaternäre Bromide von der gemeinsamen Formel

$$Br(C_5H_{10})N<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>N(C_5H_{10})Br,$$

von denen das nach der ersten Methode gebildete viel niedriger schmilzt. Bisher ist es nicht gelungen, dieselben in einander überzuführen, doch werden die Versuche fortgesetzt. Sie sollen ausserdem auf die beiden Verbindungen von der Formel

$$J(C_5H_{10})N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\\text{—}CH_2\text{—}\end{matrix}>N(C_5H_{10})J$$

ausgedehnt werden, von denen die eine aus Aethylendipiperidid und Methylenjodid und die andere aus Methylendipiperidid und Aethylenjodid dargestellt werden könnte; auch in diesem Falle ist der mittlere Kern unsymmetrisch gebaut.

Noch in einer anderen Richtung habe ich die Untersuchung des pentavalenten Stickstoffs in Angriff genommen. Bekanntlich lassen sich zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, z. B. in der Weinsäure, durch das Auftreten zweier inactiver Formen diagnosticiren. Ich habe nun versucht, eine weinsäureartig zusammengesetzte Verbindung mit zwei asymmetrischen Stickstoffatomen aufzubauen. Da man nicht zwei fünfwerthige Stickstoffatome an einander binden kann[1]), muss ihre Bindung durch Kohlenstoffatome vermittelt werden, was indess auf die Symmetrieverhältnisse keine Einwirkung ausübt. Zu einem derartigen Körper gelangt man von dem *N-N*-Aethylendipiperidid, wenn demselben 2 Mol. eines Alkyljodides hinzuaddirt werden. Bei Anwendung von Methyljodid bildet sich der Körper I.,

$$\text{I.}\quad\begin{matrix}(C_5H_{10})N<\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\\(CH_2)_2\\(C_5H_{10})N<\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\end{matrix}\qquad\text{II.}\quad\begin{matrix}HOC<\begin{matrix}H\\CO\,OH\end{matrix}\\|\\HOC<\begin{matrix}H\\CO\,OH\end{matrix}\end{matrix},$$

dessen Analogie mit der nebenan abgebildeten Weinsäure (II.) hervortritt, wenn man von den verbindenden Methylengruppen absieht und ferner die beiden an Piperidinkohlenstoff gebundenen Valenzeinheiten des asymmetrischen Stickstoffatoms z. B. mit dem Hydroxyl, das Methyl mit dem Wasserstoff und das Carboxyl mit dem Jodatom vergleicht.

[1]) Lachmann, Amer. chem. Journ. 18, 372; vergl. diese Berichte 32, 516.

Methyljodid verbindet sich unter starker Erwärmung mit dem Aethylendipiperidid zu einer festen Krystallmasse. Da die Temperatur ziemlich hoch steigt, sodass die Möglichkeit zur Umlagerung nicht ausgeschlossen ist, wurde die Einwirkung in methylalkolischer Lösung unter Erwärmung auf dem Wasserbade vorgenommen. Nach dem Erkalten scheidet sich eine reichliche Krystallmasse ab, welche, aus etwa 2 Theilen heissem Wasser umkrystallisirt, in grossen, compacten, flächenreichen Krystallen abgeschieden wird. Wird diese Krystallfraction entfernt, so treten nachher von Neuem stark lichtbrechende, ebenfalls körnige Krystalle von anscheinend anderem Habitus[1]) und einem um drei Grade höheren Schmelzpunkt auf. Beide zeigen den Jodgehalt des oben abgebildeten Jodmethylats, $(C_5H_{10})N(CH_3 . J) . CH_2 . CH_2 . (CH_3 . J)N(C_5H_{10})$. In der letzten Mutterlauge bleibt ein dritter, in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslicher Körper vom Schmp. 155.5°, dessen Jodgehalt der Formel $(C_5H_{10})N(CH_3 . J) . CH_2 . CH_2 . N(C_5H_{10})$ entspricht, und der demgemäss als tertiäres Amin noch stark alkalische Reaction zeigt.

Es scheinen also zwei verschiedene Dijodmethylate des Aethylendipiperidids zu existiren. Doch betrachte ich die oben mitgetheilten Daten für die Ungleichheit der beiden Producte noch nicht für entscheidend, sondern will sie durch weitere Versuche, besonders Löslichkeitsbestimmungen, Umwandlungsversuche etc. ergänzen. Ausserdem soll eine andere Reihe von Versuchen mit dem ähnlich constituirten Additionsproduct von Methyljodid und *N*-*N*-Methylenjodid von der Formel $(C_5H_{10})N(CH_3 . J) . CH_2 . (CH_3 . J)N(C_5H_{10})$ ausgeführt werden.

Durch Anwendung desselben Principes habe ich ferner der Frage über die gegenseitige Lage der Valenzrichtungen beim vierwerthigen Schwefel näher zu treten versucht. Im Schwefelwasserstoff, den einfacheren Alkylsulfiden etc. befinden sich die beiden Valenzaxen des Schwefels wohl in einer geraden Linie. Bei der Bildung von Alkylsulfinverbindungen aus einem Alkylsulfid können nun die additionellen Gruppen entweder diagonal zu den beiden im Sulfid vorhandenen Valenzen treten, oder aber, wie bei einer Methanverbindung, in der Weise, dass ein tetraëderförmiges Gebilde entsteht. Durch die schönen Untersuchungen von Klinger und Maassen[2]), denen sich eine spätere Publication von Brjuchonenko[3]) anreiht, ist wohl die

[1]) Nach einer vorläufigen Messung, die ich Hrn. Magister J. G. Sundell verdanke, sind die beiden Krystallarten triklin mit resp. $a:b:c = 1.887:1:0.429$ ($\alpha = 88^0\,42'$; $\beta = 88^0\,55\frac{1}{2}'$; $\gamma = 100^0\,45\frac{1}{2}'$) und $a:b:c = 1.012:1:0.809$ ($\alpha = 80^0\,22\frac{1}{2}'$; $\beta = 79^0\,49'$; $\gamma = 95^0\,41'$).

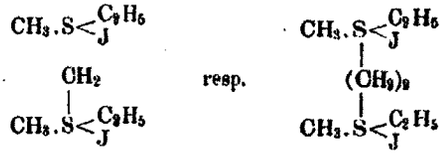
[2]) Ann. d. Chem. 243, 193; 252, 243.

[3]) Diese Berichte 31, 3176.

ältere Ansicht, dass zwei verschiedene Sulfinverbindungen des Typus RR_1R_2SJ existenzfähig sind, nicht mehr haltbar. Damit fällt auch die vom mechanischen Gesichtspunkte aus schon ziemlich unwahrscheinliche Configurationsformel fort, in welcher die vier Valenzrichtungen in einer Ebene angenommen werden, und die tetraëdrische Anordnung wird plausibler.

Falls nun eine solche vorhanden ist, so muss, aus gleichen Gründen wie bei den asymmetrischen Methanverbindungen, optische Activität auftreten können. Für darauf zielende Spaltungsversuche sind die Sulfinverbindungen wegen ihrer Unbeständigkeit wenig geeignet. Leichter würde man aber durch Einführung zweier Sulfincomplexe in ein und dasselbe Molekül zum Ziele gelangen. Ist nämlich in einem solchen Körper Asymmetrie vorhanden, so würden, wie bei der Weinsäure, zwei inactive, physikalisch leicht zu unterscheidende Formen auftreten.

Das Ziel habe ich durch Combination von Methylen- resp. Aethylen-Jodid mit Methyläthylsulfid zu erreichen versucht, wobei die Sulfinverbindungen



zu erwarten wären. Vorläufig ist das Ziel nicht erreicht worden. Es tritt wohl bei Zimmerwärme Addition der Componenten ein, das Additionsproduct ist aber ölig und bei Anwendung von Aethylenjodid ausserdem leicht zersetzlich, indem die Bildung von Perjodiden, unter Entziehung von Jod aus dem Aethylenjodid, gleichzeitig eintritt. Bei Anwendung von Aethylenbromid erhält man aber eine ungefärbte, krystallinische Masse; leider verläuft hier die Addition bei gewöhnlicher Temperatur so träge, dass es wahrscheinlich noch einige Monate dauern wird, bevor ich im Besitz einer zur Untersuchung genügenden Menge des Productes bin.

Helsingfors, Universitäts-Laboratorium.

142. Wilhelm Biltz: Ueber das ätherische Oel aus Origanum majorana.

(Eingegangen am 29. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Das Majoranöl gehört zu den bisher am wenigsten aufgeklärten ätherischen Oelen. Die Notizen[1]), die sich in der Literatur darüber finden, liessen eine eingehendere Untersuchung des Oeles wünschenswerth erscheinen. Ich habe daher auf Anregung von Hrn. Professor F. W. Semmler, dem ich an dieser Stelle für die gewährte Hülfe meinen besten Dank aussprechen möchte, die Untersuchung des Majoranöles nochmals in Angriff genommen und möchte im Folgenden über die dabei erhaltenen Resultate[2]) berichten.

Das verwendete Material verdanke ich der Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig, welche mir 850 g für meine Arbeit zur Verfügung stellte. Die Untersuchung des Rohöls ergab folgende Daten:

Spec. Gewicht = 0.898 ($^{14°}/_{14°}$)
n_D = 1.47738 (14.5°)
α_D = + 15° 45′ (15°) 100 mm Rohrlänge.

Analysen:

I.	II.	III.
C 81.46 pCt.	C 81.68 pCt.	C 81.50 pCt.
H 11.72 »	H 11.80 »	H 11.72 »

Die Untersuchung des Oeles wurde nun in zweifacher Weise vorgenommen. Der eine Theil wurde einer sorgfältigen fractionirten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen, wobei die Hauptbestandtheile des Oeles festgestellt wurden. Nachdem sich dabei herausgestellt hatte, dass Aldehyde nicht vorliegen, wurde der zweite Theil des Oeles nach einer mir von Hrn. Dr. Helle in Leipzig gütigst mitgetheilten Vorschrift verseift.

Die mit Hülfe des Brühl'schen Apparates ausgeführte Destillation ergab zunächst folgende Fractionen:

Siedepunkt bei 30 mm.	Spec. Gew. ($^{15°}/_{17°}$)
1. 80—88°	0.856
2. 89—98°	0.864
3. 99—114°	0.888
4. 115—117°	0.921
5. 118—128°	0.927
6. Rückstand	0.932.

[1]) Mulder, Journal f. prakt. Chem. 17, 103 (1839); Ann. d. Chem. 31, 69 (1839). Bruylants, Journ. d. Pharm. et d. Chim [4] 30, 33 (1879). Beilstein und Wiegand, diese Berichte 15, 2855 (1882).

[2]) Ausführlicheres findet sich: W. Biltz, Dissertat. Greifswald 1898.

Diese Antheile wurden nochmals bei 30 mm Druck fractionirt und in 15 Theile zerlegt. Von sämmtlichen Fractionen wurde das specifische Gewicht und die Drehung bestimmt; ein grosser Theil derselben wurde analysirt. Es stellte sich dabei heraus, dass in einzelnen Fractionen verhältnissmässig reine Körper vorlagen, während die dazwischen liegenden Gemenge darstellten. Die erste Fraction ergab folgende Werthe:

Sdp. (30 mm)	spec. Gew.	α_D 100 mm	Analyse
77—81°	0.852 ($^{11°}/_{17°}$)	+ 23°	C 88.62 pCt. H 11.72 pCt.

Diese Daten deuten auf das Vorhandensein eines Terpens $C_{10}H_{16}$ hin, für das sich C = 88.23 pCt., H = 11.77 pCt. berechnet.

Fraction 11 ergab:

Sdp. (30 mm)	spec. Gew.	α_D 100 mm	Analyse
117—119°	0.928 ($^{15°}/_{17°}$)	+ 15.6°	C 77.46 pCt. H 11.62 pCt.
			» 77.47 » » 11.41 »

Diese Zahlen lassen auf einen sauerstoffhaltigen Körper $C_{10}H_{18}O$ schliessen, da sich für

$C_{10}H_{16}O$	und für	$C_{10}H_{18}O$	
C 78.95 pCt.		C 77.92 pCt.	
H 10.52 »		H 11.69 »	berechnen.

Die absoluten Gewichte der einzelnen Fractionen ergaben, dass von 345 g Gesammtdestillat 134 g aus Terpenen bestanden. Das Majoranöl enthält hiernach 39 pCt. Terpene, ein Ergebniss, das mit den Resultaten der Analyse des Rohöles übereinstimmt.

Die terpenhaltigen Fractionen wurden nunmehr zur Entfernung aller sauerstoffhaltigen Substanz eine Stunde lang über Natrium gekocht und darauf zweimal über Natrium destillirt. Das so gereinigte Terpen siedete bei 20 mm Druck zwischen 64 und 76° und kann demnach nicht als einheitlich angesehen werden. Es gelingt indessen leicht, in demselben Terpinen nachzuweisen, wenn man den von Wallach[1]) eingeschlagenen Weg benutzt. 12 g der bei 64—67° siedenden Antheile wurden mit 6 g Essigsäure und 22 g Wasser versetzt und allmählich unter fortwährendem Schütteln eine Lösung von 6 g Natriumnitrit eingetragen. Nach zwei Tagen hatte sich eine reichliche Menge eines voluminösen, klebrigen Niederschlages ausgeschieden, der abgesaugt, in Essigsäure gelöst, mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Das so erhaltene Präparat schmilzt bei 155—156° und ist demgemäss als Terpinennitrosit anzusehen.

Um den sauerstoffhaltigen Körper zu identificiren, wurden die höher siedenden Antheile nochmals fractionirt, wobei 11 Fractionen

[1]) Wallach, Ann. d. Chem. 239. 35 (1887).

erhalten wurden, deren specifische Gewichte zwischen 0.921 und 0.931, und deren Siedepunkte zwischen 89.5 und 125° (11 mm) lagen. Das höchste specifische Gewicht, 0.931, zeigten die bei 92—93.5° siedenden Theile. Der Umstand, dass bei den höher siedenden Fractionen die Dichten etwas abnahmen und auch eine geringe Zunahme im Kohlenstoffgehalt der Analysen legte die Vermuthung nahe, dass Sesquiterpene oder deren Derivate vorhanden seien. Es wurden zur Lösung dieser Frage von den beiden letzten Fractionen Molekelgewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode in Benzol als Lösungsmittel ausgeführt.

Für Fraction 10 wurden folgende Daten gefunden: In 14.72 g Lösungsmittel ergaben 0.0620 g Substanz 0.130° Depression des Gefrierpunktes. Constante für Benzol = 50. Molekelgewicht = 162.

Fraction 11 zeigte folgende Werthe:

In 15.03 g Lösungsmittel ergaben 0.0675 g Substanz 0.131° Depression des Gefrierpunktes. Molekelgewicht = 167.

Die gefundenen Werthe liegen dem Molekelgewicht von $C_{10}H_{18}O$ = 154 erheblich näher, als dem für $C_{15}H_{24}$ = 204 oder gar $C_{15}H_{25}.OH$ = 222. Sesquiterpene oder Derivate derselben sind also in wesentlicher Menge nicht vorhanden.

Nach den physikalischen Constanten war dagegen das Vorhandensein von Terpineol sehr wahrscheinlich, dessen Dichte bei 0.935 und dessen Siedepunkt bei 217—218° liegt. Zur Identificirung auf chemischem Wege wurde, da eine Condensirung mit Phenylisocyanat nicht zum Ziele führte, eine Aboxydation vorgenommen, welche die von Wallach[1]) entdeckten Körper Trioxyhexahydrocymol, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, und weiterhin das Ketolacton, $C_{10}H_{16}O_3$, liefern musste.

Folgendes Verfahren führte zunächst zur Darstellung des Körpers $C_{10}H_{20}O_3$. Je 20 g der Fraction des Majoranöles, die nach Analyse und specifischem Gewicht reich an Terpineol sein musste, wurde mit 1 Atom-Gew. Sauerstoff in der Kälte oxydirt, wozu 14 g Kaliumpermanganat in 560 g Wasser nothwendig waren. Die Entfärbung des Permanganats trat fast momentan ein. Darauf wurde zur Bindung freien Alkalis Kohlendioxyd eingeleitet und die Masse der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wodurch das unangegriffene Oel abgetrieben wurde. Die von ausgeschiedenen Manganoxyden abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne gedampft, mit Alkohol aufgenommen, von den ungelöst bleibenden, anorganischen Bestandtheilen abfiltrirt und eingedampft. Der Rückstand wurde bei 20 mm Druck destillirt und lieferte hierbei ein bei 180° übergehendes, gelb gefärbtes Harz. Beim Anreiben mit Aether verlor es seine harzige Beschaffenheit und

[1]) Wallach, Ann. d. Chem. 275, 150 (1893).

verwandelte sich in eine schneeweisse Masse, ein Verhalten, das dem von Wallach erhaltenen Körper $C_{10}H_{20}O_2$ entspricht. Indessen war der von mir so aus Majoranöl erhaltene Körper noch nicht rein. Er zeigte einen bei etwa 100° liegenden Schmelzpunkt und lieferte bei zahlreichen Analysen 2 pCt. Kohlenstoff zu wenig. Die Ausbeute an diesem Rohproduct betrug 50 pCt. des angewandten Oeles.

Zur Reinigung wurde das Rohproduct wiederholt mit absolutem Aether fractionirt aufgenommen, wodurch die Trennung eines in Aether leichter löslichen, niedrig schmelzenden Körpers von einem in Aether schwerer löslichen, hochschmelzenden Körper glückte. Dieser letztere stellt die gesuchte Substanz dar:

Ber. C 63.83, H 10.64 pCt.
Gef. » 63.31, » 10.81 » .

Schmp. 129—130° [1]).

Oxydirt man das Rohproduct, ohne es vorher durch Destillation im luftverdünnten Raum und Behandeln mit Aether zu reinigen, direct mit Chromsäure und Schwefelsäure weiter, wie Wallach [2]) vorschreibt, so gelangt man zu dem Körper $C_{10}H_{16}O_3$, welcher auf diese Weise in geringer Ausbeute vom Schmp. 61° erhalten wird.

Hierdurch ist das Vorhandensein von Terpineol im Majoranöl zweifellos erwiesen. Von besonderem Interesse ist es, dass es die optisch active und zwar rechtsdrehende Form dieses Körpers ist, welche bisher in der Natur erst im Liebstock und im Malabar-Cardamomenöl [3]) gefunden wurde. Eine 10-procentige Lösung des aus diesem Terpineol dargestellten reinen Körpers $C_{10}H_{20}O_3$ in Wasser ergab eine Drehung von 2° rechts auf 100 mm Rohrlänge. Leider ist es mir bisher auf keine Weise gelungen das Terpineol fest zu erhalten.

Die zweite Untersuchungsmethode, der ich das Majoranöl unterwarf, bestand, wie schon angedeutet, darin, dass zuerst ein Verseifungsversuch vorgenommen wurde. Mehrere Portionen von etwa je 2 g Rohöl (auf 2 Decimalen genau gewogen) wurden mit je 20 ccm normaler Kalilauge versetzt und die Mischungen theils erwärmt, theils 20 Stunden in der Kälte digerirt. Beim Zurücktitriren ergab sich, dass in beiden Fällen 0.60 ccm normaler Kalilauge von 2 g Rohöl verbraucht waren, eine Menge, die einem Estergehalt von 6 pCt. auf Terpineolacetat berechnet entspricht. Uebrigens wechselt der Ester-

[1]) Wallach giebt den Schmelzpunkt zu 121—122° an. Die Differenz lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass hier die optisch active Modification des Körpers vorliegt.

[2]) Wallach, Ann. d. Chem. 275, 153 (1893).

[3]) Geschäftsberichte von Schimmel & Co. 1897, S. 9, und ebenda Anm. 3.

gehalt des Oeles häufig, sodass bisweilen beträchtlich grössere Mengen Ester gefunden werden.

Um die Säure des Esters zu identificiren, werden 100 g des Rohöles mit 2 g Kaliumhydroxyd (etwas mehr, als der berechneten Menge) in 20 ccm Alkohol 4 Stunden lang auf 80—90° erwärmt und das Oel mit Wasserdampf abgetrieben. Der Majorangeruch war hierbei verschwunden, woraus zu schliessen ist, dass der Träger desselben ein Ester ist. Die alkalische Verseifungslauge wurde zur Entfernung harziger Bestandtheile mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, mit Schwefelsäure angesäuert und die flüchtigen Säuren mit Wasserdämpfen abgetrieben. Die übergehende Flüssigkeit wurde mit normaler Natronlauge titrirt, wobei 32.8 ccm verbraucht wurden, und zur Trockne gedampft. Die erhaltene Salzmasse enthielt Natriumacetat, wie die Kakodylreaction bewies; doch scheinen noch andere Säuren vorhanden zu sein, die in Anbetracht der geringen Substanzmenge indessen nicht identificirt werden konnten.

Das verseifte Oel selbst wurde fractionirt, die terpenreichen Fractionen mit Natrium gekocht und aus ihnen Terpinennitrosit abgeschieden. Damit ist der Beweis erbracht, dass das Terpinen ursprünglich im Oel vorhanden ist und sich nicht, wie man vermuthen könnte, durch Zersetzung von Terpineolestern bei der Destillation gebildet hat.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind kurz folgende: Das Majoranöl besteht zu zwei Fünfteln aus Terpenen, von denen Terpinen nachgewiesen wurde. Als Hauptbestandtheil der übrigen drei Fünftel ist das rechtsdrehende Terpineol anzusehen. Ester finden sich in wechselnder Menge. Unter den Säuren, die diesen Estergehalt bedingen, wurde Essigsäure nachgewiesen. Sesquiterpene oder Derivate derselben finden sich nur in verschwindender Menge.

Greifswald, Universitätslaboratorium.

143. Alex. Naumann: Ueber Reactionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln.

[Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.]

Der Zustand chemischer Verbindungen und insbesondere der Salze in wässrigen Lösungen ist vielseitig untersucht worden. Das physikalische Verhalten ist geprüft worden durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, der Siedepunktserhöhung, der elektrischen Leitfähigkeit u. s. w., nachdem die chemischen Reactionen schon längst bekannt waren.

Auf nichtwässrige Lösungen hatte man vorwiegend die physikalischen Untersuchungsverfahren angewandt, aber die Prüfung des chemischen Verhaltens vernachlässigt. Deshalb habe ich schon seit einigen Jahren gelegentlich in meinem Laboratorium die Reactionen von Salzen in verschiedenen wasserfreien Lösungsmitteln erforschen lassen. Die Untersuchungsverfahren und deren Einzelergebnisse werden in ausführlichen Abhandlungen in der Folge durch die Bearbeiter zur Veröffentlichung gelangen. An nunmehrigen anderseitigen kurzen Mittheilungen[1]) über den Gegenstand nehme ich Veranlassung zur jetzigen Zusammenfassung der bisherigen thatsächlichen Hauptergebnisse.

Zu den nachstehend aufgeführten Reactionen wurden im Allgemeinen verdünnte, d. h. nicht gesättigte Lösungen angewandt und die Reagentien im Ueberschuss zugesetzt.

Verhalten der Lösung von Mercurichlorid in Aether, Benzonitril, Aethylacetat, Benzol, Aceton.

Trockner Schwefelwasserstoff erzeugt beim Einleiten im Ueberschuss in eine Lösung von Mercurichlorid in jedem der fünf ersten obengenannten Lösungsmittel einen anfangs weissen, dann gelblich werdenden Niederschlag, der bei Lichteinwirkung oberflächlich grau wird. Der gelblichweisse Niederschlag hat die Zusammensetzung $2HgS, HgCl_2$ (vgl. S. 1004). Die Lösungen enthalten Chlorwasserstoff, überschüssigen Schwefelwasserstoff, aber kein Quecksilber mehr.

Ammoniakgas giebt in den Lösungen von Mercurichlorid in Benzonitril einen Niederschlag von der Zusammensetzung $HgCl_2, NH_3$; in Aethylacetat und in Methylal von $HgCl, 2\ NH_3$.

Stannochlorid in Benzonitril, in Aethylacetat, in Methylal, in Aceton zu Mercurichlorid in je dem gleichen Lösungsmittel schlägt Mercurochlorid nieder.

Silbernitrat in Benzonitril zu Mercurichlorid in Benzonitril giebt einen Niederschlag von Silberchlorid; Mercurinitrat geht in Lösung.

Cupribromid in Aceton zu Mercurichlorid in Aceton giebt sofortige Entfärbung der tief dunkelgrünen Lösung ohne Ausscheidung bei Anwendung verdünnter Lösungen, in concentrirten Lösungen ist die Erscheinung weniger auffallend.

---

[1]) Paul Rohland: Ueber einige Reactionen in Methylalkohol und Aceton, Zeitsch. anorg. Ch. 1898, 18, 322 bis 326; über einige Reactionen in verschiedenen Lösungsmitteln, Chemiker-Zeitung 1898, 22, 1078 bis 1079. — H. Lemme: Ueber Aceton als Lösungsmittel für Salze in chemischer und physikalischer Hinsicht, erwähnt in Zeitsch. physikal. Ch. 1899, 28, 177 als wiss. Beil. zum Jahresbericht der Realschule zu Glauchau 1897.

Einwirkung der Metalle: Aus der Lösung von Mercurichlorid in Benzonitril scheiden Kupfer, Zink, Aluminium, Zinn rasch, Magnesium, Eisen, Antimon, Wismuth, Nickel, Blei langsam ein Gemenge von Mercurochlorid und Quecksilber aus; Quecksilber fällt Mercurochlorid; Silber erhält sehr langsam einen Anflug von Silberchlorid und Mercurochlorid. Von den sich bildenden Chloriden der einwirkenden Metalle gehen in Lösung Cuprichlorid, Zinkchlorid, Stannichlorid, Ferro- und Ferri-Chlorid, Antimonchlorid, Wismuthchlorid, Nickelchlorid, eine Spur von Aluminiumchlorid. Keine Einwirkung zeigten Arsen, Gold, Platin. — Aus der Lösung von Mercurichlorid in Aethylacetat geben Kupfer, Zink, Wismuth, Magnesium, Antimon, Blei eine Abscheidung von Mercurochlorid und Quecksilber; Quecksilber und Cadmium von Mercurochlorid; Silber erzeugt einen geringen Ueberzug von Silberchlorid und Mercurochlorid, Eisen einen Niederschlag von Ferrochlorid. Von den sich bildenden Chloriden der einwirkenden Metalle gehen in Lösung Zinkchlorid, Wismuthchlorid, Bleichlorid, Cadmiumchlorid, Magnesiumchlorid, Aluminiumchlorid, Antimonchlorid, geringe Mengen von Ferrichlorid. Keine Einwirkung zeigten Gold, Platin, Nickel, Kobalt, Arsen. — Aus der Lösung von Mercurichlorid in Methylal geben Zink, Wismuth, Aluminium rasch, Kupfer, Magnesium, Blei, Cadmium, Nickel langsam, Silber in geringer Einwirkung eine Abscheidung von Mercurochlorid und Quecksilber, Eisen und Quecksilber von Mercurochlorid. Von den sich bildenden Chloriden der einwirkenden Metalle gehen in Lösung Zinkchlorid, Wismuthchlorid, Antimonchlorid. Keine Einwirkung zeigten Platin, Gold, Arsen.

Einwirkung von Oxyden, Hydroxyden, Salzen: In einer Lösung von Mercurichlorid in Benzonitril zeigten Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Kaliumcarbonat baldige Gelbfärbung durch Ausscheidung von Quecksilber-Oxyd bezw. -Carbonat. Ohne sichtbare Einwirkung waren Calciumoxyd, Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumsulfid. — In einer Lösung von Mercurichlorid in Methylal überzieht sich Silbernitrat in Stangen mit einer geringen Schicht von Silberchlorid, Mercurinitrat geht in Lösung; Kaliumcarbonat färbt sich gelb. Ohne Einwirkung sind Magnesiumoxyd, Quecksilberoxyd, Dinatriumcarbonat, Mononatriumcarbonat, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, Baryumcarbonat, Strontiumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Kaliumjodid, Kaliumhydroxyd, Kaliumsulfid, Calciumsulfid, Kaliumdichromat, Kaliumsulfocyanid.

Verhalten der Lösung von Cuprichlorid in Aethylacetat, Benzonitril, Aceton.

Schwefelwasserstoffgas giebt in einer Lösung von Cuprichlorid in Aethylacetat einen zunächst hellen, rasch braun und dann

schwarz werdenden Niederschlag von Cuprisulfid unter Fällung von sämmtlichem Kupfer.

Ammoniakgas giebt in einer Lösung von Cuprichlorid in Aethylacetat einen zunächst grünlichen, dann hellblauen Niederschlag von $CuCl_2, 6NH_3$.

Chlorwasserstoffgas färbt eine Lösung von Cuprichlorid in Aethylacetat sofort gelbbraun, trübt sie dann und scheidet einen braunen Niederschlag aus von $CuCl_2, 2HCl$.

Stannochlorid in Aethylacetat zu überschüssigem Cuprochlorid in Aethylacetat giebt einen weissen Niederschlag von Cuprichlorid; Stannichlorid ist in Lösung.

Stannochlorid in Benzonitril zu Cuprichlorid in erwärmtem Benzonitril macht die schwarzbraune Lösung sofort wasserhell; beim Erkalten krystallisirt Cuprochlorid aus zum Theil in farblosen Nädelchen (wahrscheinlich mit Krystallbenzonitril).

Cadmiumjodid in Aethylacetat zu Cuprichlorid in Aethylacetat giebt einen weissen Niederschlag von Cuprojodid und Cadmiumchlorid; die Lösung ist durch Jod gefärbt.

Calciumbromid in Aceton zu Cuprichlorid in Aceton giebt unter Dunkelfärbung einen reichlichen hellgrünen Niederschlag von wenig Cuprobromid mit vorwiegend Calciumchlorid; Brom wirkt auf das Lösungsmittel ein. In entsprechender Weise reagiren die anderen in Aceton löslichen Bromide; nur Mercuribromid giebt weder einen Niederschlag noch eine Farbänderung.

Metalljodide in Aceton zu Cuprichlorid in Aceton scheiden Cuprojodid aus. Jod wird frei; ausserdem entsteht Metallchlorid; ist dieses unlöslich, so mengt es sich dem Cuprojodid bei. Nur Mercurijodid giebt die Umsetzung nicht. Bei Kaliumquecksilberjodid kommt nur das in ihm enthaltene Kaliumjodid zur Wirkung.

Einwirkung der Metalle: Aus der Lösung von Cuprichlorid in Aethylacetat wird Cuprochlorid, mitunter gemengt mit Kupfer, ausgeschieden unter Bildung der Metallchloride, die theils löslich theils unlöslich sind, rasch durch Wismuth, Zink, Eisen, Nickel, Antimon; langsam durch Kupfer, Blei, Silber, Aluminium, Arsen, Magnesium; sehr langsam, sodass die Flüssigkeit auch nach langer Zeit nicht entfärbt wird, durch Zinn, Cadmium, Quecksilber. — Auf eine Lösung von Cuprichlorid in Aceton wirken in entsprechender Weise ein: rasch Aluminium, Magnesium, Zinn; langsam Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Blei, Cadmium, Quecksilber; sehr langsam Magnesium, Silber, Wismuth. Ohne Einwirkung sind Platin, Gold, Chrom, Arsen.

Von Oxyden, Hydroxyden, Salzen sind ohne Einwirkung auf eine Lösung von Cuprichlorid in Aethylacetat Natriumhydroxyd,

Dinatriumcarbonat, Mononatriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumsulfid, Baryumcarbonat, Magnesiumoxyd, Magnesiumcarbonat, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Calciumsulfit.

Verhalten der Lösung von Silbernitrat in Benzonitril, Pyridin.

Cuprichlorid in Benzonitril zu Silbernitrat in Benzonitril lieferte einen Niederschlag von Silberchlorid; in Lösung ist Cuprinitrat.

Schwefel in Benzonitril zu Silbernitrat in Benzonitril giebt in der Kälte keine Einwirkung; beim Erhitzen bildet sich ein brauner Niederschlag von Schwefelsilber unter Entwickelung brauner Dämpfe.

Baryumjodid in Pyridin zu Silbernitrat in Pyridin giebt sofort einen weissen Niederschlag von Baryumnitrat; in Lösung ist das Silberjodid, falls die Lösungen nicht zu concentrirt sind.

Kaliumsulfocyanid in Pyridin zu Silbernitrat in Pyridin giebt einen weissen Niederschlag von Kaliumnitrat.

Einwirkung von Metallen: Aus der Lösung von Silbernitrat in Benzonitril geben Kupfer und Zink rasch eine Abscheidung von Silber, in Lösung sind die Metallnitrate; Eisen bleibt blank selbst beim Erhitzen. — Aus Silbernitrat in Pyridin scheidet Kupfer sofort graues Silber ab, in der grün gewordenen Lösung ist Cuprinitrat; Zink überzieht sich allmählich mit einer geringen grauen Schicht von Silber, Blei mit Silber und Bleinitrat; Quecksilber scheidet Silberpulver und krystallinisches Mercuronitrat ab.

Einwirkung von Oxyden, Hydroxyden, Salzen: In einer Lösung von Silbernitrat in Benzonitril überziehen sich Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd sofort mit schwarzem Silberoxyd. Ohne Einwirkung sind Calciumoxyd, Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, welche sich nicht färben.

Schlussbemerkungen.

Mit der obigen kurzen Aufführung beobachteter Thatsachen mag es vorläufig sein Bewenden haben, bis nach Vervollständigung der Angaben in ausführlichen Mittheilungen.

Doch darf man aus dem verzeichneten chemischen Verhalten allein schon schliessen, dass die untersuchten Salze in den angewandten Lösungsmitteln — Pyridin, Benzonitril, Aceton, Methylal, Aethylacetat, Diäthyläther, Benzol — wenigstens theilweise ionisirt sind. Hierfür spricht auch die beobachtete Thatsache, dass auf festes, wasserfreies Mercurichlorid wasserfreier Schwefelwasserstoff nicht einwirkt. Die Reactionen sind vielfach die gleichen wie in wässrigen Lösungen. Wo aber eine wesentliche Verschiedenheit der Löslichkeiten der be-

theiligten Körper in Betracht kommt, scheiden sich ebenfalls die unter obwaltenden Verhältnissen unlöslichen Verbindungen aus, unter Fällungen, die denen in wässrigen Lösungen geradezu entgegengesetzt sein können. So bildet sich beim Zusatz einer Lösung von Kaliumsulfocyanid in Pyridin zu einer Lösung von Silbernitrat in Pyridin ein Niederschlag von Kaliumnitrat und Silbersulfocyanid bleibt in Lösung. Ferner liefert eine verdünnte Baryumjodidlösung in Pyridin beim Versetzen mit Silbernitrat in Pyridin einen weissen Niederschlag von Baryumnitrat und in Lösung bleibt Silberjodid, während bei grossem Wassergehalt der Lösungen Silberjodid ausfällt und Baryumnitrat sich in Lösung befindet.

Uebrigens kommt für den Verlauf der Umsetzungen auch die Unlöslichkeit möglicher sogenannter Doppelverbindungen in Betracht. $2\,HgS.HgCl_2$ bildet sich nicht in wässrigen Lösungen von Mercurichlorid bei überschüssigem Schwefelwasserstoff. Es fällt aber aus beim Einleiten von überschüssigem Schwefelwasserstoff in die Lösungen von Mercurichlorid in Aether, Benzonitril, Aethylacetat, Methylal, Benzol. Diesem Niederschlag kommt wohl die Formel

$$\begin{matrix} Cl.Hg.S \\ Cl.Hg.S \end{matrix} > Hg$$

zu, als dem Salz einer Säure, Cl.Hg.S.H, die ihren Ursprung finden könnte in den Ionen,

$$Cl\overset{+}{Hg}(ClHgCl = Cl\overset{+}{Hg} + \overset{-}{Cl}) \text{ und } \overset{-}{SH}(HSH = \overset{+}{H} + \overset{-}{SH})$$

neben dem sich bildenden freien Chlorwasserstoff.

Bei mehreren der für nichtwässrige Lösungen eigenthümlichen Reactionen bedingte ein geringer Wassergehalt der Lösungsmittel keine wesentliche Aenderung.

Die Metalle zeigen in ihrer Einwirkung auch auf die nämlichen Salze in verschiedenen Lösungsmitteln nicht die gleiche Reihenfolge.

Giessen, 3. April 1899.

144. M. Conrad: Ueber die Bildung von Olefindicarbonsäuren aus zweifach gebromten monosubstituirten Acetessigestern.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der forstlichen Hochschule Aschaffenburg.)

(Eingegangen am 4. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Aus den bisher mitgetheilten Untersuchungen, die ich gemeinschaftlich mit den HHrn. Kreichgauer, Ruppert und Gast ausgeführt habe, ergiebt sich, dass die einfach gebromten, disubstituirten Acetessigester sich glatt in die Lactone der γ-Oxydialkylacetessigsäuren umwandeln lassen[1]) und dass die zweifach gebromten Ester bezw. die Acetate der γ-Oxybromdialkylacetessigester zu den Glyoxyldialkylessigsäuren oder in Folge weitergehender Reactionen zu den Dialkyläpfelsäuren und Dialkyläthylidenmilchsäuren führen[2]). Ganz anders gestaltet sich dagegen das Verhalten der einfach- und zweifachgebromten, monosubstituirten Acetessigester. Die einfachgebromten Ester bilden das Ausgangsmaterial für eine eigenthümliche Gruppe von Säuren, als deren Anfangsglied die Tetronsäure aufzufassen ist. Die zweifach gebromten Ester hingegen liefern ungesättigte zweibasische Säuren. Dass die aus Dibrommethylacetessigester von Demarcay zuerst dargestellte Oxytetrinsäure nichts anderes als Mesaconsäure ist, wurde von Gorboff[3]), Cloez[4]) und Walden[5]) unzweifelhaft festgestellt. Die Frage, wie man sich die Entstehungsweise dieser Säure zu denken hat, ist bisher in verschiedener Weise beantwortet worden. Wolff[6]) erklärt die einzelnen Phasen dieser Reaction derart, dass er erst eine Abspaltung von Bromwasserstoff und die Bildung eines dreigliedrigen Ringes annimmt, der dann, durch die Einwirkung von Wasser gesprengt, in Monobrombernsteinsäure sich umwandelt, aus der schliesslich Mesaconsäure im Sinne folgender Gleichungen entsteht

1. $$\begin{matrix} CO.CHBr_2 \\ CH_3.CH.COOC_2H_5 \end{matrix} = HBr + \begin{matrix} CO.CHBr \\ CH_3.C.COOC_2H_5 \end{matrix}$$

2. $$\begin{matrix} CO.CHBr \\ CH_3.C.COOC_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} HOOC.CH.Br \\ HOOC.CH.CH_3 \end{matrix} + C_2H_5.OH$$

3. $$\begin{matrix} HOOC.CH.Br \\ HOOC.CH.CH_3 \end{matrix} = HBr + \begin{matrix} HOOC.CH \\ HOOC.C.CH_3 \end{matrix}.$$

---

[1]) Diese Berichte 31, 2729.
[2]) Diese Berichte 30, 856; 31, 1339, 2954.
[3]) Diese Berichte 21, R. 180.
[4]) Diese Berichte 23, R. 284, 435.
[5]) Diese Berichte 24, 2627.
[6]) Ann. d. Chem. 260, 88.

Die Bildung der Glyoxyldimethylessigsäure bezw. der Dimethyläpfelsäure aus Dibromdimethylacetessigester legt aber eine andere, bereits von Cloëz[1]) und Hecht[2]) ausgesprochene Ansicht näher. Dieselbe lässt sich durch folgende Gleichungen zum Ausdruck bringen.

1. $CHBr_2 . CO . CH(CH_3) . COOH + H_2O =$
$CHO . CO . CH(CH_3) . COOH + 2HBr.$

2. $CHO . CO . CH(CH_3) . COOH + H_2O =$
$COOH . CH(OH) . CH(CH_3) . COOH.$

3. $COOH . CH(OH) . CH(CH_3) . COOH =$
$COOH . CH : C(CH_3) . COOH + H_2O.$

Da aber die als Zwischenproduct angenommene Methyläpfelsäure nicht nachweisbar ist und unter den gegebenen Versuchsbedingungen sich wohl auch nicht in Mesaconsäure umwandelt, so befriedigt diese Anschauung ebenfalls nicht. Es bleibt demnach die Annahme übrig, dass alle Aldehydsäuren von der Formel

$HCO . CO . CH(R) . COOH$ bezw. $HCO . C(OH) : CR . COOH$

nach einer ganz allgemeinen Reaction in ungesättigte zweibasische Säuren

$$COOH . CH : CR . COOH$$

übergehen. Diese intramolekulare Atomverschiebung kann dadurch zu Stande kommen, dass der dibromirte Monoalkylacetessigester zunächst eine Oxyorthoaldehydsäure liefert, diese dann Wasser verliert und dadurch eine der Erlenmeyer'schen Regel entsprechende Umlagerung eintritt, wie dies durch die nachstehenden Gleichungen versinnlicht wird:

1. $CH(OH)_2 . C(OH) : CR . COOR = H_2O + C(OH)_2 : C : CR . COOR.$
2. $C(OH)_2 : C : CR . COOH \quad = \quad COOH . CH : CR . COOH.$

Vor einiger Zeit hat Faworsky[3]) nachgewiesen, dass die 1.1-Dichlor-2-Ketone bei der Einwirkung von 10-procentiger wässriger Kaliumcarbonatlösung ungesättigte Fettsäuren bilden, und es ist demnach zu vermuthen, dass alle Verbindungen, die von einem 1.1-Dihalogen-2-Keton deriviren, zunächst sich in einen Aldehyd und dann weiter in eine ungesättigte Säure umwandeln lassen nach der Gleichung:

1. $RR'CH . CO . CHCl_2 + H_2O = RR'C : C(OH) . COH + 2HCl.$
2. $RR'C : C(OH) . CO . H. \quad = RR'C : CH . COOH,$

wobei R ein Wasserstoffatom oder eine Carboxyalkylgruppe, R' irgend einen organischen Rest darstellt.

[1]) Chem. Centralblatt 61, (1890, I) 961.
[2]) Erlenmeyer's Lehrbuch II. 848. [3]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 557.

Bisher wurden auf diesem Wege nur ein- und zwei-basische Säuren erhalten. Es ist aber selbstverständlich, dass man ebenso zu Olefin-tri- und -tetracarbonsäuren gelangen wird. Die dibromsubstituirten Ester der Acetbernsteinsäure, der β-Alkylacetbernsteinsäuren und der α-Acetglutarsäure dürften demnach zu verschiedenen, theilweise noch schwer zugänglichen ungesättigten, zweibasischen Säuren führen. Aus diesem Grunde habe ich Hrn. Gast veranlasst, zunächst aus Dibromacetsuccinsäureester die Aconitsäure darzustellen. Nachdem Moscheles und Cornelius[1]) festgestellt haben, dass der Monobromacetbernsteinsäureester den sauren Carboxyltetrinsäureester liefert, war zu erwarten, dass der dibromsubstituirte Acetbernsteinsäureester sich den Dibromalkylacetessigestern analog verhalten und in folgender Weise reagiren werde:

$$\begin{array}{l} OC.CHBr_2 \\ HC.COOC_2H_5 \\ H_2C.COOC_2H_5 \end{array} + 3\,H_2O = \begin{array}{c} 2\,HBr \\ +\,2\,C_2H_5.OH \end{array} + \begin{array}{l} HC.COOH \\ C.COOH \\ CH_2.COOH. \end{array}$$

Aus dem Acetbernsteinsäureester lässt sich durch tropfenweises Eintragen der berechneten Menge Brom leicht der dibromsubstituirte Ester herstellen. Um daraus die Aconitsäure zu gewinnen, wurde das Bromproduct mit der zwölffachen Menge Wasser und der zur Herausnahme des Broms nöthigen Quantität von Baryumcarbonat im Wasserbade vier Stunden lang erhitzt, dann Barytwasser im Ueberschuss hinzugefügt und weitere vier Stunden erwärmt. Der grösste Theil des aconitsauren Baryums war nun ausgeschieden. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und mit Schwefelsäure zersetzt. Das Filtrat von Baryumsulfat wurde zur Trockne verdampft und mit Aether extrahirt.

Die so gewonnene Substanz schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 186°, zeigte also den in den Lehrbüchern für Aconitsäure angegebenen Schmelzpunkt. Wurde die Säure aus ihrer ätherischen Lösung mit Petroläther gefällt, so erhöhte sich in Uebereinstimmung mit den Angaben Claisen's[2]) der Schmelzpunkt auf 191—192°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen.

0.1075 g Sbst.: 0.1607 g CO_2, 0.0365 g H_2O.

$C_6H_6O_6$. Ber. C 41.38, H 3.45.
Gef. » 41.37, » 3.88.

Soweit war diese Abhandlung bereits vor Wochen abgefasst, sie sollte aber nicht eher zur Veröffentlichung gelangen, als bis die neben

[1]) Diese Berichte 21, 2605.
[2]) Diese Berichte 24, 126.

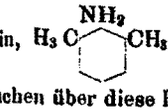
der Aconitsäure auftretenden Producte in genauere Untersuchung gezogen waren und das Verhalten des Dibrombenzylacetessigesters und des Dibromchloracetessigesters ebenfalls aufgeklärt war. Da aber das eben erschienene Heft des Chem. Centralblattes (70 (1899, I), 781) eine dasselbe Thema behandelnde Mittheilung von W. Ssemenoff zur Kenntniss bringt, so bin ich gezwungen, die noch unvollständigen Resultate zu veröffentlichen.

---

145. M. Busch: Ueber das *v*-Metaxylidin.

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

(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung: »Ueber *v*-substituirte Alkylaniline« hat P. Friedländer[1]) eine Reihe interessanter Beobachtungen über den sterischen Einfluss orthosubstituirender Gruppen bei Aminbasen zur Kenntniss gebracht und u. A. das in dieser Hinsicht zunächst in Betracht kommende *v*-*m*-Xylidin,  , eingehender studirt. Den dort mitgetheilten Versuchen über diese Base seien hierdurch einige weitere angefügt, die ich vor einiger Zeit unternommen habe, theils von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend wie Friedländer, theils aus anderen Gründen gelegentlich einer demnächst erscheinenden Arbeit.

Zur Darstellung der Base aus dem technischen Xylidin bediente ich mich des folgenden Verfahrens.

Nach Abscheidung des 1.2.4-Xylidins (mittels des Acetats) wird das *v*-*m*-Xylidin von den Isomeren auf Grund der Leichtlöslichkeit seines Sulfats getrennt. Zu dem Zweck wurden die Rückstände vom 1.2.4-Derivat mit der entsprechenden Menge einer ca. 15-procentigen Schwefelsäure versetzt, wobei die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt, den man durch Abpressen oder Schleudern von der Mutterlauge trennt; aus letzterer wird dann durch Alkali ein an *v*-*m*-Xylidin reiches Basengemenge[2]) abgeschieden. Aus diesem Product lässt sich nun nach L. Limpach[3]) das gesuchte Isomere in relativ einfacher Weise mit Hülfe der Formylverbindung isoliren. Die Formylirung

---

[1]) Monatsh. für Chem. Bd. 19, 627.

[2]) Die Akt.-Ges. für Anilin-Fabrication zu Berlin hatte die Güte, mir derartig verarbeitete Rückstände zur Verfügung zu stellen, wofür ich auch bei dieser Gelegenheit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

[3]) Gütige Privatmittheilung von Hrn. Dr. L. Limpach, hierselbst.

geht ausserordentlich leicht von Statten, es genügt dazu eine 50-procentige Ameisensäure; man erhitzt die Rückstände (100 g) ca. 1/2 Std. lang mit der Säure (120 g) zum starken Sieden und lässt die Flüssigkeit dann einige Zeit an einem kühlen Ort stehen. Dabei scheidet sich das *v-m*-Formylxylidin in feinen, verfilzten Nadeln ab, während die Isomeren ölig bleiben. Das Product lässt sich von dem anhaftenden Oel ohne Schwierigkeit durch Absaugen trennen und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein. Ausbeute: 18 pCt. vom Gewicht der angewandten Rückstände. Das abgesaugte Oel liefert nach längerem Stehen eine zweite Krystallisation, die weitere 5 pCt. beträgt. — Das Formylxylidin krystallisirt aus Alkohol, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, in weissen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 164—165° schmelzen. Auffallend ist, dass die Benzoylverbindung nach Friedländer bei fast derselben Temperatur schmilzt; ich habe den Schmelzpunkt dieses Derivats bei einem zweimal aus Alkohol umkrystallisirten Präparat selbst noch etwas niedriger, bei 159—160° gefunden.

$C_9H_{11}NO$. Ber. N 9.40. Gef. N 9.63.

Zur Verseifung wird die Formylverbindung 8 Stunden mit alkoholischem Kali gekocht, mit Aether aufgenommen und fractionirt. Die Base ging constant zwischen 211—212° (bei 735 mm B., Therm. i. D.) als fast wasserhelles Oel über, das sich nach längerer Zeit am Licht schwach bräunlich färbt. — Den Schmelzpunkt der Acetylverbindung fand ich in Uebereinstimmung mit Nölting und Pick[1]) bei 176—177°.

Im Nachfolgenden sind einige Derivate des *v-m*-Xylidins beschrieben, die alle in normaler Weise gewonnen werden konnten. Was den Einfluss der orthoständigen Methylgruppen auf den Ersatz der Aminowasserstoffatome anbetrifft, so machte sich ein solcher bei den folgenden Versuchen zwar qualitativ und quantitativ nicht geltend, jedoch kam er in Bezug auf den zeitlichen Verlauf der Reaction in einigen Fällen zum Ausdruck.

v-m-Benzylidenxylidin, $C_6H_5.CH:N.C_8H_9$. Benzaldehyd wirkt auf *v-m*-Xylidin bereits in der Kälte ein, jedoch lässt sich nicht verkennen, dass die Reaction entschieden träger verläuft, als bei den analogen Basen der Benzolreihe. Während bei Anilin, *p*-Toluidin, *p*-Anisidin, dem technischen Xylidin die Einwirkung des Aldehyds fast momentan unter Abscheidung von Wasser erfolgt, — der Beginn der Reaction lässt sich sofort an der auftretenden Trübung erkennen — macht sich beim *v-m*-Xylidin der Eintritt der Condensation erst nach Verlauf von 6—7 Minuten bemerkbar. Interessant ist, dass auch bei Gegenwart einer orthoständigen Gruppe, wie beim *o*-Toluidin

[1]) Diese Berichte 21, 3150.

und *o*-Anisidin, eine — wenn auch geringe — Verlangsamung der Einwirkung erkennbar ist, indem bei *o*-Toluidin nahezu eine Minute, beim *o*-Anisidin $^1/_2$ Minute verstreicht, bis der Process eingeleitet wird. Auch in der Naphtalinreihe lassen sich ähnliche Unterschiede beobachten: β-Naphtylamin reagirt innerhalb weniger Augenblicke, α-Naphtylamin nach ca. $^3/_4$ Minuten.

Das *v-m*-Benzylidenxylidin ist ein dickflüssiges, gelbes Oel, das gleich den analogen Verbindungen unter dem Einfluss von Mineralsäuren leicht in seine Componenten gespalten wird. Das

m-Nitrobenzylidenxylidin, $NO_2 . C_6H_4 . CH : N . C_8H_9$, wurde aus Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, in würfelartigen, gelben Krystallen gewonnen, die bei 105° schmolzen.

$C_{15}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 70.85, H 5.51.
Gef. » 70.94, » 5.65.

Die Bildung der Benzylidenverbindung wird auch nicht verhindert, wenn der Aldehyd ebenfalls einen Orthosubstituenten enthält, jedoch ist in diesem Falle der Eintritt des Aldehydrestes in die Aminogruppe erheblich erschwert. Bei Anwendung von Salicylaldehyd macht sich erst nach $^3/_4$ Std. die Wasserabspaltung durch eine leichte Trübung bemerkbar; dieser Aldehyd reagirt auch mit Anilin weniger energisch als Benzaldehyd, hier vergeht nahezu eine Minute bis zum Eintritt der Condensation. Es sollen übrigens diese Verhältnisse noch eingehender studirt werden.

Das *o*-Oxybenzylidenxylidin bildet ein intensiv gelbes, nicht erstarrendes Oel; das *o*-Nitrobenzylidenxylidin wurde als ein rothbraunes, dickflüssiges Product erhalten, aus dem man durch Lösen in Aethergasolin nach längerer Zeit eine geringe Menge rothbrauner Krystalle gewann.

o-Nitrobenzyl-*v*-*m*-xylidin, $\overset{1}{NO_2} . C_6H_4 . \overset{9}{CH_2} . NH . C_8H_9$. Die Synthese dieser Verbindung ist vor längerer Zeit im Anschluss an meine früheren Untersuchungen[1]) über den sterischen Einfluss orthosubstituirender Gruppen ausgeführt worden. Die Base wurde mit der äquimolekularen Menge *o*-Nitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung unter Zusatz der $1^1/_2$-fachen Gewichtsmenge entwässerter Soda 6 Std. am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; nach dieser Zeit war sämmtliches Nitrobenzylchlorid umgesetzt. Alsdann brachte man das ausgeschiedene Chlornatrium und die überschüssige Soda durch Wasser in Lösung, wobei zugleich das Reactionsproduct als rothes Oel ausfiel, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Die Verbindung wurde deshalb in Form des Chlorhydrats isolirt, das aus der absolut alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure

[1]) Journ. für prakt. Chem. 52, 373; 53, 414 und 55, 356.

in derben, farblosen Krystallen zur Ausscheidung kam. Das Salz wird gleich den analogen Verbindungen durch Wasser zerlegt.

$C_{15}H_{16}N_2O_2 . HCl$. Ber. N 9.57, Cl 12.13.
Gef. » 9.68, » 11.92.

Dixylylthioharnstoff, $CS(NH.C_8H_9)_2$. Bei der Darstellung dieses Harnstoffs macht sich der reactionshemmende Einfluss der beiden orthoständigen Methylgruppen in charakteristischer Weise bemerkbar. Während bekanntlich bei Anilin 12-stündiges Sieden mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol hinreicht, um sämmtliche Base in den Thioharnstoff überzuführen, waren hier bei derselben Zeitdauer erst 30 pCt., nach 24 Std. 70 pCt. der theoretisch erforderlichen Ausbeute an Harnstoff gebildet, und selbst nach 30 Std. war die Umwandlung des Xylidins noch nicht vollendet. Da sich in der Literatur, soviel ich absehe, keine Angaben über die Zeitdauer der vorliegenden Reaction bei anderen Homologen des Anilins finden[1]), so scheinen ähnliche Abweichungen dort nicht beobachtet worden zu sein, immerhin sollen darauf hinzielende Versuche noch angestellt werden[2]).

Der Dixylylharnstoff krystallisirt aus Alkohol, von dem er sehr schwer aufgenommen wird, in wasserhellen Prismen, die bei 231° schmelzen.

$C_{17}H_{20}N_2S$. Ber. N 9.85. Gef. N 9.78.

v-m-Xylylsenföl, $C_8H_9 . N:CS$. Beim Versuch, den Thioharnstoff durch Salzsäure zu spalten, zeigte sich, dass unter dieser Bedingung nicht eine Spur Senföl entstand, eine Thatsache, die vielleicht ebenfalls zur Constitution des vorliegenden Xylidinderivats in Beziehung gebracht werden muss, die jedoch auch wiederholt bei anderen Thioharnstoffen constatirt worden ist und bekanntlich A. W. Hofmann[3]) veranlasst hat, bei der Senföl-Darstellung die Salzsäure durch Phosphorsäure zu ersetzen. Mit Hülfe der letztgenannten Säure lässt sich auch hier die fragliche Spaltung glatt durchführen. Das Xylylsenföl geht als dickflüssiges, wasserhelles Oel über, das bald blättrig krystallinisch erstarrt; es schmilzt wieder bei Handtemperatur. Gegen Aminbasen und Hydrazine zeigt es ein normales Verhalten.

v-m-Xylylphenylthioharnstoff, $C_8H_9.NH.CS.NH.C_6H_5$, aus Xylylsenföl und Anilin, schiesst aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln an, ist sehr schwer löslich in genanntem Lösungsmittel leichter in siedendem Eisessig. Schmp. 204°.

$C_{15}H_{16}N_2S$. Ber. N 10.93. Gef. N 10.90.

[1]) Nur Weith und Landolt (diese Berichte 8, 718) führen bei der Darstellung des Thioharnstoffs aus Metatoluidin ohne weiteren Commentar an durch mehrtägiges Erhitzen«.

[2]) Gelegentliche Versuche haben übrigens bereits gezeigt, dass z. B. bei orthoständigem Brom das eintretende Thiocarbonyl ganz erheblichen Widerstand findet.

[3]) Diese Berichte 15, 985.

1-Phenyl-4-xylylthiosemicarbazid, $C_6H_5.NH.NH.CS.NH.C_8H_9$, aus Xylylsenföl und Phenylhydrazin. Derbe, farblose Krystalle, die sehr schwer von Alkohol, leichter von Eisessig aufgenommen werden. Der Körper schmilzt bei 210° unter Zersetzung.

$C_{15}H_{17}N_3S$. Ber. N 15.49. Gef. N 15.46.

v-m-Xylylhydrazin. Die Darstellung des Hydrazins wurde sowohl aus dem Diazochlorid mit Zinnchlorür als durch Reduction des diazoxylolsulfosauren Natriums mit Zinkstaub und Essigsäure bewerkstelligt; die letztere Methode führte zu einem qualitativ und quantitativ besseren Resultat. Man gewinnt hierbei das salzsaure Salz des Hydrazins in schneeweissen, atlasglänzenden, flachen Nadeln, die sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol lösen. Die Base wurde als schwach gelblich gefärbtes Oel gewonnen, das bei gewöhnlicher Temperatur bald strahlig krystallinisch erstarrt; sie krystallisirt aus niedrig siedendem Ligroïn, in welchem sie noch ziemlich leicht löslich ist, in weissen, glänzenden Nadeln, die nicht ganz scharf bei 46° schmelzen. Die Substanz ist wenig beständig, bereits über Nacht machte sich eine schwache Gelbfärbung bemerkbar, und nach einigen Tagen waren die Krystalle unter fortschreitender Zersetzung zu einem braunen Oel zusammengeschmolzen.

Das Xylylhydrazin reagirt gleich den übrigen primären Hydrazinen mit Aldehyden momentan unter lebhafter Wärmeentwickelung.

Das Benzylidenxylylhydrazin stellt ein dickflüssiges, gelbes Oel dar, das sich an der Luft bald unter Zurücklassen einer braunen Schmiere zersetzt; dagegen wurde das

m-Nitrobenzylidenxylylhydrazin, $NO_2.C_6H_4.CH:N.NH.C_8H_9$, krystallisirt erhalten. Beim Vereinigen der Componenten in alkoholischer Lösung färbt sich die Flüssigkeit dunkel-orangeroth. Das Condensationsproduct fällt in orangefarbenen Nadeln aus, die von den gebräuchlichen Solventien sehr leicht gelöst werden. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz die Substanz unscharf bei 119—120°.

$C_{15}H_{15}N_3O_2$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.76.

Das 1-Xylyl-4-phenylthiosemicarbazid, $C_8H_9.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$, bildet sich leicht und glatt aus Xylylhydrazin und Phenylsenföl. Glänzende, weisse Nadeln, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in heissem Eisessig, fast unlöslich in Aether und Benzol. Schmp. 181—182°.

$C_{15}H_{17}N_3S$. Ber. N 15.49. Gef. N 15.68.

Bei den vorliegenden Versuchen habe ich mich der Hülfe der HHrn. Dr. E. Wolpert und W. Lehrmann zu erfreuen gehabt, welchen auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

146. S. Tanatar: Das Verhalten der Halogensauerstoffsäuren dem Wasserstoffhyperoxyd gegenüber.

(Eingegangen am 22. März.)

Halogenen, Ozon und manchen Sauerstoffverbindungen gegenüber, besonders solchen, die lose gebundenen Sauerstoff enthalten, ist Wasserstoffsuperoxyd, wie bekannt, ein energisches Reductionsmittel. In dieser Gruppe von Reactionen des Wasserstoffsuperoxyds werden gewöhnlich die beiden zusammen wirkenden Körper reducirt. Ein solches Verhalten ist dem Wasserstoffsuperoxyd eigenthümlich. Nur die Zersetzung der unterchlorigen Säure durch Oxyde des Kobalts und einiger anderer Metalle ist einigermaassen der Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf dieselben Oxyde analog. Zur Erklärung dieser Reactionen des Wasserstoffsuperoxds sind Hypothesen aufgestellt worden von Schönbein[1]), Traube[2]), Bayley[3]) und Berthelot[4]). Die zuletzt genannten beiden Forscher erklären die reducirende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds durch die Annahme, dass bei der Einwirkung dieses kräftigen Oxydationsmittels die höchsten unbeständigen Oxyde entstehen, die sich dann unter Sauerstoffabgabe zersetzen. Wenn das entstandene sauerstoffärmere Product wieder durch Wasserstoffsuperoxyd oxydirt werden kann, so werden kleine Mengen der Substanz viel Wasserstoffsuperoxyd zersetzen. So erklärt sich in manchen Fällen die anscheinend katalytische Wirkung mancher Körper auf Wasserstoffsuperoxyd.

Mit Rücksicht auf diese Erklärung ist es von Interesse, die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Halogensauerstoffsäuren und ihre Salze zu untersuchen, um der Frage näher zu treten, ob der Sauerstoffabspaltung immer die Bildung höherer Oxyde vorangeht. Unterchlorige Säure und ihre Salze, sowie die entsprechenden Verbindungen des Broms und Jods, reagiren mit Wasserstoffsuperoxyd wie Ozonide, das heisst: es entwickelt sich stürmisch Sauerstoff, und die beiden auf einander wirkenden Körper werden reducirt[5]). Man muss annehmen, dass eins der Agentien zur höchsten, sehr unbeständigen Oxydationsstufe oxydirt wird, die sich unter der Versuchsbedingung zersetzt. Die höchste bekannte Oxydationsstufe des Chlors ist nun die Ueberchlorsäure. Diese Säure ist aber in wässriger

---

[1]) Ozonide und Autozonide; vergl. auch Richarz, diese Berichte 21, 1675.

[2]) Diese Berichte, mehrere Abhandlungen.

[3]) Philosoph. magaz. 5, 7—126.

[4]) Ann. chim. phys. [5] 21, 146; Compt. rend. 90, 572.

[5]) Lunge, diese Berichte 1886.

Lösung sehr beständig. Sollte vielleicht ein noch höheres Oxyd entstehen ($HClO_5$), das sich in Chlorwasserstoff und Sauerstoff zersetzt?

Auf reines Kaliumperchlorat wirkt 3-procentiges Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte und beim Erwärmen garnicht ein. Bei wochenlangem Stehen in der Kälte bemerkt man nur eine langsame Zersetzung des Superoxyds. Beim Erwärmen mit Kaliumperchlorat zersetzt sich Wasserstoffsuperoxyd nicht merklich schneller, als für sich allein; das Perchlorat wird dabei nicht reducirt: es bildet sich keine Spur von Salzen der Chlorsäure, unterchloriger Säure und Salzsäure. In alkalischer Lösung, in Gegenwart von Pottasche oder Aetzkali, wird nur das Wasserstoffsuperoxyd rasch zersetzt, aber das Kaliumperchlorat bleibt unverändert. Auf freie Ueberchlorsäure in wässriger Lösung wirkt Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls nicht[1]); sogar bei längerem Kochen bildet sich kein Chlorwasserstoff. Auch konnte ich eine weitere Oxydation der Ueberchlorsäure in keinem Falle bemerken.

Es war zu erwarten, dass Kaliumchlorat leicht durch Wasserstoffsuperoxyd in Perchlorat übergeführt wird, da diese Oxydation ein exothermischer Process ist, der durch den elektrolytischen Sauerstoff leicht ausgeführt wird[2]). Thatsächlich wirkt das Superoxyd auf Kaliumchlorat weder in der Kälte noch beim Erwärmen ein: es erfolgt weder Oxydation noch Reduction. Zusatz von Alkali ändert daran nichts, ausser dass das Superoxyd sich rasch zersetzt.

Zur Erklärung der Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf unterchlorige Säure und ihre Salze kann man also nicht annehmen, dass letztere sich oxydirt, denn die ihr folgenden Oxydationsstufen sind dem Superoxyd gegenüber sehr beständig. Es bleibt die Annahme übrig, dass Wasserstoffsuperoxyd unter Reduction der unterchlorigen Säure oxydirt wird und die entstehende, sehr zersetzliche Verbindung Sauerstoff abspaltet. Es ist bekannt, dass die Entfärbung des Chamäleons durch Wasserstoffsuperoxyd bei -12^0 ohne Gasentwickelung stattfindet. Berthelot erklärt diese Thatsache, indem er annimmt, dass eine sauerstoffreiche Verbindung des Wasserstoffs entsteht. Brühl[3]) vermuthet auch die Existenz eines solchen Oxyds, das bei seinen Experimenten einmal eine fürchterliche Explosion verursacht hat. Nimmt man die Bildung dieses Wasserstoffoxyds an, so ist das verschiedene Verhalten der Ueberchlorsäure und chlorsauren Salze im Vergleich mit dem Verhalten der unterchlorigen Säure dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber verständlich. Die letztere Säure wirkt energischer oxydirend und kann also Wasserstoffsuperoxyd eher oxydiren.

[1]) Vergl. Fairley, Jahresber. 1874, 210.

[2]) Stadion. Dammer, Handb. 1, 514. [3]) Diese Berichte 28, 2857.

Ueberjodsäure und ihre Salze verhalten sich zum Wasserstoffsuperoxyd ganz anders als $HClO_4$. Ueberjodsäure giebt ein Atom Sauerstoff ab und geht in Jodsäure über. Jodsäure ist dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber beständig. Ich habe das schwerlösliche Natriumsalz der Ueberjodsäure ($Na_4J_2O_9$) genommen. Behandelt man dieses Salz mit Wasserstoffsuperoxyd, so findet sogleich in der Kälte stürmische Entwickelung von Sauerstoff statt. Es entsteht aber kein Jodkalium. Man könnte glauben, dass nur das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird, weil das Salz $Na_4J_2O_9$ stark alkalisch reagirt. Aber in mit Schwefelsäure stark angesäuerter Lösung verläuft die Reaction ebenso, und es entstehen dieselben Producte. Die Bildung der Jodsäure ist dadurch bewiesen, dass ich das schwerlösliche Baryumsalz — $Ba(JO_3)_2$ — bekommen und analysirt habe:

$Ba(JO_3)_2$. Ber. Ba 28.18. Gef Ba 28.15, 28.03.

In saurer wie alkalischer Lösung geht also Ueberjodsäure bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in Jodsäure über. Daraus ist zu schliessen, das Jodsäure durch Wasserstoffsuperoxyd nicht verändert wird. Directe Versuche haben das bestätigt; aber es hat sich ergeben, dass das Superoxyd dabei sich rasch unter stürmischer Entwickelung von Sauerstoff zersetzt. Sowohl freie Jodsäure wie ihr Natriumsalz bewirken die Zersetzung des Superoxyds. Um die Zersetzung in diesem Falle zu erklären, ist es nöthig anzunehmen, dass die Jodsäure zuerst theilweise oxydirt und in Ueberjodsäure übergeführt wird; dann oxydirt sich Wasserstoffsuperoxyd auf Kosten der Ueberjodsäure unter Rückbildung von Jodsäure. Man kann nicht sagen, dass diese Erklärung befriedigend ist. Es ist noch zu bemerken, dass nach thermochemischen Daten[1]) Ueberjodsäure viel schwächer oxydirend wirken soll, als chlorsaures Kalium.

Auf Bromsäure wirkt Wasserstoffsuperoxyd reducirend; unter Sauerstoffentwickelung entsteht Bromwasserstoff und etwas Brom, da Wasserstoffsuperoxyd Bromwasserstoff oxydirt.

Odessa, $\frac{22. \text{März}}{3. \text{April}}$, 1899.

[1]) Ostwald, Allgem. Ch. 2, 105—117.

147. S. Tanatar: Zur Kenntniss des Hydroxylamins.

[Antwort[1]) an die HHrn. Raschig und Brühl.]

(Eingegangen am 5. April.)

1. Zu meinem grossen Bedauern habe ich die Arbeit des Hrn. Raschig über Hydroxylamin übersehen. Die Krystalle, die ich bekommen und untersucht habe, sind indessen reines Ammoniumsulfat. Primär entsteht gewiss Sulfaminsäure, und mein Resultat erklärt sich dadurch, dass ich zu lange gekocht und abgedampft habe, sodass die Sulfaminsäure zum grössten Theile in Ammoniumsalz überging. Da Sulfaminsäure sich also wie ein Derivat der Schwefelsäure verhält, so ist es möglich, ihre Bildung aus der schwefligen Säure doch als Oxydationsprocess aufzufassen.

2. Die Bemerkung des Hrn. Brühl gegen mich beruht auf einem Missverständniss. Ich habe über die Structur des Hydroxylamins nichts ausgesprochen. Dass ein sauerstoffhaltiger Körper je nach Umständen seinen Sauerstoff abgeben oder sich oxydiren kann, ist jedem Chemiker wohl bekannt. Daraus allein habe ich keinen Schluss über den Charakter des Hydroxylamins gezogen. Auf Grund des Verhaltens des Hydroxylamins dem Wasserstoffhyperoxyd gegenüber habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass vielleicht dabei zuerst Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd je ein Atom Sauerstoff abspalten, wie es bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf manche Superoxyde der Fall ist, und dann erst bemerkt, dass ein solches Verhalten in Verbindung mit der oxydirenden Wirkung des Hydroxylamins zu Gunsten der Meinung Wagner's zu sprechen scheint, dass Hydroxylamin manche Aehnlichkeit mit Wasserstoffsuperoxyd besitzt. Es ist nur von Analogien im Verhalten die Rede, keineswegs von »Structur«. Auch Wagner schreibt für Hydroxylamin die Structurformel $NH_2.OH$, hält es aber für ein Derivat des Wasserstoffhyperoxyds = HO.OH.

Odessa, $\frac{\text{22. März}}{\text{3. April}}$, 1899.

[1]) Vgl. diese Berichte 32, 394, 507.

148. L. Balbiano: Ueber die Constitution der Camphersäure.

(Eingegangen am 8. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

In einer früheren Abhandlung desselben Titels[1]) kam ich zum Schluss, dass die durch gelinde Oxydation der Camphersäure (vermittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung) entstehenden Abbauproducte sich nur dann einfach und rationell, ohne dass man zu hypothetischen Molekulartranspositionen Zuflucht nehmen muss, erklären lassen, wenn man für die Säure die von Bredt vorgeschlagene Formel annimmt. Das Hauptproduct dieser Oxydation ist die Säure $C_8H_{12}O_5$, deren Constitution ich auf sichere Weise feststellte: nachdem es nämlich thatsächlich festgestellt war, dass das fünfte Sauerstoffatom weder als Keton-, noch als Lacton-, noch als Hydroxyl-Sauerstoff in der Molekel enthalten sein konnte, blieb nur die Annahme übrig, dass es sich um ein Alkylenoxyd handele, und diese Annahme wurde durch das Verhalten der Säure gegen *p*-Bromphenylhydrazin gerechtfertigt. Die Reduction der Säure $C_8H_{12}O_5$ vermittelst Jodwasserstoffsäure lieferte mir die α-β-β-Trimethylglutarsäure, deren Constitution durch die bei der Oxydation entstehende asymmetrische Dimethylbernsteinsäure und durch die vermittelst einer Reihe einfacher Transformationen geschehende Ueberführung der Säure $C_8H_{12}O_5$ in Trimethylbernsteinsäure bewiesen wurde. Die auf analytischem Wege von mir erzielten Schlussfolgerungen über die Verkettung der acht Kohlenstoffatome der Säure $C_8H_{12}O_5$ wurden vor einigen Wochen durch die von Perkin jr.[2]) ausgeführte Synthese der α-β-β-Trimethylglutarsäure vollständig gerechtfertigt.

Nach dem Erscheinen meiner Abhandlung schlugen die HHrn. L. Bouveault[3]) und W. H. Perkin jr.[4]) noch zwei andere Formeln für die Camphersäure vor, indem sie sich zum Theil auf die von mir entdeckten, den Abbau dieser Säure betreffenden Thatsachen stützten, dieselben jedoch auf verschiedene Weise auffassten und so zu einer mehr oder minder tiefgehenden Umwandlung der Bredt'schen Formel geführt wurden. Es sei mir nun gestattet, in dieser Abhandlung meine Schlüsse im Einklange mit der Formel von Bredt weiter zu begründen, indem ich über zwei, den Mechanismus der Oxydation der Camphersäure näher beleuchtende Thatsachen berichte.

Schon im Jahre 1882 fand Tauber[5]), dass unter den Substanzen, welche entstehen, wenn man die Camphersäure in der Wärme mit

[1]) Diese Berichte 30, 1901. [2]) Trans. Chem. Soc. 1899.

[3]) Bull. Soc. chim. de Paris 17, série III, 990.

[4]) Siehe oben.

[5]) Inaug.-Dissert.: Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Japancampher. — Breslau 1882.

Kaliumpermanganat oxydirt, die Oxalsäure nicht vorhanden ist. Jener Forscher drückte sich wörtlich in folgender Weise aus: »Von Oxalsäure lassen sich merkwürdiger Weise nicht einmal Spuren nachweisen.«

Bamberger[1]), welcher diese Oxydation ebenfalls in der Wärme untersuchte, sagt: »In dem von Manganoxyd getrennten Filtrate wird nur unveränderte Camphersäure gefunden; in Folge dessen wird der kleine, von der Oxydation angegriffene Theil der Camphersäure in Kohlensäure verwandelt.« Zu demselben Schlusse gelangt Brühl[2]): er schreibt, dass bei der Oxydation in der Wärme keine andere Substanz, als unveränderte Camphersäure aufzufinden war. Es scheint, dass auch unter Anwendung anderer Oxydationsmittel die Oxalsäure nie unter den Oxydationsproducten der Camphersäure auftritt, da Königs[3]) mit schwefelsaurer Chromsäurelösung ausser Camphoronsäure, Essigsäure und Kohlensäure noch die Dimethylbernsteinsäure erhielt: die Entstehung von Oxalsäure erwähnt er jedoch nicht.

Meine Oxydationsmethode der Camphersäure weicht also wesentlich, was die Resultate betrifft, von den anderen ab: es bilden sich Oxalsäure und die Säure $C_8H_{12}O_5$, beide in den der folgenden Gleichung entsprechenden Quantitäten:

$$C_{10}H_{16}O_4 + 6O = C_2H_2O_4 + C_8H_{12}O_5 + H_2O.$$

Schon im Jahre 1893, am Anfange dieser Reihe von Untersuchungen, bestimmte ich die Mengen der entstehenden Oxalsäure und $C_8H_{12}O_5$-Säure: die damals angestellten Versuche leiteten mich zum Schlusse, dass von 587 g der Oxydation unterworfener Camphersäure 273 g unverändert bleiben, während die übrigen 314 g 37 g Oxalsäure und 78 g der Säure $C_8H_{12}O_5$ ergaben. Diese Zahlen stehen nun aber im Verhältnisse der Molekulargewichte beider Säuren; dies beweist, dass für jede Molekel der Säure $C_8H_{12}O_5$, die gebildet wird, eine Molekel Oxalsäure entsteht; es wird also genau obige Gleichung befriedigt.

In Folge der Wichtigkeit dieser Thatsache wiederholte ich im vorigen Sommer den Versuch und erhielt nachstehendes Resultat:

Der Oxydation unterworfene Camphersäure	50	g
Von der Oxydation angegriffene »	20	»
Erhaltenes oxalsaures Calcium, $C_2O_4Ca.H_2O$,	2.24	»
» Calciumsalz, $C_8H_{10}O_5Ca.2H_2O$,	3.627	»

Letztere beiden Salze wurden vermittelst Krystallwasserbestimmung auf ihre Reinheit geprüft.

[1]) Diese Berichte 23, 218.
[2]) Diese Berichte 24, 3406. [3]) Königs, diese Berichte 26, 2337.

2.24 g bei 100° getrocknetes Calciumoxalat verloren bei 210° 0.2765 g Wasser.

H_2O. Gef. 12.34. Ber. 12.32.

3.627 g Calciumsalz, $C_8H_{10}O_5Ca.2H_2O$, verloren bei 160° 0.510 g Wasser.

H_2O. Gef. 14.06. Ber. 13.74.

Den 3.627 g Calciumsalz, $C_8H_{10}O_5Ca.2H_2O$, würden 2.02 g $C_2O_4Ca.H_2O$ entsprechen, während 2.24 g gefunden wurden.

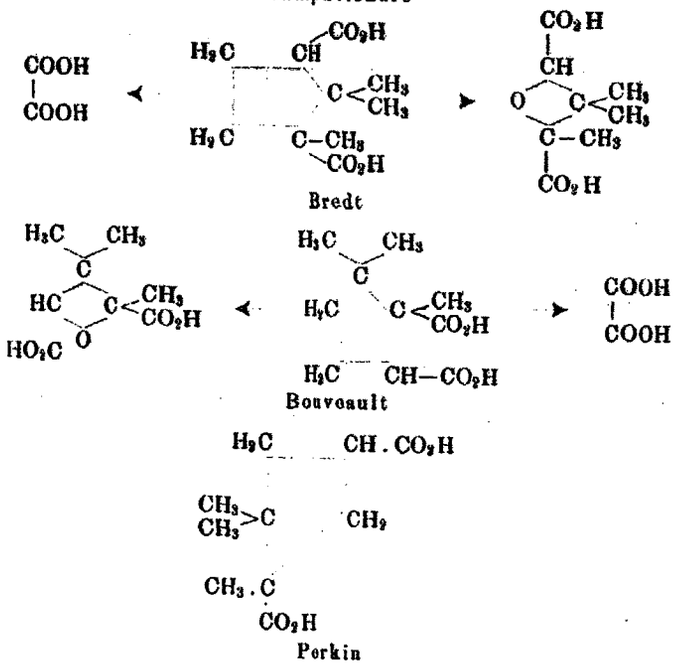
Die Bestimmung der beiden Salze führt man folgendermaassen aus. Die von Manganoxyd durch Filtration und Auswaschen mit Wasser getrennte alkalische Flüssigkeit wird auf ein kleines Volum eingedampft, mit einem geringen Ueberschuss Chlorwasserstoffsäure versetzt und sich selbst überlassen, wobei der grösste Theil der unveränderten Camphersäure auskrystallisirt. Das wässrige Filtrat wird dreimal mit dem fünffachen Volum Aether extrahirt, die wässrige Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt, wenn nöthig filtrirt und wieder mit Essigsäure angesäuert; das Oxalat wird dann mit 30-procentiger Calciumchloridlösung ausgefällt. Dem Oxalate fügt man das kleine, von der in Aether gelöst gebliebenen Oxalsäure abstammende Quantum desselben Salzes hinzu. Zu diesem Zwecke wird der syrupartige, saure Rückstand der Destillation des Aethers genau mit Aetzkali gesättigt, mit einigen Tropfen 30-procentiger Calciumchloridlösung versetzt, der kleine, so erhaltene Niederschlag auf einem Filter gesammelt, drei- oder vier-mal mit wenig heissem Wasser gewaschen, endlich in Salzsäure aufgelöst: die Lösung sättigt man mit Ammoniak, säuert sie mit Essigsäure an und fällt mit Calciumchlorid. Die ursprüngliche Lösung und die Waschwässer werden mit einem kleinen Ueberschuss von Calciumchlorid versetzt und erwärmt: binnen 24 Stunden scheidet sich das krystallinische Salz $C_8H_{10}O_5Ca.2H_2O$ aus, welches sich entweder durch Auskrystallisiren aus kochendem Wasser oder durch Auflösen in Essigsäure und Ausfällen mit der nöthigen Menge Natriumcarbonat reinigen lässt. Da das Salz in kaltem Wasser äusserst wenig löslich ist und die freie Säure aus der wässrigen Lösung vollständig durch Aether extrahirt wird, sind die Verluste unbedeutend.

Die gleichzeitige Bildung der gleichen Anzahl Molekeln Oxalsäure und $C_8H_{12}O_5$-Säure lässt sich durch Annahme der Bredt'schen Formel für die Camphersäure leicht erklären: in einem gewissen Sinne gilt dies auch für die von Bouveault vorgeschlagene Formel: unerklärlich wäre jedoch jene Bildung, wenn man die 1896[1]) von Perkin jun. aufgestellte und in einer letzthin erschienenen[2]) Arbeit desselben ausschliesslich benutzte Constitution der Camphersäure annehmen wollte; folgende Schemata mögen dies klar machen:

---

[1]) Proc. 1896, 191. [2]) Chem. Soc. Trans. 1898, 796.

Camphersäure



Die Stellen, an welchen sich Perkin's Pentamethylenkern, um Oxalsäure zu bilden, öffnen sollte, sind die bezeichneten, es lässt sich aber auf diese Weise die Entstehung der Säure $C_8H_{12}O_5$ nicht erklären.

Der schwache Punkt der Annahme von Bouveault liegt darin, dass er ohne experimentelle Beweise behauptet, dass der Bildung der Säure $C_8H_{12}O_5$ diejenige der α-$\beta\beta$-Trimethylglutarsäure vorangehe, und dass die Oxydation dieser die Entstehung ersterer veranlasse.

Da mir unter den Oxydationsproducten der Camphersäure die Trimethylglutarsäure nie vorgekommen war, habe ich Bouveault's Behauptung einer experimentellen Prüfung unterziehen wollen.

6.3 g Trimethylglutarsäure wurden genau mit Natriumcarbonat gesättigt, die Lösung auf 630 ccm verdünnt, 8 g Kaliumpermanganat (2 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge) hinzugefügt und das ganze mit 5 ccm 50-procentigem Aetzkali basisch gemacht. Das vom 20. Juli bis zum 20. October bei Zimmertemperatur sich selbst überlassene Gemisch blieb nach wie vor stark gefärbt: es liess sich nur ein minimaler Manganoxydniederschlag bemerken. Die Färbung wurde auch durch 5-stündiges Erhitzen auf dem in vollem Kochen erhaltenen Wasserbade nicht geschwächt. Man entfärbte nun mit

Schwefeldioxyd, dampfte ab, säuerte mit Schwefelsäure an und extrahirte mit Aether. Die so ausgezogene Säure wurde als feste, krystallinische Masse, 6 g schwer, erhalten. Sie wurde mit Aetznatron gesättigt und die Lösung mit einem leichten Ueberschuss von 30-procentiger Calciumchloridlösung versetzt. Beim Erwärmen krystallisirte der grösste Theil des Calciumsalzes aus, dessen Analyse folgende Resultate lieferte:

0.3869 g Sbst. verloren bei 160°: 0.069 g Wasser und ergaben 0.0847 g CaO.

$C_8H_{12}O_4Ca.2^1/_2H_2O$. Ber. H_2O 17.50, Ca 18.86.
Gef. » 17.83, » 19.08.

Aus der concentrirten Mutterlauge erhielt ich noch eine kleine Menge Salz, dessen Analyse ergab:

H_2O 14.9. CaO 19.7.

Dieses Quantum Salz enthielt noch sehr wahrscheinlich ein wenig dimethylbernsteinsaures Calcium, dessen für die Formel $C_6H_8O_4Ca.H_2O$ berechnete *Zusammensetzung* zu

H_2O 8.9, Ca 21.93,

führen würde.

Die aus der ersten Portion Calciumsalz dargestellte Säure krystallisirt aus Wasser in kleinen, an einander gruppirten Prismen, schmilzt bei 88—89° und weist sämmtliche Eigenschaften der α-β-β-Trimethylglutarsäure auf.

Bouveault's Annahme findet also keine experimentelle Begründung.

In meiner, am Anfange dieser Mittheilung erwähnten Abhandlung drückte ich mich wie folgt aus:

Einer der besonders zu Gunsten der Annahme der Bredt'schen Camphersäureformel sprechenden Gründe ist die optische Inactivität der Säure $C_9H_{12}O_5$: diese Inactivität ist der gleichzeitigen Bildung zweier entgegengesetzter Modificationen zuzuschreiben, welche durch die Einwirkung des Sauerstoffes auf die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome der Camphersäure und durch das Verbleiben dieser Atome in der Molekel des neuen Körpers entstehen.

Es lässt sich in der That experimentell beweisen, dass, wenn nur eins der asymmetrischen Kohlenstoffatome der Camphersäure an der Reaction theilnimmt, das entstehende Product noch Drehungsvermögen hat. Ich will z. B. an die Bildung der Camphersäure, deren specifisches Drehungsvermögen nach Aschan's[1]) Messungen $(\alpha)_D = -26.9°$ beträgt, erinnern.

---

[1]) Diese Berichte 28, 16.

Ein experimenteller Beweis, dass die Säure $C_8H_{12}O_5$ eine racemische Form sei, war also zur Stütze meiner Behauptung von wesentlicher Bedeutung.

Ich versuchte zunächst eine active Modification durch Züchtung des Penicillium glaucum zu erzielen: leider erfolglos, da sich dieser Pilz sowohl in 4—5-procentigen, als in sehr verdünnten, 2 - 3-procentigen Lösungen nicht gut entwickelt.

Ich nahm deshalb zu der Scheidung vermittelst der Alkaloïdsalze Zuflucht: unter Benutzung des Chininsalzes ist es mir gelungen, eine rechts- und eine links-drehende Säure darzustellen, letztere allerdings nicht ganz frei von der rechtsdrehenden Modification.

34.8 g der Säure $C_8H_{12}O_5$ wurden in 25 ccm heissem Wasser gelöst und mit 70 g, in 225 g 99-procentigen Alkohol gelöstem Chinin gesättigt; damit Alles in der Wärme in Lösung ging, wurden noch 50 ccm Wasser hinzugefügt.

Beim Abkühlen erstarrte die Masse zu einer weissen, krystallinischen, aus kleinen, an einander gruppirten Prismen zusammengesetzten Substanz. Das Gewicht der so erhaltenen und im Wasserbade getrockneten Krystalle betrug 66 g. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 202—204°. Er wurde achtmal aus 80-procentigem, kochendem Alkohol umkrystallisirt, sodass endlich 45 g Substanz erhalten wurden. 34.8 g Säure sollten 95 g Chininsalz liefern. Der Schmelzpunkt jener letzten Parthie war ein wenig gestiegen: dieselbe schmolz bei 205—206°, indem sie sich zersetzte. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

$C_8H_{12}O_5 . C_{20}H_{24}N_2O_2$. Ber. C 65.62, H 7.03, N 5.46.
Gef. » 65.66, » 6.95, » 5.26.

Das Chininsalz wurde mit einem kleinen Ueberschusse von Aetzkali zersetzt, das so erhaltene Kaliumsalz vom Chinin abfiltrirt, mit Salzsäure in geringem Ueberschusse zersetzt und mit Aether die freie Säure $C_8H_{12}O_5$ ausgezogen. Die Analyse derselben ergab:

$C_8H_{12}O_5$. Ber. C 51.06, H 6.38.
Gef. » 50.78, » 6.36.

Diese Säure ist rechtsdrehend. In einem 50 ccm langen Rohre lenkte eine 13.116-procentige wässrige Lösung um 3.6° nach rechts ab: es ist also

$$(\alpha)_D = + 5.48^0.$$

Die ersten alkoholischen Mutterlaugen wurden bis zur Hälfte ihres Volumens abdestillirt: nach zweiwöchentlichem Stehenlassen bei Zimmertemperatur krystallisirte aus denselben keine Substanz mehr aus. Die Lösung wurde mit Aetzkali in geringem Ueberschusse zersetzt, der Alkohol auf dem Wasserbade entfernt, und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Die concentrirte wässrige Lösung lieferte,

mit einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure zersetzt und mit Aether extrahirt, die freie Säure $C_8H_{12}O_5$, welche aber, da sie nicht farblos war, durch Ueberführen in das Calciumsalz und Zersetzen des letzteren noch gereinigt wurde. Die Farbe konnte jedoch auch auf diesem Wege nicht völlig entfernt werden: die Lösung spielte leicht in's Gelbliche.

Die Analyse der Säure ergab folgende Resultate:

$C_8H_{12}O_5$. Ber. C 51.06, H 6.38.
Gef. » 50.80, » 6.34.

Die Säure ist linksdrehend. Eine 11.9334-procentige wässrige Lösung lenkte im 50 ccm langen Rohre um 2° nach links ab: es ist also

$$(\alpha)_D = -3.35^0.$$

Die geringe, mir zur Verfügung stehende Menge Material, dessen Kostspieligkeit sowie Darstellungsschwierigkeit verhinderten mich daran, die Reinigung bis zur Darstellung einer Modification zu treiben, welche bis zu demselben Grade wie die rechtsdrehende Modification ablenkt.

Der Schmelzpunkt der beiden Säuren ist ungefähr derselbe. Die mit einem Anschütz'schen Thermometer ausgeführte vergleichende Bestimmung ergab:

für die rechtsdrehende Säure 119°,
» » linksdrehende » 117—119°.

Die rechstdrehende Säure krystallisirt leichter als die linksdrehende, da letztere mehrere Tage lang syrupartig bleibt und dann endlich zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Aus den beschriebenen Versuchen geht klar hervor, dass einzig die Bredt'sche Formel die in dieser Mittheilung besprochenen Thatsachen, nämlich die gleichzeitige Entstehung gleicher Anzahl Molekeln Oxalsäure und der Säure $C_8H_{12}O_5$, zu erklären vermag; zugleich beweist jene Formel, dass die optische Inactivität letzterer Säure der gleichzeitigen Bildung zweier, optisch entgegengesetzt wirkender Modificationen zuzuschreiben ist.

Rom, Institut für pharmaceutische Chemie der Königlichen Universität.

149. W. Feuerstein und St. v. Kostanecki: Zur Kenntniss des Brasilins.

(Eingegangen am 30. März; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. R. Stelzner.)

Da nach früheren Untersuchungen im Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, und Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, zwei Benzolkerne angenommen werden, so haben wir uns schon seit längerer Zeit bemüht, Verbindungen mit 16 Kohlenstoffatomen und zwei präformirten Benzolkernen zu construiren, um möglicherweise auf Analoga dieser bisher noch räthselhaften Farbstoffe zu stossen.

Es wurden Verbindungen zu synthetisiren versucht, in denen vier Kohlenstoffatome, welche die zwei Benzolkerne verknüpfen, in einer offenen Kette stehen[1]), es wurden ferner Farbstoffe construirt, in denen vier Kohlenstoffatome einen mittleren Ring bilden[2]). Wir haben aber auch nach Verbindungen C_{16} . . . gesucht, die einen sauerstoffhaltigen Ring enthalten, da nach unseren jetzigen Kenntnissen durchaus kein Grund gegen die Annahme vorliegt, dass Brasilin und Hämatoxylin zu den heterocyclischen Verbindungen gehören könnten. Für diese Vermuthung schien uns im Gegentheil eine Verbindung zu sprechen, die Schall und Dralle[3]) im Jahre 1888 durch Oxydation einer alkalischen Lösung von Brasilin erhalten haben.

Schall und Dralle widmeten diesem Oxydationsproducte eine sehr sorgfältige Untersuchung, deren wesentlichste, 1892 veröffentlichte[4]) Ergebnisse sich wie folgt zusammenfassen lassen.

1. Das Oxydationsproduct besitzt die Formel $C_9H_8O_4$.

2. Es liefert eine Diacetylverbindung und einen Dimethyläther, weshalb ihm Schall und Dralle die Formel $C_6H_3(OH)_2(C_3HO_2)$ zuertheilen.

3. Der Dimethyläther reagirt nicht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Orthotoluylendiamin.

4. Das dimethylirte Oxydationsproduct lässt sich mit guter Ausbeute zu Paramethoxysalicylsäure, $C_6H_3(O\overset{(4)}{C}H_3)(\overset{(2)}{O}H)\overset{(1)}{C}OOH$, oxydiren.

Bei der Aufstellung einer Structurformel für das Oxydationsproduct bot seine Passivität gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin damals sehr grosse Schwierigkeiten. Heute aber, wo es bekannt ist, dass α-Pyron- und γ-Pyron-Derivate mit Hydroxylamin und Phenyl-

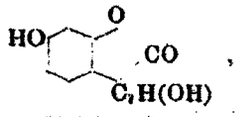
[1]) Kesselkaul und Kostanecki, diese Berichte 29, 1890.

[2]) Kostanecki, diese Berichte 30, 1184; Kostanecki und Laczkowski, diese Berichte 30, 2138; Kostanecki und Klobski, diese Berichte 31, 720.

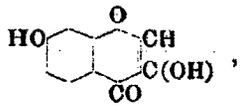
[3]) Diese Berichte 21, 3009.

[4]) Diese Berichte 25, 18.

hydrazin nicht reagiren, und wo die Existenz von im Pyronkern hydroxylirten γ-Pyronderivaten (z. B. Oxyflavonolen), wenn auch noch nicht durch die Synthese bewiesen, so doch wohl ausser Zweifel gestellt ist, lassen sich für das Oxydationsproduct des Brasilins Formeln aufstellen, die alle beobachteten Thatsachen auf das Einfachste erklären. Das Oxydationsproduct des Brasilins kann nämlich ein im α-Pyronkerne hydroxylirtes Umbelliferon,



oder, worauf bereits Schall (diese Berichte 27, 528) im Jahre 1894 aufmerksam gemacht hat, ein 3-Oxy-Pheno-γ-Pyronol,



sein.

Um die Eigenschaften des Oxydationsproductes kennen zu lernen, haben wir die Darstellung desselben in Angriff genommen und dabei die Arbeiten der HHrn. Schall und Dralle zu würdigen gelernt. Wir haben gefunden, dass sowohl das Oxydationsproduct wie sein Dimethyläther von concentrirter Schwefelsäure mit bläulicher Fluorescenz aufgenommen werden. Den Dimethyläther beschreiben Schall und Dralle als glänzende, wie Musivgold aussehende Schuppen, geben aber an, dass sie dieselben durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure rein weiss, mit unverändertem Schmelzpunkt erhalten haben. Auch wir haben diese Verbindung in gelblich gefärbten Schuppen erhalten und das durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnene Präparat zur weiteren Verarbeitung benutzt. Am Schlusse der Arbeit, als wir zu der Ansicht kamen, dass dieser Körper in ganz reinem Zustande farblos sein müsse, stellten wir durch einen besonderen Versuch fest, dass man durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle die gelbe Beimengung entfernen kann. Wir erhielten dabei nämlich den Dimethyläther in blendend weissen Schuppen, die, in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, eine farblose Lösung lieferten, welche, ähnlich derjenigen des Flavons, eine schöne, violettblaue Fluorescenz besass.

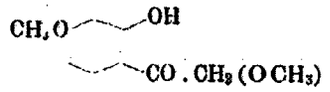
Um nun zu entscheiden, ob in dem Oxydationsproduct des Brasilins ein Pheno-α-Pyron- oder ein Pheno-γ-Pyron-Derivat vorliegt, haben wir die alkoholische Lösung des Dimethyläthers mit Natriumalkoholat gekocht.

4 g Dimethyläther wurden mit einer mässig concentrirten, alkoholischen Lösung von 8 g metallischem Natrium mehrere Stunden am

Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich röthlich-gelb, dann gelb und schied beim Eintragen einer Probe in Wasser keinen unveränderten Dimethyläther ab, sondern löste sich zu einer hellgelb gefärbten Flüssigkeit auf. Durch Einleiten von Wasserdampf wurde nun der Alkohol vertrieben und dann in die filtrirte Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet. Es schied sich in guter Ausbeute ein krystallinischer, phenolartiger Körper ab, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, die Eigenschaften des von Herzig[1]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methylfisetin erhaltenen

Fisetoldimethyläthers, $C_6H_3(\overset{(1)}{O}H)(\overset{(3)}{O}CH_3)(CO.CH_2.OCH_3)$,

besass, welcher Verbindung, wie Kostanecki und Tambor[2]) bewiesen haben, die Structurformel:



zukommt.

0.2030 g Sbst: 0.4535 g CO_2, 0.0795 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 61.22, H 6.12.
Gef. » 60.92, » 5.97.

Die Krystallform, der Schmelzpunkt, die Eisenchloridreaction entsprechen völlig den Angaben Herzig's. Als wir aber, behufs sicherer Identificirung, unsere Substanz äthylirten und ihr Hydrazon darstellten, fanden wir in den Schmelzpunkten der erhaltenen Verbindungen eine geringe Abweichung gegenüber den von Herzig gefundenen; im Uebrigen können wir aber die Angaben Herzig's völlig bestätigen.

Fisetoldimethyläthyläther,

$C_6H_3(\overset{(1)}{O}CH_3)(O\overset{(2)}{C_2}H_5)(CO\cdot\overset{(1)}{C}H_2(OCH_3))$.

Die Aethylirung findet, wie Herzig betont hat, sehr leicht statt. Der entstandene Aether krystallisirte aus verdünntem Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln, die bei 67—68° (nach Herzig 60—62°) schmolzen.

0.2028 g Sbst.: 0.4770 g CO_2, 0.1310 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_4$. Ber. C 64.28, H 7.14.
Gef. » 64.14, » 7.17.

Das Hydrazon des Fisetoldimethyläthers wurde zuerst als Oel erhalten, welches, genau wie Herzig angiebt, nur langsam erstarrte, einmal fest geworden sich jedoch leicht aus Alkohol umkrystallisiren liess. Schmp. 60—61° (nach Herzig 55—57°).

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 12, 187. [2]) Diese Berichte 28, 2303.

0.2240 g Sbst.: 21.5 ccm N (18°, 702 mm).

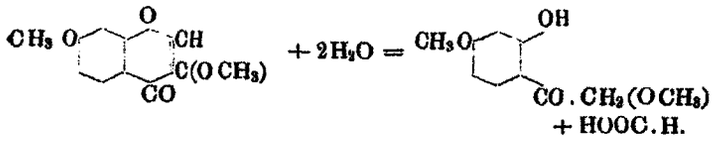
$C_{16}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.79.

Die Differenzen in den Schmelzpunkten dieser beiden Verbindungen sind zu gering, um letztere als isomer mit den von Herzig aus dem Fisetin erhaltenen anzusprechen, um so mehr, als wir bei dem Fisetoltrimethyläther den von Herzig angegebenen Schmp. 62—63° beobachtet haben.

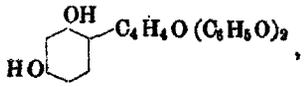
Uebrigens hoffen wir noch weitere Belege für die Auffassung des von uns erhaltenen Spaltungsproductes als Fisetoldimethyläther zu erbringen, da wir jetzt in der Darstellung des Brasilinoxydationsproductes dermaassen erfahren sind, dass uns diese Verbindung nicht mehr als schwer zugänglich erscheint. Wir hätten unsere Versuche noch nicht veröffentlicht, wenn uns die in der letzten Nummer der Monatshefte erschienene Publication von Herzig[1]) und die Arbeit von Gilbody und Perkin[2]) dies nicht als angebracht hätte erscheinen lassen.

Die von dem Fisetoldimethyläther durch Ausäthern befreite Natriumbicarbonatlösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und in die klare Lösung Wasserdampf eingeleitet. Mit den Wasserdämpfen destillirte eine Fettsäure, welche die Reactionen der Ameisensäure gab und als Bleisalz isolirt wurde.

Der Dimethyläther des Brasilinoxydationsproductes hatte also beim Kochen mit Natriumalkoholat eine glatte Spaltung in Fisetoldimethyläther und Ameisensäure erlitten, somit die Spaltungsproducte ergeben, die von einem 3-Oxy-pheno-γ-pyronol zu erwarten waren.



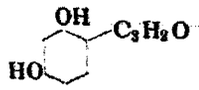
Die Ermittelung der Constitution des Oxydationsproductes aus Brasilin lässt die Chemie dieses Farbstoffes in ein neues Stadium treten, indem es jetzt schon möglich ist, wahrscheinliche Structurformeln für das Brasilin aufzustellen und sie einer Prüfung zu unterziehen. Das von Schall und Dralle angegebene Schema des Brasilins,



[1]) Monatsh. für Chem. 19, 738.

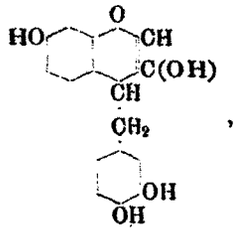
[2]) Chem. Central-Blatt 1899, I, 750.

kann nun genauer präcisirt werden. Wir zerlegen dasselbe in die Atomcomplexe:



und $.CH_2(C_4H_5O_2)$.

Der erstere würde nun als Rest des 3-Oxy-pheno-γ-pyronols zu schreiben sein, der letztere müsste eine der Protocatechusäure entsprechende Structur besitzen, da Herzig[1]) beim Schmelzen des Brasilins mit Alkali Protocatechusäure nachgewiesen hat. Es fragt sich aber, in welcher Weise diese beiden Reste mit einander verknüpft sind. Wir möchten uns zunächst der einfachsten Deutung zuneigen, dass nämlich die Verknüpfung an derjenigen Stelle des γ-Pyronringes vorhanden ist, an welcher durch den Oxydationsvorgang die Ketogruppe entsteht, und möchten darauf aufmerksam machen, dass man hierbei zu einer Formel für das Brasilin:



gelangt, die eine weitere Prüfung verdient[2]).

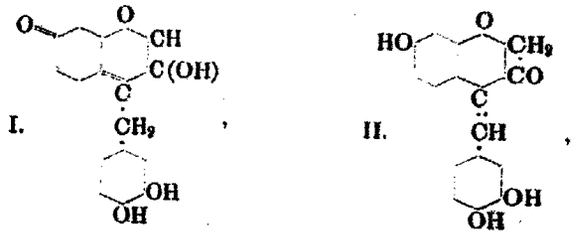
Durch Wegnahme von zwei Wasserstoffatomen kann man dann leicht zu einer chinoïden Formel (I) für das Brasileïn gelangen, welche die rothe Farbe seiner Lacke in einleuchtender Weise erklären würde. Das Brasilin kann jedoch zu den nicht chinoïden Farbstoffen gehören[3]). Durch die Darstellung des 3.4'-Di-

[1]) Monatsh. für Chem. 19, 738.

[2]) Die Formel würde der von Herzig (Monatshefte 16, 908) gemachten Beobachtung genügen, »dass im Brasilin sich vier Wasserstoffatome wegoxydiren lassen, ohne dass sich sonst die Functionen der Sauerstoffatome ändern«. Das Brasilin erscheint nämlich als ein Dibenzylderivat und könnte unter den von Herzig gewählten Bedingungen in ein Phenanthrenderivat übergehen. — Wir sind mit dem Studium von Stilbenderivaten mit Protocatechusäureresten beschäftigt.

[3]) Mit den Argumenten, welche Hr. Herzig in seiner letzten Mittheilung hierfür beibringt, können wir uns durchaus nicht durchwegs einverstanden erklären. Hr. Herzig schreibt: »Wäre das Brasileïn das Chinon des Brasilins, so müsste es beim Acetyliren Acetylbrasilin liefern.« Oxychinone liefern aber Acetylverbindungen.

oxybenzalindandions, $C_6H_4<\frac{CO}{CO}>C:CH.C_6H_3(OH)_2 = C_{16}H_{10}O_4$, wurde gezeigt[1]), dass auch rothe Farbstoffe sich construiren lassen, die nicht nach dem Chinontypus gebaut sind. Die obige Brasilinformel erlaubt nun eine nicht chinoïde Formel (II):



abzuleiten, die, wie die folgende Ueberlegung zeigt, für eine roth anfärbende Verbindung nicht unwahrscheinlich wäre.

Dreher und Kostanecki[2]) haben nämlich darauf aufmerksam gemacht, dass bei monohydroxylirten Chromogenen mit einem einfachen Chromophor dasjenige Isomere *am intensivsten gefärbt ist*, welches das Hydroxyl in der grössten Nähe des Chromophors enthält. Seitdem wurden in mehreren Farbstoffklassen mit dem von Kostanecki und Rossbach[3]) aufgefundenen complexen Chromophor, . CO . C : C ., die isomeren Monooxyderivate[4]) dargestellt, und auch hier waren die orthohydroxylirten Verbindungen am intensivsten gefärbt. Es entsteht nun die Frage, was wird geschehen, wenn die salzbildende Gruppe in noch grössere Nähe des Chromophors rückt, nämlich in das Chromophor *selbst* oder in die Seitenkette neben dem Chromophor? Als eine auxochrome Gruppe kommt aber bei den stickstofffreien Farbstoffen nicht nur das Hydroxyl in Betracht; in letzter Zeit haben wir Thatsachen kennen gelernt, die uns veranlassen, auf's Nachdrücklichste zu betonen, dass den auxochromen Gruppen eine saure Methylengruppe zuzuzählen sei. Deswegen wurde schon vor zwei Jahren darauf hingewiesen, wie wichtig für die Theorie der Farbstoffe das Anhydrodiindandion, $C_6H_4<\frac{CO}{CO}>C:C<\frac{CH_2}{C_6H_3}>CO$

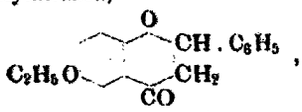
[1]) Kostanecki, diese Berichte 30, 1183.

[2]) Siehe Note 3 auf S. 1028.

[3]) Diese Berichte 29, 1492. Vgl. Kostanecki: Versuch einer Systematik der organischen Farbstoffe. Verhandl. der Schweiz. naturf. Ges., Zürich 1896. Chem. Centralblatt 1897, I, 693.

[4]) Bablich und Kostanecki, diese Berichte 29, 233. Kostanecki und Łączkowski, diese Berichte 30, 2138. Kostanecki und Kłobski, diese Berichte 31, 720.

sei. Das Indandion, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>CH_2$, löst sich in Alkali mit Orange-Farbe, das neuerdings von Kostanecki, Levi und Tambor[1]) dargestellte 2-Aethoxyflavanon,



löst sich, allerdings nur in alkoholischem Kali, mit rother Farbe.

Weitere Versuche, welche die Gewinnung von roth färbenden Farbstoffen mit einer sauren Methylengruppe im Auge haben, sind im Gange.

Betrachten wir nun die obige Brasileïnformel, so kann sie sicher die Formel einer orange anfärbenden Verbindung sein, denn wir haben orangefärbende Farbstoffe mit dem complexen Chromophor CO.C:C bereits erhalten[2]). Die Anwesenheit einer sauren Methylengruppe neben dem complexen Chromophor könnte die Nüance bis zum Roth erhöhen.

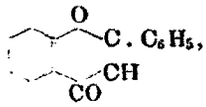
Bern, Universitätslaboratorium.

---

150. St. v. Kostanecki und R. v. Salis: Ueber das 3.2'-Dioxyflavon.

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner).

Von der Formel des Flavons,



lassen sich zahlreiche isomere Substitutionsproducte ableiten. Es sind 8 Monoxyderivate (7 Monooxyflavone und das Flavonol) und 31 Dioxyderivate (24 Dioxyflavone und 7 Monooxyflavonole) theoretisch möglich.

Von den Monooxyflavonen sind bisher nur zwei — das 2-Oxy-[3]) und das 3-Oxy-Flavon[4]) — dargestellt worden. Von den Dioxyflavonen waren gleichfalls bis jetzt nur zwei bekannt. Es sind dies das Chrysin

[1]) Diese Berichte 32, 326.

[2]) Kesselkaul und Kostanecki, diese Berichte 29, 1886. Vgl. Haller und Kostanecki, diese Berichte 30, 2947.

[3]) Kostanecki, Levi und Tambor, diese Berichte 32, 326.

[4]) Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 795.

(1.3-Dioxyflavon) und das neuerdings von Kostanecki und Osius[1]) synthetisch erhaltene 3.4'-Dioxyflavon.

In der heutigen Mittheilung möchten wir ein neues Dioxyflavon beschreiben, das sich nach der von Emilewicz und Kostanecki für die Gewinnung von Oxyflavonen aufgefundenen Methode, wenn auch nicht ohne beträchtliche Schwierigkeiten, darstellen liess.

Durch Paarung des Aethylsalicylaldehyds mit dem Resacetophenonmonoäthyläther unter genau denselben Bedingungen, wie sie bei der Darstellung des Benzalresacetophenonmonoäthyläthers gewählt waren, erhielten wir den

2-Aethoxy-Benzalresacetophenonmonoäthyläther,

$$C_2H_5O(4)C_6H_3<\begin{matrix}(2)OH\\(1)CO\,.\,CH:\overset{(1)}{C}H\end{matrix}.\,C_6H_4(O\overset{(2)}{C_2}H_5),$$

der aus Alkohol, in welchem er ziemlich schwer löslich ist, in rothstichig-gelben Prismen vom Schmp. 125° krystallisirt.

$C_{19}H_{20}O_4$. Ber. C 73.06, H 6.42.
Gef. » 72.88, » 6.72.

In concentrirte Schwefelsäure eingetragen, färben sich die Krystalle roth und geben eine orange gefärbte Lösung. In wässrigen Alkalien ist der 2-Aethoxy-Benzalresacetophenonmonoäthyläther unlöslich. Sein Natriumsalz lässt sich jedoch erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der freien Verbindung mit Natronlauge versetzt. Es krystallisirt alsdann das schwer lösliche Natriumsalz in intensiv gelb gefärbten Nadeln aus.

Der Acetyl-2-Aethoxy-Benzalresacetophenonmonoäthyläther,

$$C_2H_5O(4)C_6H_3<\begin{matrix}(2)O\,.\,COCH_3\\(1)CO\,.\,CH:\overset{(1)}{C}H\end{matrix}.\,C_6H_4(O\overset{(2)}{C_2}H_5),$$

ist in der üblichen Weise dargestellt worden und krystallisirt aus Alkohol in sehr schwach gelblich gefärbten Spiessen, die bei 78—79° schmelzen.

$C_{21}H_{22}O_5$. Ber. C 71.19, H 6.21.
Gef. » 70.97, » 6.43.

Die beschriebene Acetylverbindung nahm in Schwefelkohlenstofflösung zwei Atome Brom ohne Bromwasserstoffentwickelung auf. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine zähe Masse, die wahrscheinlich das Acetyl-2-Aethoxybenzalresacetophenonmonoäthyläther-dibromid vorstellte, indessen auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen war. Es blieb uns nichts übrig, als das rohe Bromirungsproduct der Behandlung mit alkoholischem Kali zu unterwerfen, um

[1]) Diese Berichte 32, 321.

das in Rede stehende Dibromid entweder in das 3.2'-Diäthoxybenzalcumaranon

$$(C_2H_5O)C_6H_3<\begin{matrix}O\,.\,COCH_3\\CO\,.\,CHBr\,.\,CHBr\,.\,C_6H_4(OC_2H_5)\end{matrix} + 3KOH$$

$$= (C_2H_5O)C_6H_3<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C:CH\,.\,C_6H_4(OC_2H_5) + CH_3\,.\,COOK + 2KBr + 2H_2O,$$

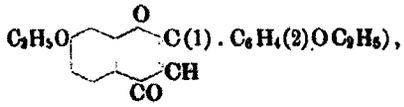
oder in das 3.2'-Diäthoxyflavon.

$$(C_2H_5O)C_6H_3\begin{matrix}O\,.\,COCH_3\\CHBr\,.\,C_6H_4(OC_2H_5)\\CO\,.\,CHBr\end{matrix} + 3KOH$$

$$= (C_2H_5O)C_6H_3\begin{matrix}O\\C\,.\,C_6H_4(OC_2H_5)\\CH\\CO\end{matrix} + CH_3\,.\,COOK + 2KBr + 2H_2O$$

überzuführen.

Zu diesem Zwecke wurde das rohe Dibromid in Alkohol gelöst und die lauwarme Lösung mit concentrirter Kalilauge versetzt. Es begann alsbald die Ausscheidung von gelblich gefärbten Nadeln, die nach einigem Stehen abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das erhaltene Product verhielt sich wie ein Gemisch von Diäthoxybenzalcumaranon und Diäthoxyflavon. Es löste sich nämlich in concentrirter Schwefelsäure wie ein Oxindogenid mit oranger Farbe auf; die Schwefelsäurelösung zeigte aber nach einigem Stehen bläuliche Fluorescenz, ein Zeichen, dass in dem Reactionsproducte ein Flavonderivat vorhanden war. Ein Spaltungsversuch mit Hülfe von Natriumalkoholat ergab zum Theil ein alkaliunlösliches Harz, indessen haben wir auch Resacetophenonmonoäthyläther und Salicylsäure — die Spaltungsproducte des 3.2'-Dioxyflavons — in nicht unbedeutender Menge erhalten. Die Reinigung des 3.2'-Diäthoxyflavons bis zu dem Grade, dass sich reine Kryställchen beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr orange färben, ist schwierig. Durch sehr häufiges und mit bedeutenden Verlusten verbundenes Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Ligroïn haben wir schliesslich ein Präparat erzielt, dass dieser Bedingung genügte.

Das 3.2'-Diäthoxyflavon, 

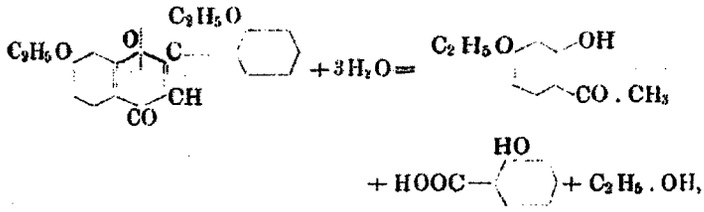
krystallisirt aus Alkohol in weissen Prismen, die bei 125° schmelzen.

$C_{19}H_{18}O_4$. Ber. C 73.54, H 5.80.
Gef. » 73.76, » 6.07.

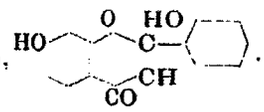
In ganz reinem Zustande färben sich die Kryställchen beim Versetzen mit concentrirter Schwefelsäure rein gelb, die Schwefelsäurelösung ist zuerst gelb gefärbt, nach einigem Stehen erscheint sie fast farblos und zeigt starke hellblaue Fluorescenz.

Spaltung des 3.2'-Diäthoxyflavons durch Natriumalkoholat.

Das 3.2'-Diäthoxyflavon, sobald es von dem beigemengten 3.2'-Diäthoxybenzalcumaranon befreit ist, wird glatt beim Kochen mit Natriumalkoholat gespalten. Wir haben in der alkalischen Lösung Resacetophenonmonoäthyläther und Salicylsäure aufgefunden, welch' letztere offenbar aus der zuerst gebildeten Aethylsalicylsäure entstanden ist. Aus diesen Spaltungsproducten,



lässt sich, unter Berücksichtigung der Entstehungsweise des 3.2'-Diäthoxyflavons, seine Constitution in derselben Weise ermitteln, wie Emilewicz und Kostanecki diejenige des 3-Aethoxyflavons aus den analogen Spaltungsproducten entwickelt haben.

3.2'-Dioxyflavon,  .

Zum Entäthyliren haben wir nicht vollständig gereinigtes 3.2'-Diäthoxyflavon benutzt in der Erwartung, dass beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure die geringen Mengen des 3.2'-Diäthoxybenzalcumaranons zerstört werden würden. Die Oxybenzalcumaranone halten nämlich, unserer Erfahrung nach, ein längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure nicht aus. Das durch mehrstündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure erhaltene Product war in verdünnter Natronlauge leicht löslich und färbte sich beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure rein gelb. In Alkohol ist das 3.2'-Dioxyflavon ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Einengen der Lösung in mikroskopisch kleinen Nädelchen aus. Es sublimirt unter starker Verkohlung in sehr schwach gelblichen, fast weissen Nädelchen, die bei 320° schmelzen.

$C_{15}H_{10}O_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.
Gef. » 70.66, » 4.25.

In Natronlauge ist es mit gelber Farbe leicht löslich. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich genau wie der Diäthyläther. Es lässt sich durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Methyljodid und Kalihydrat auf dem Wasserbade äthyliren und liefert das oben beschriebene 3.2'-Diäthoxyflavon.

Das 3.2'-Diacetoxyflavon, $C_{15}H_8O_2(O.COCH_3)_2$, wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, dicken Spiessen, die bei 105° schmelzen.

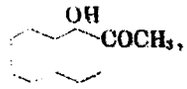
$C_{19}H_{14}O_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.
Gef. » 67.69, » 4.32.

Bern, Universitätslaboratorium.

151. E. Keller und St. v. Kostanecki: Ueber das 4'-Oxy-α-Naphtoflavon.

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Wie der Eine von uns vor einem Jahre gezeigt hat, lässt sich die von Emilewicz und Kostanecki[1]) aufgefundene Bildungsweise von Flavonen auch in die Naphtalinreihe übertragen. Das 1-Oxy-2-Acetonaphtol,



wurde mit Benzaldehyd resp. mit Piperonal zu ungesättigten Ketonen,

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} OH \\ CO.CH:CH.R, \end{matrix}$$

gepaart und die entstandenen Verbindungen acetylirt und bromirt. Die so erhaltenen Dibromide,

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O.COCH_3 \\ CO.CHBr.CHBr.R, \end{matrix}$$

ergaben alsdann bei Behandlung mit alkoholischem Kali in beiden Fällen Naphtoflavone entsprechend der folgenden Gleichung:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O.COCH_3 \\ CO.CHBr.CHBr.R \end{matrix} + 3\,KOH$$

$$= C_{10}H_6 \begin{matrix} O \\ C.R \\ CH \\ CO \end{matrix} + 2\,KBr + CH_3.COOK + 2\,H_2O.$$

Auf demselben Wege lässt sich auch das 4'-Methoxy-α-Naphtoflavon aus dem 2-Anisalaceto-1-Naphtol darstellen.

[1]) Diese Berichte 31, 706.

2-Anisalaceto-1-Naphtol,

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} (1)\,OH \\ (2)\,CO\,.\,CH : CH\,.\,C_6H_4(OCH_3) \end{matrix}$$

Eine warme Lösung von 10 g 2-Aceto-1-Naphtol und 7 g Anisaldehyd in 100 g Alkohol wird mit 20 g 50-procentiger Natronlauge versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingiessen des Reactionsgemisches in Wasser scheidet sich das freie 2-Anisal-aceto-1-Naphtol aus, das aus Benzol oder Eisessig umkrystallisirt wird. Man erhält so orange gefärbte Nadeln vom Schmp. 158°, die von concentrirter Schwefelsäure mit gelblich-rother Farbe aufgenommen werden.

$C_{20}H_{16}O_3$. Ber. C 78.94, H 5.26.
Gef. » 78.80, » 5.48.

Das **Acetyl-2-Anisalaceto-1-Naphtol,**

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} (1)\,O.COCH_3 \\ (2)\,CO\,.\,CH : CH\,.\,C_6H_4(OCH_3) \end{matrix}$$

krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln, die bei 96° schmelzen.

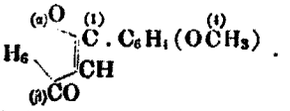
$C_{22}H_{18}O_4$. Ber. C 76.30, H 5.20.
Gef. » 76.05, » 5.58.

Acetyl-2-Anisalaceto-1-Naphtoldibromid,

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} (1)\,O\,.\,COCH_3 \\ (2)\,CO\,.\,CHBr\,.\,CHBr\,.\,C_6H_4(OCH_3) \end{matrix}$$

Das entstandene Dibromid lässt sich aus einem Gemisch von Chloroform und Aether umkrystallisiren. Es bildete weisse Nädelchen vom Schmp. 135.5°.

$C_{22}H_{18}Br_2O_4$. Ber. Br 31.35. Gef. Br 31.37.

4'-Methoxy-α-Naphtoflavon, $C_{10}H_6$ 

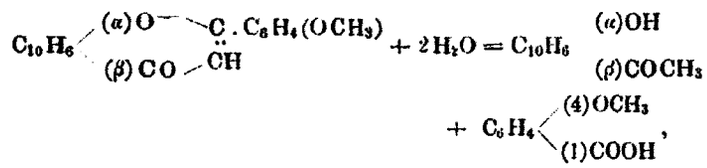
Zur Gewinnung des Naphtoflavonderivates suspendirt man das eben beschriebene Dibromid in Alkohol und setzt starke Kalilauge hinzu. Ein Theil des Dibromids geht hierbei mit rothgelber Farbe in Lösung und alsbald beginnt die Ausscheidung gelbgefärbter Nadeln. Man unterstützt die völlige Umsetzung durch starkes Schütteln, filtrirt den ausgeschiedenen Krystallbrei ab und befreit ihn von der anhaftenden Mutterlauge, die ein harziges Nebenproduct enthält, durch Abpressen auf einem Thonteller. Beim Umkrystallisiren aus viel Alkohol erhält man die Verbindung als hellgelbe Nadeln, die bei 181° schmelzen und sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure orange färben. Die Schwefelsäurelösung ist gelb gefärbt und fluorescirt grün.

$C_{20}H_{14}O_3$. Ber. C 79.47, H 4.63.
Gef. » 79.16, » 4.83.

Spaltung des 4'-Methoxy-α-Naphtoflavons durch Natriumalkoholat.

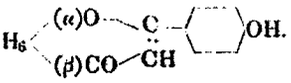
1½ g 4'-Methoxy-α-Naphtoflavon wurden auf dem Wasserbade mit einer concentrirten, alkoholischen Lösung von 3 g metallischem Natrium einige Stunden lang erhitzt. Alsdann wurde der Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben und die alkalische Flüssigkeit mit Kohlendioxyd gesättigt. Es fiel hierbei ein Niederschlag aus, der aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 103° krystallisirte und alle Eigenschaften des 2-Aceto-1-Naphtols besass. Aus der Natriumbicarbonatlösung liess sich nur noch Anissäure gewinnen.

Das 4'-Methoxy-α-Naphtoflavon hatte somit beim Kochen mit Natriumalkoholat eine Spaltung in 2-Aceto-1-Naphtol und Anissäure erlitten:



$$C_{10}H_6 \begin{cases} (\alpha)O \text{—} C.C_6H_4(OCH_3) \\ (\beta)CO \text{—} CH \end{cases} + 2H_2O = C_{10}H_6 \begin{matrix} (\alpha)OH \\ (\beta)COCH_3 \end{matrix} + C_6H_4 \begin{cases} (4)OCH_3 \\ (1)COOH \end{cases},$$

woraus, unter Berücksichtigung seiner Entstehungsweise, seine Constitution sich ganz in derselben Weise ableiten lässt, wie Emilewicz und Kostanecki diejenige des 3-Aethoxyflavons aus den analogen Spaltungsproducten entwickelt haben.

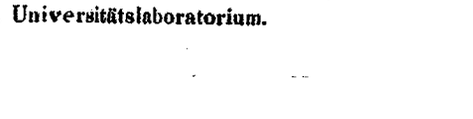
4'-Oxy-α-Naphtoflavon, 

Durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure lässt sich das 4'-Methoxy-α-Naphtoflavon entmethyliren. Das entstandene 4'-Oxy-α-Naphtoflavon wird mit verdünnter Natronlauge aufgenommen, mit Salzsäure ausgefällt und aus viel Eisessig umkrystallisirt. Es bildet feine, sehr schwach gelbliche, fast farblose Nädelchen, die bei 315—316° schmelzen.

$C_{19}H_{12}O_3$. Ber. C 79.16, H 4.16.
Gef. » 78.77, » 4.44.

Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle rein gelb, die Lösung erscheint schwach gelb gefärbt und zeigt eine prachtvolle hellgrüne Fluorescenz. In verdünnter Natronlauge ist das 4'-Oxy-α-Naphtoflavon mit gelber Farbe leicht löslich.

Das 4'-Acetoxy-α-Naphtoflavon,



krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 215°.

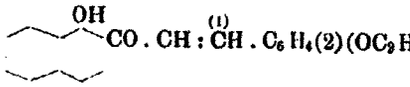
$C_{21}H_{14}O_4$. Ber. C 76.36, H 4.24.
Gef. » 76.32, » 4.45.

Bern, Universitätslaboratorium.

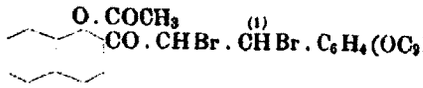
152. D. Alperin und St. v. Kostanecki: Ueber das 2'-Aethoxy-α-Naphtoflavon.

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

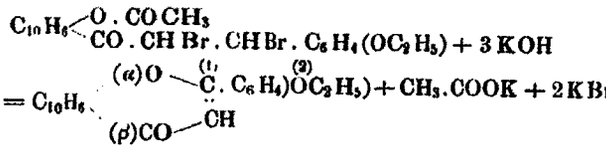
Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung haben wir den Aethylsalicylaldehyd mit dem 2-Aceto-1-Naphtol zu dem 2'-Aethoxy-2-Benzalaceto-1-Naphtol:



gepaart, das letztere acetylirt und bromirt und das entstandene Dibromid:



der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge unterworfen. Wir haben auch in diesem Falle ein Naphtoflavon erhalten:



sodass für die Gewinnung von α-Naphtoflavonderivaten die Methode von Emilewicz und Kostanecki viel allgemeiner verwendbar ist, als für die Darstellung von Flavonen. Statt der letzteren resultirten nämlich, wie vor Kurzem mitgetheilt wurde[1]), in mehreren Fällen die mit den Flavonen isomeren Benzalcumaranone.

[1]) Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 32, 309; Feuerstein und Kostanecki, ebenda 32, 315; Herstein und Kostanecki, ebenda 32, 316.

2'-Aethoxy-2-Benzalaceto-1-Naphtol,

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} (\alpha)OH \\ (\beta)CO \end{matrix} . CH : \overset{(1)}{CH} . C_6H_4(\overset{(2)}{O}C_2H_5) .$$

Die Darstellung dieser Verbindung geschah genau unter denselben Bedingungen, wie sie bei der Paarung des Benzaldehyds, des Piperonals[1]) und des Anisaldehyds[2]) mit dem 2-Aceto-1-Naphtol gewählt wurden. Das entstandene Product krystallisirte aus Eisessig in orangerothen Nadeln, die bei 154—155° schmolzen und sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure dunkelroth färbten, während ihre Lösung roth gefärbt erschien.

$C_{21}H_{18}O_3$. Ber. C 79.24, H 5.66.
Gef. » 79.03, » 6.97.

Das Acetyl-2'-Aethoxy-2-Benzalaceto-1-Naphthol,

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} (\alpha)O.COCH_3 \\ (\beta)CO \end{matrix} . CH : \overset{(1)}{CH} . C_6H_4(\overset{(2)}{O}C_2H_5) ,$$

krystallisirt aus Alkohol in hellorangen Blättchen vom Schmp. 125—126°.

$C_{23}H_{20}O_4$. Ber. C 76.66, H 5.85.
Gef. » 76.31, » 5.94.

Acetyl-2'-Aethoxy-2-Benzalaceto-1-Naphtoldibromid,

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} (\alpha)O.COCH_3 \\ (\beta)CO \end{matrix} . CHBr . \overset{(1)}{CH}Br . C_6H_4(\overset{(2)}{O}C_2H_5) .$$

Die Bromirung geschah in Schwefelkohlenstofflösung. Das entstandene Dibromid krystallisirte aus Benzol-Alkohol in farblosen Prismen, die bei 155—156° schmolzen.

$C_{23}H_{20}Br_2O_4$. Ber. Br. 30.70.
Gef. » 31.05.

2'-Aethoxy-α-Naphtoflavon,

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} (\alpha)O \\ (\beta)CO \end{matrix} > \begin{matrix} C \\ CH \end{matrix} . (1)C_6H_4(2)(OC_2H_5) .$$

Das fein pulverisirte Dibromid wurde in warmem Alkohol suspendirt und das Gemisch mit starker Kalilauge versetzt. Man unterstützt nun durch starkes Schütteln die vollständige Umsetzung und überlässt das Ganze für einige Zeit sich selbst. Der Niederschlag wird alsdann abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so schwach-gelbe Nadeln, die bei 160° schmelzen.

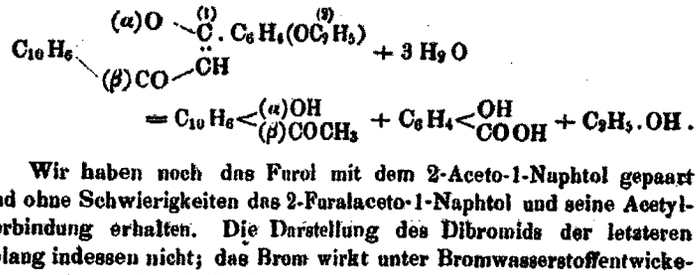
$C_{21}H_{16}O_3$. Ber. C 79.74, H 5.06.
Gef. » 79.46, » 5.08.

---

[1]) Kostanecki, diese Berichte 31, 706.

[2]) Vgl. die vorstehende Mittheilung von Keller und Kostanecki.

Beim Eintragen der Kryställchen in concentrirte Schwefelsäure färben sich dieselben orange, ihre Lösung ist hellorange gefärbt und besitzt intensive, grüne Fluorescenz. Durch Kochen mit Natriumalkoholat wird das 2'-Aethoxy-α-Naphtoflavon gespalten und liefert Acetonaphtol und Salicylsäure:



$$= C_{10}H_6 < {}^{(\alpha)OH}_{(\beta)COCH_3} + C_6H_4 < {}^{OH}_{COOH} + C_2H_5 . OH .$$

Wir haben noch das Furol mit dem 2-Aceto-1-Naphtol gepaart und ohne Schwierigkeiten das 2-Furalaceto-1-Naphtol und seine Acetylverbindung erhalten. Die Darstellung des Dibromids der letzteren gelang indessen nicht; das Brom wirkt unter Bromwasserstoffentwickelung verharzend auf dieselbe ein.

Das 2-Furalaceto-1-Naphtol,

$$C_{10}H_6 < {}^{(\alpha)OH}_{(\beta)CO . CH : CH . C_4H_3O} ,$$

krystallisirt aus Alkohol in rothen, zu Rosetten gruppirten Nadeln. Bei schnellem Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet es sich in glitzernden, rothen Blättchen aus. Es schmilzt bei 121—122° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe auf.

$C_{17}H_{12}O_3$. Ber. C 77.27, H 4.54.
Gef. » 76.96, » 4.83.

Acetyl-2-Furalaceto-1-Naphtol,

$$C_{10}H_6 < {}^{(\alpha)O . COCH_3}_{(\beta)CO . CH : CH . C_4H_3O} .$$

Gelbliche Spiesse aus Alkohol. Schmp. 116—117°.

$C_{19}H_{14}O_4$. Ber. C 74.51, H 4.57.
Gef. » 74.55, » 4.79.

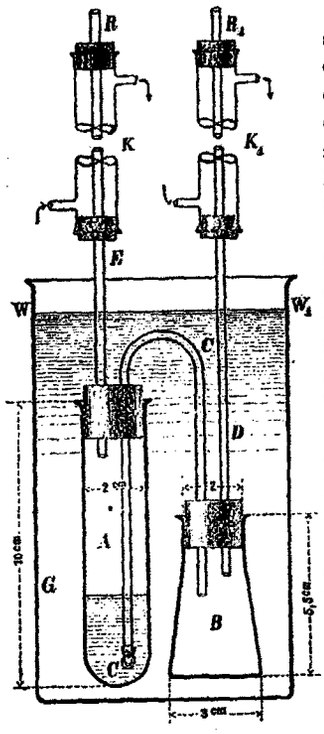
Bern, Universitätslaboratorium.

153. Br. Pawlewski: Ueber die Bestimmung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen.

(Eingegangen am 4. April.)

Die bis jetzt zur Bestimmung der Löslichkeit verschiedener Körper bei verschiedenen Temperaturen gebrauchten Apparate sind, obwohl sie genaue Resultate geben, was Construction anbelangt, ziemlich complicirt und verhältnissmässig theuer, deshalb auch in der Laboratoriumspraxis wenig gebraucht. Man kann geradezu sagen, dass es an einem billigen und einfachen Apparate, der zur Hand wäre, und der sich zu oftmaliger Löslichkeitsbestimmung eignen würde, gebricht. Vor 11 Jahren habe ich zwei Apparate beschrieben, welche dem oben erwähnten Mangel abhelfen sollten.

Im Folgenden gebe ich die Beschreibung eines noch einfacheren und billigen Apparates, der ebenso gute Resultate giebt, wie jeder andere zu diesem Zwecke gebrauchte Apparat. Die Grösse dieses Apparates sowie seine Anordnung ist aus nebenstehender Figur zu ersehen.



In das Probirröhrchen A, in welchem sich der zu untersuchende Körper und das Lösungsmittel befinden, reicht durch einen Kautschukstopfen das Röhrchen C, dessen Mündung mit drei- oder vier-fach zusammengelegter Gaze oder dünner Leinwand, die man mit einem Bindfaden befestigt, umwickelt ist. Das Probirröhrchens A steht vermittelst des Röhrchen C mit dem Wägegläschen B, das zur Aufnahme der bei einer gewissen Temperatur gesättigten Lösung bestimmt und beim Beginn des Versuches leer ist (vgl. Figur) in Verbindung.

Das Probirröhrchen A, sowie das Gläschen B sind verbunden mit den Röhren ER und DR_1, deren Enden mit Kautschukschläuchen versehen sind. Vermittelst dieser Schläuche kann durch den Apparat in einer oder der anderen Richtung Luft durchgesaugt werden. An den Röhrchen ER und DR_1 sind bei Anwendung flüchtiger Lösungsmittel kleine Kühler K und K_1 angesetzt. Durch Ansaugen der Luft bei R wird

[1]) Wszechświat, 7, 294.

ein Mischen der Lösung und ihre Sättigung bewirkt. Durch Einblasen von Luft durch *R* wird die gesättigte Lösung, die durch die Gase oder Leinwand filtrirt wird, in das Gläschen *B* hinübergedrückt. Nach der Ausführung eines Versuches wird das Becherglas *G* bei Seite gestellt, *B* abgekühlt, äusserlich getrocknet und gewogen; nach dem Abwägen wird die Lösung abgedampft.

Die Handhabung des oben beschriebenen Apparates ist leicht, die Arbeit wird rasch und genügend genau ausgeführt, was ich an vielen Körpern ausprobirt habe.

Für Kaliumchlorat, ClO_3K, dessen Löslichkeit uns nicht näher bekannt ist und für welches die Angaben von Gay-Lussac und Girardin[1]) nicht sicher und nicht vollständig sind, habe ich folgende Resultate erhalten:

t°	Eine gesättigte Lösung enthält x pCt ClO_3K	100 Th. Wasser lösen x Th. ClO_3K	1 Th. ClO_3K braucht zur Lsg. x Th. Wasser
0°	3.06	3.14	31.8
5	3.67	3.82	26.2
10	4.27	4.45	22.5
15	5.11	5.35	18.5
20	6.76	7.22	13.6
25	7.56	8.17	12.2
30	8.46	9.26	10.8
35	10.29	11.47	8.7
40	11.75	13.31	7.5
45	13.16	14.97	6.6
50	15.18	17.95	5.6
55	16.85	20.27	4.9
60	18.97	23.42	4.2
65	20.82	25.50	3.9
70	22.55	29.16	3.4
75	24.82	32.99	3.0
80	26.97	36.93	2.6
85	29.25	41.35	2.4
90	31.36	46.11	2.1
95	33.76	51.39	1.9
100	35.83	55.54	1.8

Lemberg, 31. März 1899.

Chem.-techn. Laborat. d. k. k. techn. Hochschule.

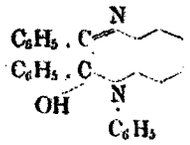
[1]) G. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, 1896, 3, 487.

154. F. Kehrmann und M. Woulfson: Ueber die Constitution der Azonium-Verbindung aus Benzil und o-Aminodiphenylamin.

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Allgemeines.

Der Eine von uns hat vor kurzer Zeit in einer Fussnote angekündigt, dass »im hiesigen Laboratorium Beobachtungen gemacht worden seien, welche für diese bisher als Azoniumkörper aufgefasste Base die folgende Constitutionsformel beweisen



und dass die Einzelheiten dieser Untersuchung später mitgetheilt werden sollten«.

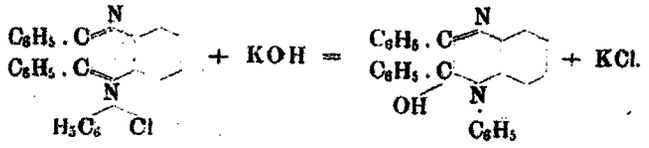
Wir erlauben uns heute, die betreffenden Resultate der Gesellschaft vorzulegen, möchten aber zuvor, im Interesse der Klärung des Sachverhalts, mit einigen Worten die Geschichte dieser Arbeit berühren.

In der ersten Mittheilung [1]) über die Azonium-Verbindung aus Benzil ist gesagt, dass sich die gelbe alkoholische Lösung der Base auf Zusatz von Salzsäure vorübergehend blutroth färbt, um gleich darauf die hellgelbe Farbe des Azoniumchlorids anzunehmen. Eine Erklärung für dieses Verhalten zu geben, ist damals nicht versucht worden. Nun hat Hr. A. Hantzsch in einer der chemischen Section der Naturforscher-Versammlung zu Düsseldorf gemachten Mittheilung darauf hingewiesen, dass nach seinen Untersuchungen die freien Azoniumbasen und speciell diejenigen aus Benzil nicht als wahre Azonium-Verbindungen anzusehen seien, da ihre Lösungen die Elektricität nicht leiteten. Diese Körper müssten vielmehr als durch Wanderung der Hydroxylgruppe vom Azonium-Stickstoff an ein Kohlenstoffatom des Kerns zu Stande gekommene Carbinole aufgefasst werden. Der Eine von uns hat damals in der Discussion erklärt, dass er diese Auffassung für die Azonium-Basen aus Benzil annehme, da dieselbe mit seinen eigenen, seitdem gemachten Beobachtungen über das Verhalten dieser Körper im bestem Einklang sei. Es erübrigte jedoch noch, festzustellen, an welches Kohlenstoff-

[1]) Diese Berichte 24, 1240.

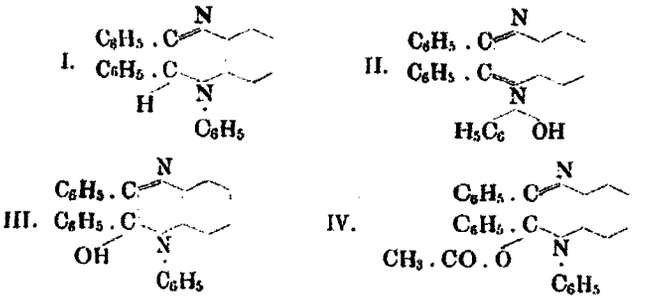
atom sich die Hydroxyl-Gruppe anlagert, eine Frage, worüber Leitfähigkeitsbestimmungen keinen Aufschluss erbringen können [1]).

Durch die nachstehend beschriebenen Versuche ist es gelungen, diese Lücke auszufüllen, und zu zeigen, dass die Umlagerung des Azoniumchlorids unter dem Einflusse von Alkalien durch folgende Gleichung auszudrücken ist.



Experimentelles.

Benzoïn vereinigt sich, wie früher [2]) mitgetheilt worden ist, mit *o*-Aminodiphenylamin zu einem gelb gefärbten, stark fluorescirenden Chinoxalin-Derivat der folgenden Formel I.



Dieser Körper besitzt in physikalischer Beziehung eine auffallende Aehnlichkeit mit der aus Alkohol krystallisirten Azonium-Base aus Benzil und demselben Diamin, welche in der früheren Constitutionsformel der letzteren (Formel II) nicht zum Ausdruck kommt. Beide Substanzen unterscheiden sich charakteristisch dadurch, dass das Benzoïn-Derivat mit Salzsäure in alkoholischer Lösung bleibend blutroth wird, während das Benzil-Derivat diese Farbe unter analogen Bedingungen nur vorübergehend zeigt. Dieses Verhalten brachte den Einen von uns nach Anhörung der Mittheilung des Hrn. Hantzsch auf den Gedanken, dass diese Erscheinung durch die Wanderung des

[1]) Ausschliesslich hierauf bezieht sich meine frühere Fussnote (diese Berichte 31, 2426), welche mithin Hrn. Hantzsch nur in Folge eines Missverständnisses zu seiner Prioritätsreclamation (diese Berichte 32, 597) Anlass gab.

F. Kehrmann.

[2]) Diese Berichte 24, 1874.

Hydroxyls verursacht sei, und dass alsdann der Benzilazonium-Base eine der des Benzoïn-Derivates analoge Structurformel zukommen müsse (Formel III), wonach dieselbe als ein tertiärer Alkohol erscheint. Die Rothfärbung durch alkoholische Salzsäure würde sich alsdann leicht durch vorübergehende Bildung eines Additionsproductes erklären, welches dem rothen Salzsäure-Additionsproduct des Benzoïn-Derivates analog wäre. Ferner sollte man mittels Essigsäureanhydrid zu einem Essigester der Formel IV gelangen, welcher nunmehr in sämmtlichen physikalischen Eigenschaften, insbesondere in der Bildung eines beständigen rothen Additionsproductes mit Salzsäure, mit dem Producte der Formel I aus Benzoïn übereinstimmen müsste. Wie die Versuche zeigten, entsteht in der That aus der Benzil-Base mit Essigsäureanhydrid mit Leichtigkeit ein prächtig krystallisirender Ester von den erwarteten Eigenschaften, welcher also mit Bestimmtheit die Formel IV besitzen muss.

5 g aus Benzil und o-Aminodiphenylaminchlorhydrat nach früheren Angaben dargestellte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Base wurden in einem Kolben mit etwas wasserfreiem Natriumacetat und mit soviel Essigsäureanhydrid, etwa 15—20 g versetzt, dass ein dünner Brei entstand. Hierauf wurde eben zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit viel Wasser vermischt, wodurch das Acetylderivat als gelbes, an den Kolbenwandungen haftendes Harz ausgeschieden wurde, und die wässrige Lösung durch Abgiessen entfernt. Der harzige Rückstand verwandelt sich durch Aufkochen mit etwas Alkohol in ein hellgelbes Krystallpulver, welches abgesaugt und zweimal aus Benzol umkrystallisirt wurde. Aus letzterer Lösung schieden sich langsam grosse, fast farblose Tafeln aus, welche Krystall-Benzol enthalten und beim Liegen an der Luft langsam zerfallen. Zur Analyse wurden diese Krystalle gepulvert und bei 120—130° getrocknet.

$C_{28}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 80.38, H 5.26, N 6.69.
Gef. » 80.53, » 5.38, » 6.65.

In siedendem Alkohol und Benzol löst sich die Substanz mit gelber Farbe und starker hellgrüner Fluorescenz. Aus alkoholischer Lösung erhält man bisweilen intensiv citronengelbe, stark grün fluorescirende Krystallkörner, bisweilen, besonders in der Hitze, fast farblose Krystalle [1]), während die Lösung der letzteren ebenfalls gelb und grün fluorescirend ist. Besonders die citronengelbe Modification gleicht äusserlich täuschend dem früher beschriebenen Chinoxalin-Derivat aus Benzoïn. Auf Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung erscheint eine blutrothe Nuance, welche Monate lang erhalten bleibt. Bei genügender Concentration bilden sich in der Flüssig-

[1]) Vielleicht hängt diese Erscheinung mit der Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatomes im Molekül zusammen.

keit rothe Krystalle des Chlorhydrats. Versetzt man die durch Salzsäure roth gefärbte, alkoholische Lösung mit viel Wasser, so tritt Entfärbung ein, das rothe Chlorhydrat dissociirt und der Ester fällt in Gestalt citronengelber Flocken vollständig aus. Genau das gleiche Verhalten zeigt das Condensationsproduct aus Benzoïn, sodass an der Constitutionsanalogie beider Körper nicht wohl zu zweifeln ist.

Durch Vorstehendes ist der Beweis geliefert, dass die von Hrn. Hantzsch gefolgerte Wanderung des Hydroxyls vom Azonium-Stickstoff an ein Kohlenstoffatom des Kernes durch die in der Einleitung gegebene Gleichung auszudrücken ist, während durch die Bestimmung der Leitfähigkeit die Thatsache der Umlagerung bewiesen wird. Die Resultate dieser kleinen Untersuchung bilden daher eine nothwendige Ergänzung des von dem genannten Forscher gezogenen Schlusses.

Nun ist dieser aber der Meinung, dass derartige Umlagerungen bei den weitaus meisten, freien Azonium-Basen sehr gewöhnlich seien. Dem gegenüber möchte ich doch darauf hinweisen, dass insbesondere bei den Rosindulinen und Safraninen ganz andere Dinge festgestellt sind und dass im Besonderen an der Existenz wirklicher Azoniumhydrate nicht wohl mehr gezweifelt werden kann. Wir erwarten daher mit Interesse die Mittheilung von Hrn. Osswald's diesbezüglichen Versuchen.

Genf, 21. März 1899. Universitäts-Laboratorium.

---

155. C. Schall: Zur Constitutionsfrage des Brasilins.

(Eingegangen am 6. April.)

Die Möglichkeit, dass das früher von mir mit Dralle erhaltene, fast farblose Oxydationsproduct des Brasilins[1]) ein Pheno-γ-Pyronderivat $(HO)C_6H_3<\begin{matrix}CO\,.\,C(OH)\\ O-\ddot{C}H\end{matrix}$ sei, wurde vor längerer Zeit, allerdings mit dem Bedenken ausgeführt, dass ein solches Derivat gefärbt zu erwarten sei[2]). — Da nun aber inzwischen Kostanecki und Osius das 3.4'-Dioxyflavon $(OH)C_6H_3<\begin{matrix}CO\,.\,CH\\ O-\ddot{C}\,.\,C_6H_4\,.\,OH\end{matrix}$ ebenfalls

[1]) Diese Berichte 25, 19. [2]) l. c. 27, 528.

fast farblos erhalten haben[1]), so fällt genannter Einwand hinweg, und das Brasilin kann als Pyronderivat aufgefasst werden (s. u.). Zugleich erscheint, namentlich nach neueren Arbeiten (Gilbody und Perkin jun.[2])) die Annahme eines Brenzkatechinrings im Brasilin fast sicher. Da letzterer 2 Phenolhydroxyle, das obengenannte Phenopyron, ein

156. E. Vongerichten: Ueber Hydromethylmorphimethin.

(Eingegangen am 6. April.)

An Methylmorphimethin lässt sich leicht Wasserstoff anlagern[1]. Durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung der Base erhält man Dihydromethylmorphimethin. Codeïn, der gleichen Behandlung unterworfen, bleibt unverändert. Die Beobachtung steht in Uebereinstimmung mit der von Knorr[2]) festgestellten Thatsache, dass sich an Methylmorphimethin unter gleichen Bedingungen zwei Bromatome mehr anlagern lassen, als an Codeïn. Die verschiedene Additionsfähigkeit von Brom an Codeïn und an das sich von diesem ableitende Methylmorphimethin war einer der Gründe, auf welche Knorr[2]) die Annahme stützte, dass die Bildung des letzteren unter Ringspaltung stattfinde. Dementsprechend darf man wohl vermuthen, dass auch die beiden additionellen Wasserstoffatome des Hydromethylmorphimethins an zwei Kohlenstoffatomen haften, deren doppelte Bindung durch Oeffnung eines Ringes entstanden ist.

Beachtenswerth für die Auffassung der Constitution des Morphins erscheint das Verhalten des Dihydromethylmorphimethins unter den Bedingungen, bei welchen beim Methylmorphimethin Abspaltung stickstofffreier Producte erfolgt: weder durch Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid, noch durch Erhitzen ihres Methylhydroxyds liess sich ein dem Morphol oder Morphenol entsprechendes Derivat gewinnen. Wohl erhält man bei 7—8-stündigem Erhitzen des Methylhydroxyds des Hydromethylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid auf 160—180° Abspaltung von Methylalkohol. Weitere Spaltung aber konnte nicht beobachtet werden. Das Hydromethylmorphimethin erhält man als Monacetylverbindung unverändert zurück.

Für die Widerstandsfähigkeit des Hydromethylmorphimethins gegen Essigsäureanhydrid unter den angegebenen Bedingungen giebt es eine einfache Erklärung. Bekanntlich existirt das Methylmorphimethin in zwei Modificationen[3]), bei welchen Knorr, der zuerst die verschiedenen chemischen und physikalischen, besonders die optischen Eigenschaften beider Basen eingehend studirt hat, optische, aber nicht antipodische, Isomerie vermuthet. Das zunächst aus Codeïn entstehende α-Methylmorphimethin geht leicht durch weiteres Kochen mit Alkalien in die β-Modification über. So erscheint denn auch die Annahme nicht ungerechtfertigt, dass bei Behandlung des α-Methylmorphimethins mit Natrium die β-Modification des Hydromethylmorphimethins entstanden ist. In der That bleibt auch das Jod-

[1]) Hr. Prof. W. Roser in Höchst a/M. hatte die Güte, mich auf diese zuerst von ihm beobachtete Thatsache aufmerksam zu machen.

[2]) Diese Berichte 22, 1117. [3]) Diese Berichte 27, 1, 1146.

methylat der Hydrobase bei langem Kochen mit Natronlauge unverändert, wie das Jodmethylat des β-Methylmorphimethins. Da nun ferner das β-Methylmorphimethin gegen Essigsäureanhydrid ebenfalls sehr widerstandsfähig ist, so hat es nichts Auffälliges, wenn sich diese Eigenschaft bei seinem Hydroderivat wiederfindet.

Dagegen giebt die analoge Erwägung für das Verhalten des Methylhydroxyds des Hydromethylmorphimethins keine Aufklärung. Hier war, wie beim Methylhydroxyd des β-Methylmorphimethins, Spaltung zu erwarten. Dieselbe tritt aber nicht ein. Sicher sind also die beiden Wasserstoffatome in nächster Beziehung zu jener Stelle getreten, an welcher in der nicht hydrogenisirten Base Spaltung stattfindet.

Hydromethylmorphimethin. Je 2 g α-Methylmorphimethin wurden in wenig Aethylalkohol gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbad mit ungefähr der doppelten Menge Natrium unter Zufügen der nöthigen Alkoholmenge behandelt. Die Reactionsmasse wurde in Wasser gegossen und mehrmals ausgeäthert. Der Aether hinterliess eine ölige Base, die nicht krystallisirt zu erhalten war. In concentrirter Schwefelsäure löste sie sich mit brauner Farbe, ohne jenen für Methylmorphimethin charakteristischen Uebergang in Blauroth und Blau nach längerem Stehen zu zeigen. Behandlung mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad gab ein öliges Acetylderivat, das ebenfalls nicht zur Krystallisation zu bringen war. Dagegen gab dieses mit Jodmethyl ein leicht zu reinigendes, charakteristisches Jodmethylat mit scharfem Schmelzpunkt. Aus Wasser, in welchem es beim Erwärmen leicht löslich ist, krystallisirt es in weissen, schwach blau fluorescirenden Nadeln, die bei 262—263° schmelzen.

0.1305 g Sbst.: 0.255 g CO_2, 0.0745 g H_2O.

0.2155 g Sbst.: 0.102 g JAg.

0.1095 g Sbst.: 0.051 g JAg.

$C_{22}H_{30}NO_4J$.	Ber.	C 52.91,	H 6.01,	J 25.45.
$C_{22}H_{32}NO_4J$.	»	» 52.69,	» 6.88,	» 25.35.
	Gef.	» 53.27,	» 6.34,	» 25.56, 25.17.

Die Analyse, die übrigens durch eine weiter unten mitgetheilte Analyse desselben, aber auf anderem Wege dargestellten Körpers ergänzt wird, stimmt am besten auf das Monacetylderivat eines Dihydromethylmorphimethinjodmethylats. Mit Natronlauge wird es leicht verseift und man erhält das aus Wasser in schwach gefärbten Nadeln krystallisirende Jodmethylat des Hydromethylmorphimethins. Schmp. 265°. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0.141 g Sbst.: 0.0715 g JAg.

$C_{20}H_{28}NO_4J$. Ber. J 27.67. Gef. J 27.38.

Die bei Behandlung der methylalkoholischen Lösung des rohen Hydromethylmorphimethins mit Jodmethyl entstehende Krystallmasse wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser in drei Fractionen zerlegt.

Die erste Fraction, weitaus die grösste, schmolz bei 265°, die beiden anderen bei 235° resp. 245°. Durch langes Kochen mit Natronlauge wurden sie nicht verändert. Die zwei letzten Fractionen waren offenbar durch etwas nicht hydrogenisirte Base verunreinigt, denn alle drei Fractionen gaben bei der Acetylirung ein und dasselbe, oben beschriebene, bei 263° schmelzende Jodmethylat.

Beim Erhitzen der Hydrobase mit Essigsäureanhydrid im Rohr 10—12 Stunden auf 170° wird dieselbe nur spurenweise zersetzt. Nach dem Verjagen des Anhydridüberschusses und Digeriren des Rückstandes mit Wasser wurde von einer Spur unlöslicher harziger Materie abfiltrirt und mit Ammoniak gefällt. Die ölige Fällung wurde aufgenommen mit Aether; die ätherische Lösung, mit Jodmethyl versetzt, gab Abscheidung von Krystallen. Dieselben, mit wenig Thierkohle gereinigt, gaben ein bei 263° schmelzendes Jodmethylat, ebenfalls identisch mit dem oben beschriebenen.

0.2465 g Sbst.: 0.1175 g J Ag.

$C_{22}H_{30}NO_4J$. Ber. J 25.45. Gef. J 25.75.

Wird die Lösung der aus dem Jodmethylat der nicht acetylirten Hydrobase durch Digestion mit Silberoxyd gewonnenen Ammoniumbase zur Trockne verdampft und der Rückstand auf dem Wasserbad weiter erhitzt, so tritt nur schwacher Geruch nach Trimethylamin auf, und selbst nach stundenlangem Erhitzen löste sich die hellbraune, amorphe Masse ziemlich klar in Wasser auf. Der Aetherauszug hinterliess sehr wenig harzigen Rückstand, aus dem kein krystallisirender Körper zu isoliren war. Die ausgeätherte Lösung aber gab auf Zusatz von Jodkalium mindestens 70 pCt. des ursprünglichen Jodmethylats unverändert zurück. Eine der Morphenolspaltung entsprechende Reaction war also nicht eingetreten.

Wird aber das trockne freie Methylhydroxyd des Hydromethylmorphimethins im Rohr mit Essigsäureanhydrid 7 Stunden auf 170—175° erhitzt, so erhält man neben Spuren von Harz eine tertiäre Base. Dieselbe fällt auf Zusatz von Ammoniak zur essigsauren Lösung als gelbes Oel aus. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung schied sich nach Zusatz von Jodmethyl das Jodmethylat des Acetylhydromethylmorphimethins ab. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0.137 g Sbst.: 0.266 g CO_2, 0.070 g H_2O.
0.1305 g Sbst.: 0.0615 g J Ag.

$C_{22}H_{30}NO_4J$. Ber. C 52.91, H 6.01, J 25.45.
Gef. » 52.95, » 5.68, » 25.30.

Aus dem Acetat der Ammoniumbase hat sich also einfach Methylacetat abgespalten.

Wird Codeïn in derselben Weise wie Methylmorphimethin mit Natrium behandelt, so tritt keine Reduction des Codeïns ein. Die ganze Menge der Base wurde unverändert zurückgewonnen.

Weitere Reductionsversuche mit Methylmorphimethin sind im Gange.

157. M. Weiler: Einiges über die Etard'sche Reaction.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 9. März.)

Anlässlich der nachstehenden Untersuchung über den Verlauf der Fittig'schen Synthese erwies es sich als wünschenswerth, die Einwirkung von 2 Molekülen Chromylchlorid auf 1 Molekül der Kohlenwasserstoffe der Diphenyl-, Diphenylmethan- und Dibenzyl-Reihe, worüber noch keine Angaben vorliegen, kennen zu lernen. Nach dieser Richtung hin wurden untersucht: *pp*-Ditolyl, Diphenylmethan, *p*-Tolylphenylmethan, und Dibenzyl. Es lassen sich in jedem Fall leicht zwei Hauptreactionsproducte trennen, die einerseits in der Schwefelkohlenstofflösung, in welcher die Umsetzung vorgenommen wurde, enthalten sind, andererseits sich durch Zersetzung, des Chromatniederschlages mit Wasser bilden. Die ersteren bestehen meistens aus in der Seitenkette chlorirtem Kohlenwasserstoff, die letzteren aus Aldehyden resp. Ketonen. Dass jene nach Ansicht Etards[1]) dem als Verunreinigung im Chromylchlorid gelösten molekularen Chlor allein ihre Entstehung verdanken, scheint mir deshalb nicht zutreffend zu sein, weil auch bei Verwendung von frisch über Quecksilber destillirtem Chromylchlorid sich die chlorirten Kohlenwasserstoffe bilden. Das Chromylchlorid besitzt also ausser der oxydirenden zugleich chlorirende Wirkung, die häufig sogar in den Vordergrund tritt[2]).

p-p-Ditolyl reagirt sehr energisch mit Chromylchlorid. Die Schwefelkohlenstofflösung enthält ein Gemenge von viel

$$p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . C_6H_4 . C{<}^{H_2}_{Cl}\text{-}p$$

neben wenig eines Dichlorides, wahrscheinlich

$$p\text{-}{}^{H_2}_{Cl}{>}C . C_6H_4 . C_6H_4 . C{<}^{H_2}_{Cl}\text{-}p$$

(aus 11.5 g Kohlenwasserstoff 3.6 g der Chloride).

[1]) Ann. de phys. et de chimie [5] 22, 218.

[2]) Vgl. E. Bamberger und M. Weiler, Journ. f. pract. Chem. 58 (1898). 339.

Der in diesem Falle schwarze Chromatniederschlag ergab nur 0.7 g *p*-Tolyl-*p*-Benzaldehyd (entsprechend 5.6 pCt. der Theorie) neben grossen Mengen eines braunen Harzes, aus dem kein einheitlicher Körper isolirt werden konnte. Diese bedeutende Verharzung trat auch bei starker Verdünnung und Kühlung der Reagentien ein.

Ganz anders verhalten sich Diphenylmethan und *p*-Tolylphenylmethan gegen Chromylchlorid. Das erstere liefert in fast quantitativer Ausbeute Benzophenon, während andere Producte nicht aufgefunden wurden. Das letztere giebt neben geringen Mengen eines öligen Aldehydes, vermuthlich des *p*-Benzylbenzaldehydes, sowie in der Seitenkette chlorirter Producte und etwas Harz, 62 pCt. der Theorie *p*-Tolylphenylketon. In dieser Reihe verläuft die Reaction also im Wesentlichen regelmässig.

Ganz unerwartet dagegen war das Ergebniss beim Dibenzyl. Bei Anwendung von 24.3 g desselben wurden aus der Schwefelkohlenstofflösung 0.65 g *α*-Stilbendichlorid und 7 g nicht ganz reines Stilbenhydrochlorid erhalten.

Der Chromatniederschlag lieferte 3.4 g Benzaldehyd und 13.4 g Ketone, aus denen, abgesehen von etwa 1 g Harz, zum Theil, als solche zum Theil als Phenylhydrazone isolirt wurden: 0.55 g Desoxybenzoïn, 1.7 g Benzoïn, 2.1 g Benzil und 0.5 g Benzophenon. Die isolirten Ketone machen also nur etwas mehr als $^1/_3$ der gesammten Ketonmenge aus. Der Restbetrag dürfte, sofern nicht noch etwa andere Ketone vorhanden waren, hauptsächlich aus dem leichtlöslichen Desoxybenzoïn und Benzophenon bestanden haben. Ebenso wie beim *p*-*p*-Ditolyl treten also auch hier wieder beträchtliche Mengen des in einer oder beiden Seitenketten chlorirten Kohlenwasserstoffes auf. Ausser dem nach Etard's Angaben (loc. cit.) — dass nämlich Chromylchlorid nur immer eine Carbonylgruppe erzeuge — allein zu erwartenden Desoxybenzoïn werden sonderbarer Weise noch vier weitere Carbonylverbindungen gebildet. Wenn mit dieser Regel auch nicht übereinstimmend, so befremdet das Vorhandensein des Benzils doch nicht. Auffallend ist dagegen die hier wohl zum ersten Mal constatirte Oxydation einer Methylengruppe zur Hydrolgruppe mittels CrO_2Cl_2 bei der Bildung des Benzoïns. Die Entstehung des Benzaldehydes muss ebenfalls der Wirkung des Chromylchlorides zugeschrieben werden. Die Annahme, dass die beim Eintragen des Chromatniederschlages in Wasser erzeugte Chromsäure das leicht oxydable Benzoïn zu Benzaldehyd und Benzoësäure oxydirt habe, ist deshalb hinfällig, weil das zur Zersetzung bestimmte Wasser immer einen Ueberschuss von Schwefligsäure enthielt, welche die gebildete Chromsäure sofort unschädlich machte. Ausserdem konnten aus den Reactionsproducten mit Natronlauge auch nur sehr geringe Mengen einer schmierigen Substanz ausgezogen werden, die jedenfalls nicht die entsprechende

Menge Benzoësäure enthielt. Uebrigens wurde auch bei zwei Versuchen ungefähr dieselbe Menge Benzaldehyd erhalten, sodass derselbe als reguläres Reactionsproduct angesehen werden muss. Eine ähnliche oxydative Spaltung wurde auch schon von Miller und Rohde[1]) beobachtet. Bezüglich der Bildung des Benzophenons kann man vielleicht annehmen, dass analog den verschiedenen Umlagerungen von Derivaten der Dibenzylreihe in solche der *as* Diphenyläthanreihe auch das Chromylchlorid gewirkt hat. Durch darauf folgende Abspaltung des endständigen Kohlenstoff-Atoms konnte sich dann Benzophenon gebildet haben.

Experimentelles.

1. *p-p*-Ditolyl und Chromylchlorid.

11.5 g *p-p*-Ditolyl in 150 ccm reinem Schwefelkohlenstoff wurden innerhalb einer Stunde portionenweise mit 21 g Chromylchlorid in 200 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt.

A) Die am andern Morgen abgesaugte Schwefelkohlenstoff-Lösung hinterliess 3.6 g einer gelblichen Krystallmasse, welche durch wiederholtes Auskochen mit wenig Petroläther und Krystallisation des nicht Gelösten aus hochsiedendem Ligroïn und aus absolutem Alkohol grosse schmale Blättchen vom Schmelzpunkt 136—138° ergab.

$C_{14}H_{12}Cl_2$. Ber. Cl 28.23.
Gef. (nach Carius) » 26.62.

Der Mindergehalt von 1.6 pCt. Cl rührt wohl von einer nicht zu entfernenden geringen Beimengung des einfach chlorirten Ditolyls her. Der Körper reizt die Augen nur wenig. Da durch 40-stündiges Erhitzen mit Barytwasser auf 180° nur ein chlorfreies, mit Bisulfit nicht reagirendes Product erhalten wurde, so ist das Dichlorid wahrscheinlich das *p-p*-Dibenzylchlorid

$$p\text{-}\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ Cl \end{matrix} . C_6H_4 . C_6H_4 . \begin{matrix} C : H_2 \\ | \\ Cl \end{matrix} \text{-}p.$$

Auf einen schärferen Beweis musste wegen Materialmangels verzichtet werden.

Die Petrolätherauszüge des ursprünglichen Chloridgemisches ergaben einen bei 98—111° schmelzenden, durch Krystallisation nicht zu reinigenden Rückstand. Durch längere Dampfdestillation gingen weisse Krystalle über, welche aus Alkohol und aus Petroläther, worin sie sich leicht lösten, krystallisirt, weisse Blättchen lieferten, die bei 105° zu sintern begannen und bei 109° völlig geschmolzen waren.

$C_{14}H_{13}Cl$. Ber. Cl 16.36. Gef. (nach Carius) Cl 15.74.

Der Mindergehalt an Chlor ist wohl auf eine geringe, nicht trennbare Beimengung des Verseifungsproductes zurückzuführen, zumal der

[1]) Diese Berichte 23, 1070; 24, 1356.

Schmelzpunkt nicht ganz scharf war und bei der Dampfdestillation die Abspaltung von Salzsäure nachgewiesen wurde.

Da das Chlorid schon durch heisses alkoholisches Silbernitrat viel Chlorsilber und mit alkalischem Permanganat *p-p*-Diphenyldicarbonsäure bildete, so ist dasselbe *p*-Tolyl-*p*-Benzylchlorid

$$p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . C_6H_4 . C{<}^{H_2}_{Cl}\text{-}p.$$

B) Der in diesem Falle schwarze, erst nach vollständiger Entfernung des Schwefelkohlenstoffes braune Chromatniederschlag lieferte nach entsprechender Behandlung neben 9 g braunem Harz 0.7 g durch die Bisulfitverbindung isolirten *p*-Tolyl-*p*-Benzaldehyd, der, mit Dampf destillirt und aus absolutem Petroläther krystallisirt, grosse, weisse, constant bei 105 — 106° schmelzende Blätter bildete. (Wegen der beim Erhitzen an der Luft eintretenden Oxydation wurden die Schmelzröhrchen mit Kohlensäure gefüllt und zugeschmolzen).

$C_{14}H_{12}O$. Ber C 85.71, H 6.12.
Gef. » 85 58, » 6.69.

Der *p*-Tolyl-*p*-Benzaldehyd ist in Benzol, Aether, warmem Alkohol ziemlich leicht, in Petroläther und kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, in Wasser fast unlöslich. Er reagirt leicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Erst durch längeres Schütteln der ätherischen Lösung mit Bisulfit scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, welcher schon durch Kochen mit Wasser wieder den Aldehyd abspaltet. Dieser liefert nach bekannter Vorschrift einen grünen Malachitgrünfarbstoff.

2. Diphenylmethan und Chromylchlorid.

Zu einer Lösung von 2 g Diphenylmethan in 15 ccm Schwefelkohlenstoff wurden portionenweise 3.7 g Chromylchlorid in 20 ccm Schwefelkohlenstoff innerhalb einer halben Stunde zugesetzt.

Die Schwefelkohlenstoff-Lösung hinterliess 0.3 g Benzophenon; der Chromatniederschlag ergab 1.6 g desselben Productes.

3. *p*-Tolylphenylmethan und Chromylchlorid.

13.5 g reines *p*-Tolylphenylmethan (in fast quantitativer Ausbeute aus dem Keton durch 7-stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff (Sdp. 125—127°) und rothem Phosphor auf 180° erhalten) in 150 ccm Schwefelkohlenstoff wurden mit 25 g Chromylchlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff innerhalb 3 Stunden versetzt.

a) Die Schwefelkohlenstoff-Lösung hinterliess 2.5 g Oel, welches beim Abkühlen 1 g *p*-Tolylphenylketon auskrystallisiren liess.

$C_{14}H_{12}O$. Ber. C 85.71, H 6.12.
Gef. » 85.79, » 6.82.

Der ölige Rest, welcher bei 18 mm fast vollkommen von 180 — 195° (corr.) überging, lieferte beim Erwärmen mit Silberacetat

in Eisessig 0.17 g Chlorsilber, welche 0.25 g eines aliphatischen Monochlortolylphenylmethans entsprechen würden. Aus dem Eisessig-Filtrat konnten nach dem Verseifen des vermuthlich aus dem Chlorid gebildeten Essigesters noch 0.4 g *p*-Tolylphenylketon erhalten werden.

b) Dem mit Wasser zersetzten Chromatniederschlag wurden mit Bisulfit 0.15 g eines mit Dampf als schwach gelbliches Oel übergehenden Aldehydes entzogen, welcher auch in Eis-Kochsalz nicht erstarrte. Derselbe besitzt schwachen Aldehydgeruch, der jedoch von dem des Benzaldehyds verschieden ist. In heissem Wasser ist er schwer löslich. Die schwer lösliche Bisulfitverbindung sowie die schöne Malachitgrünreaction (mit Dimethylanilin) charakterisiren den Körper als aromatischen Aldehyd. Vermuthlich lag der *p*-Benzylbenzaldehyd vor.

Die vom Aldehyd befreiten Producte lieferten durch Krystallisation und Dampfdestillation der Mutterlaugenproducte ausser 1 g braunem, nicht flüchtigem Pech 7.6 g reines *p*-Tolylphenylketon.

4. Dibenzyl und Chromylchlorid.

In eine Lösung von 24.3 g Dibenzyl in 175 ccm Schwefelkohlenstoff wurden etwas mehr, als die theoretische Menge Chromylchlorid in 225 ccm Schwefelkohlenstoff unter mässiger Kühlung innerhalb 4 Stunden eingetragen. Die Reaction verlief nicht so energisch wie in den andern Fällen.

a) Die am andern Morgen abgesaugte Schwefelkohlenstoff-Lösung hinterliess ein Oel, aus dem sich nach Zusatz von Petroläther beim Abkühlen 0.65 g α-Stilbendichlorid (Schmp. 192—193°) abschied.

Die Mutterlaugen hinterliessen 8.3 g nicht erstarrendes, gelbliches Oel, welches bei 13 mm Druck folgende Fractionen ergab:

80—178° (corr.) = 2 g; 178—187° (corr.) = 3.3 g;
187—198° (corr.) = 2 g; Rückstand 1 g.

Die zweite Fraction, welche nach Carius 16.03 pCt. Chlor statt der für $C_{14}H_{13}Cl$ berechneten 16.40 pCt. Chlor ergab, entwickelte beim Erhitzen unter Atmosphärendruck schon von 190° ab Ströme von Salzsäure. Von 310—315° (corr.) ging unter fortwährender Salzsäureentwickelung fast die gesammte Menge über, die in der Vorlage vollkommen zu Krystallen erstarrte. Diese gaben 1.6 g reines Stilben, identificirt durch das α-Dibromid und α-Dichlorid.

$C_{14}H_{12}$. Ber. C 93.33, H 6.67.
Gef. » 93.15, » 6.81.

Die zweite Vacuumfraction bestand also zur Hauptsache aus dem Stilbenhydrochlorid, $C_6H_5.CHCl.CH_2.C_6H_5$. Es waren indessen schon geringe Mengen Stilben beigemengt, von dem sich nach mehrwöchent-

lichem Stehen des Oeles einige Kryställchen ausgeschieden hatten. Hiermit im Einklang steht die auch bei der Destillation im Vacuum nachgewiesene Abspaltung geringer Mengen Salzsäure.

Da auch die andern Fractionen noch beträchtliche Mengen desselben Chlorides enthielten, so bestand wohl das Rohöl (8.3 g) hauptsächlich aus Stilbenhydrochlorid.

Benzildiphenylosazon wurde das Oel noch einmal mit 4 g Phenylhydrazin in Eisessiglösung 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch 0.8 g des Osazons (entsprechend 0.5 g Benzoïn) abgeschieden werden konnten. Die flüssigen Hydrazone wurden nun nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) mit Dampf behandelt. Der harzige Dampfrückstand wurde verworfen; das aus dem Dampfdestillat abfiltrirte Oel (1.5 g) schied nach längerem Abkühlen 0.25 g Desoxybenzoïn, charakterisirt durch Ueberführung in Desaurin, ab.

Die öligen Mutterlaugen lieferten nach Behandlung mit Phenylhydrazin in Eisessig 0.75 g Benzophenonphenylhydrazon, welches durch Identificirung mit einem Vergleichspräparat und durch Ueberführung in Benzophenon — Kochen mit 75-proc. Schwefelsäure unter Einleiten von Dampf — charakterisirt wurde.

---

158. M. Weiler: Zur Aufklärung der Fittig'schen Synthese. 3. Mittheilung. *p*-Bromtoluol und Natrium.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 9. März.)

Vor einiger Zeit[1]) machte ich wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Natrium auf *p*-Bromtoluol ausser dem *p*-*p*-Ditolyl auch das isomere *p*-Tolylphenylmethan entstehe. Die seiner Zeit nur vorläufig gegebene Mittheilung konnte wegen äusserer Umstände erst jetzt weiter ausgeführt werden.

Die Synthese verläuft in Aether oder Petroläther bei mässiger Ausbeute trotz starker Kühlung ziemlich stürmisch. Der grösste Theil des Bromides wurde deshalb in Toluollösung mit Natrium behandelt, wobei die Reaction weniger heftig und die Ausbeute besser war (bis zu 23.9 pCt. der Theorie an rohem Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 270 — 310°). Das früher benutzte Benzol, bei dem ähnliche Verhältnisse vorlagen, wurde vermieden, weil es möglicherweise an der Reaction theilnehmen konnte.

1621 g reines *p*-Bromtoluol lieferten 146.5 g rohen Kohlenwasserstoff (Siedepunkt 270 — 310° uncorr.), welcher durch Absaugen in der Kälte, öfteres Fractioniren des flüssigen Antheils und wiederholtes Absaugen in der Kälte in 49 g festes *p*-*p*-Ditolyl und 70 g öliges Product vom Siedepunkt 283 — 288° (corr.) zerlegt wurde. Ausserdem hatten sich grössere Mengen von Toluol und Kohlenwasserstoffen mit mehr als 2 Tolylresten gebildet.

Das ölige Gemisch, aus dem einen reinen Kohlenwasserstoff abzuscheiden vergeblich versucht wurde, konnte durch Behandlung mit

---

[1]) Diese Berichte 29, 111.

Chromylchlorid einerseits und mit Bichromat und Schwefelsäure andererseits aufgeklärt werden. Durch die letzte Methode wurden nach entsprechender weiterer Oxydation mit alkalischem Permanganat erhalten: *p*-Tolylphenylketon, Benzoësäure, Terephtalsäure und Isophtalsäure, *p*-*p*-Diphenyldicarbonsäure und die noch nicht bekannte *p*-*m*'-Diphenyldicarbonsäure. Hierdurch ist die Anwesenheit von *p*-*p*- und *p*-*m*-Ditolyl sowie von *p*-Tolylphenylmethan im öligen Kohlenwasserstoffgemisch bewiesen. Die Anwesenheit von Dibenzyl, auf welches in Folge der in der Mesitylenreihe erhaltenen Resultate Rücksich genommen werden musste, war wegen der beträchtlichen Menge von Benzoësäure wahrscheinlich, doch nicht sicher, weil auch die Isomeren diese Säure in geringer Menge liefern. Die Entscheidung wurde durch Behandlung mit Chromylchlorid erbracht, dessen Einwirkung auf die in Betracht kommenden Typen zu diesem Zwecke untersucht wurde. Dasselbe reagirt mit Dibenzyl nicht nur wesentlich anders, sondern auch wesentlich langsamer, als mit den Isomeren, welche zuerst in Reaction treten. Da zur völligen Umsetzung der Kohlenwasserstoffe anscheinend etwas mehr, als die angewandten 2 Mol.-Gew. Chromylchlorid nöthig sind, so blieb ein Theil des Dibenzyls unverändert und konnte in Substanz in reinem Zustand isolirt werden.

Der Rest wurde als Benzaldehyd nachgewiesen, welcher, wie aus der vorstehenden Abhandlung ersichtlich, für das Dibenzyl charakteristisch ist.

Die isomeren Kohlenwasserstoffe entstehen bei der Synthese etwa in folgenden Verhältnissen:

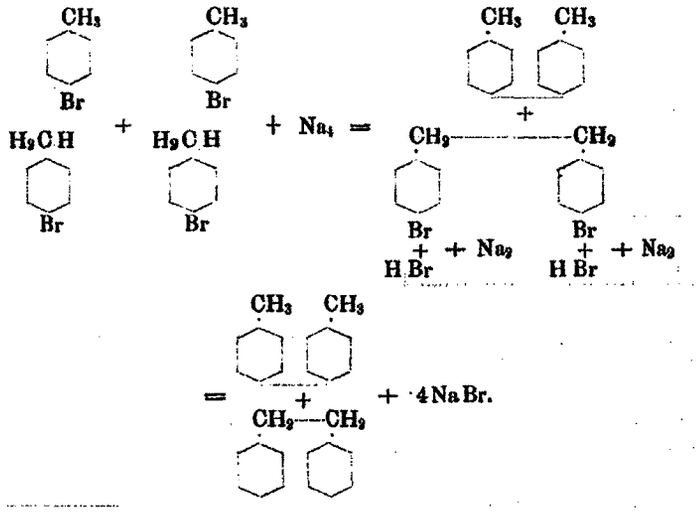
p-*p*-Ditolyl etwa 43 pCt.; Dibenzyl etwa 2.5 pCt.; *m*-*p*-Ditolyl wenigstens 6.4 pCt.; *p*-Tolylphenylmethan wenigstens 1 pCt.; (wahrscheinlich jedoch bedeutend mehr).

Das *p*-Bromtoluol hat also wie ein Gemisch von *p*-Bromtoluol (zum weitaus grössten Theil), *m*-Bromtoluol und Benzylbromid reagirt. Bei dieser Annahme müsste man auch die Entstehung von *m*-Tolylphenylmethan und *m*-*m*-Ditolyl erwarten, jedoch beide nur in geringerer Menge, da ja die als Benzylbromid und als *m*-Bromtoluol reagirenden Moleküle immer einen grossen Ueberschuss von solchen Molekeln vorfinden mussten, die als *p*-Bromtoluol reagirten. Für die Anwesenheit von *m*-Tolylphenylmethan sprechen auch gewisse Anzeichen, indessen gelang der Nachweis, welcher später noch versucht werden soll, vorläufig noch nicht. Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure nämlich entsteht neben dem festen *p*-Tolylphenylketon noch ein flüssiges, nicht trennbares Ketongemisch. Da Dibenzyl nach Angabe von Lepper[1]) unter diesen Bedingungen keine Ketone liefert, so ist das obige Gemisch vermuthlich ein Gemenge von *p*- und *m*-Tolylphenyl-

[1]) Diese Berichte 9, 14.

keton. Das *m-m*-Ditolyl endlich bildet sich nach den experimentellen Ergebnissen entweder überhaupt nicht oder, was wohl wahrscheinlicher, in sehr geringer, nicht nachweisbarer Menge. Dass diese überraschenden Thatsachen nicht etwa vereinzelte, sondern allgemeine Geltung bei der Fittig'schen Synthese besitzen, hoffe ich in Kurzem näher zeigen zu können. So hat sich der aus Brommesitylen $\left(C_6H_2{<}^{Br}_{(CH_3)_3}\right)$ und Natrium als Hauptproduct entstehende, noch nicht aufgeklärte Kohlenwasserstoff vom Schmp. 78—79°[1]) nicht als das zu erwartende Dimesityl, sondern als das isomere *s*-Tetramethyldibenzyl erwiesen, welches in viel besserer Ausbeute auch aus Mesitylbromid $\left(C_6H_2{<}^{(CH_3)_2}_{CH_2Br}\right)$ und Natrium sich bildet.

Zur Erklärung dieser Ergebnisse kann die früher[2]) von mir gegebene Interpretation herangezogen werden, dass nämlich aus zwei Molekülen Bromid (vielleicht unter dem Einfluss des Natriums) ein Molekül Bromwasserstoff — oder aus je 4 Molekülen Bromid 2 Moleküle Bromwasserstoff — abgespalten werden, indem aus dem einen Molekül das Bromatom und aus dem anderen ein zu dessen Bromatom in *o*- oder *p*-Stellung stehendes Wasserstoffatom austritt. (Für den von vornherein unwahrscheinlichen Austritt eines *m*-ständigen Wasserstoffatomes, wodurch Verbindungen der *o*-Reihe entstehen würden, ergab auch die experimentelle Prüfung keinen Anhalt.) Die Radicale würden sich hierauf mit ihren freien Valenzen vereinigen, und das gebildete Bromid würde durch $Na_2 + HBr$ in den entsprechenden Kohlenwasserstoff übergeführt werden, z. B.:



[1]) Jannasch und Weiler 27, 2523. [2]) Diese Berichte 29, 112.

Aehnlich würden die Vorgänge bei der Bildung der Isomeren sein. Mit dieser Annahme würde sich auch die Bildung des *s*-Tetramethyldibenzyls aus Brommesitylen erklären lassen. Ferner ist ersichtlich, dass die intermediär angenommenen Bromide auch mit *p*-Bromtoluol oder mit einander in derselben Weise reagiren können, wie anfänglich das Bromtoluol. Hierdurch gelangte man zu Kohlenwasserstoffen mit drei und mehr Benzolkernen. Der überschüssige Bromwasserstoff würde dann im Verein mit Natrium andere Moleküle Bromtoluol zu Toluol reduciren. Auch dies wurde experimentell bestätigt. Schon vor einiger Zeit[1]) isolirte ich aus den Reactionsproducten von Brombenzol und Natrium ausser dem Diphenyl noch sechs krystallisirte und vielleicht noch mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe mit drei und vier Benzolkernen, deren Constitution ich demnächst aufzuklären suche.

Eine andere ähnliche Erklärung für die Fittig'sche Synthese gab kürzlich Nef[2]). Es soll sich nach derselben nicht aus je zwei, sondern aus je einem Molekül der Bromide ein Molekül HBr abspalten unter Bildung von Phenylen (resp. dessen Homologen). Dieses würde einerseits durch den aus HBr + Na entstehenden freien Wasserstoff zu dem Kohlenwasserstoff der Benzolreihe reducirt, andererseits könnten sich zwei oder mehrere Phenylenreste mit je einer oder beiden freien Valenzen vereinigen unter nachfolgender Sättigung der nun noch freien Affinitäten mit Wasserstoff. Dieser Anschauung, welche zu denselben Ergebnissen wie die meinige führt, möchte ich ihrer einfacheren Formulirung wegen vorläufig den Vorzug geben.

Da beide Auffassungen eine gewisse äussere Aehnlichkeit dieses Vorganges mit den Umsetzungen der Elektrolyten bedingen, so wurden die Lösungen vor und während der Synthese mittels Wechselstrom und Telephon auf Leitfähigkeit untersucht, indessen mit negativem Erfolg.

Experimentelles.

Einwirkung von Chromylchlorid auf das flüssige Kohlenwasserstoffgemisch.

40.5 g des letzteren in 400 ccm Schwefelkohlenstoff wurden unter Eiskühlung mit 75 g frisch über Quecksilber destillirtem Chromylchlorid in 350 ccm Schwefelkohlenstoff portionenweise versetzt.

A) Das fast farblose Schwefelkohlenstofffiltrat hinterliess 12 g gelbes Oel, welches bei 17 mm destillirt unter Salzsäureentwickelung folgende Fractionen ergab:

155—210° (corr.) = 4 g farbloses Oel.

210—300° (corr.) = 4 g schwach gelbliches, zum Theil krystallinisch erstarrendes Oel. Rückstand 1 g.

[1]) Diese Berichte 29, 115. [2]) Ann. d. Chem. 298, 272.

Die zur möglichst vollständigen Salzsäureabspaltung noch zweimal unter gewöhnlichem Druck destillirte erste Fraction lieferte 2.4 g farbloses, bei 274—282° siedendes Oel, aus dem durch Abkühlen 0.9 g reines Dibenzyl erhalten wurde.

Ber. C 92.31, H 7.69. Gef. C 92.51, H 8.00.

Andere einheitliche Producte konnten nicht gewonnen werden.

B) Der fast schwarze Chromatniederschlag lieferte ausser 34 g mit Dampf nicht flüchtigem, braunem Harz etwas mit Bisulfit isolirbaren Aldehyd, welcher nach Behandlung mit Phenylhydrazin neben geringen Mengen leichter löslicher Hydrazone 0.2 g Benzaldehydphenylhydrazon ergab. Ausserdem wurden noch 2 g mit Dampf flüchtiger öliger Ketone erhalten, aus welchen durch Krystallisation ihrer Acetyloxime aus Alkohol wenig α-Acetyl-*p*-Tolylphenylketoxim isolirt werden konnte. Andere Producte konnten nicht abgeschieden werden.

Oxydation des flüssigen Kohlenwasserstoffgemisches mit Bichromat und Schwefelsäure.

42 g des ersteren wurden mit 32 g Kaliumbichromat, 250 ccm Wasser und 37 ccm concentrirter Schwefelsäure 50 Std. am Rückflusskühler gekocht. Die Reactionsproducte wurden durch Natronlauge in saure und neutrale getrennt, und aus den letzteren wurde durch Behandeln mit 1 g Phenylhydrazin und nachfolgende Dampfdestillation [1]) der nicht angegriffene Kohlenwasserstoff übergetrieben, welcher nach weiterer fünfmaliger Oxydation bis auf etwa 0.5 g oxydirt war. Die vereinigten Dampfrückstände, nicht krystallisirbare braune Harze, lieferten durch Dampfdestillation bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure 4 g ölige Ketone.

Verarbeitung der Ketone.

Durch starkes Abkühlen der concentrirten alkoholischen Lösung der Ketone schied sich nur wenig *p*-Tolylphenylketon ab. Durch Krystallisation der Acetyloxime aus Alkohol wurden 0.7 g bei 108—121° schmelzende Prismen erhalten, die 0.6 g reines *p*-Tolylphenylketon gaben. Aus den verseiften öligen Acetyloximen wurden noch 0.15 g *p*-Tolylphenylketoxim isolirt. Die nicht erstarrenden Oxime lieferten 3.2 g ebenfalls öliger Ketone, welche mit Bichromat und Schwefelsäure ein wegen der geringen Menge nicht trennbares Gemisch von Carbonsäuren bildeten.

Verarbeitung der Carbonsäuren.

Die vereinigten, bei der Oxydation des flüssigen Kohlenwasserstoffes erhaltenen Carbonsäuren wurden erschöpfend mit Dampf behandelt.

---

[1]) Vgl. Nef, Ann. d. Chem. 298, 236.

A) Aus dem Dampfdestillat (etwa 15 l) wurden 10 g durch Krystallisation nicht trennbare Carbonsäuren erhalten. Da Benzoësäure durch alkalisches Permanganat auch in der Wärme nur schwer oxydirt wird, die Tolylsäuren hierdurch aber leicht in die entsprechenden Phtalsäuren übergeführt werden, wurde das Gemisch mit Permanganat — von dem fast 13 g gebraucht wurden — bis zur bleibenden Violetfärbung in alkalischer Lösung auf dem Wasserbad erwärmt (26 Std.). Die wieder abgeschiedenen Säuren gaben durch Dampfdestillation 3.4 g sogleich reine Benzoësäure. Der Destillationsrückstand wurde heiss filtrirt.

a) Die im heissen Wasser nicht gelöste Säure erwies sich als reine Terephtalsäure (3 g reiner Methylester erhalten).

b) Die von a) heiss filtrirte Flüssigkeit, welche beim Erkalten weisse undeutliche Kryställchen abschied, enthielt nur Isophtalsäure, von deren Dimethylester 0.6 g erhalten wurden. Analyse des Esters:

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.86, H 5.15.
Gef. » 61.41, » 5.37.

B) Die mit Bichromat und Schwefelsäure erhaltenen, mit Dampf nicht flüchtigen Carbonsäuren.

Dieselben (30 g) sollten zunächst in Carbonsäuren mit und solche ohne Carbonylgruppe geschieden werden und zwar dadurch, dass die Ester der letzteren mit Dampf flüchtig sind, was bei den Phenylhydrazonen der Ester der Ketosäuren nicht anzunehmen ist. Der Esterification mittels der Silbersalze und Jodmethyl waren wohl infolge der Schwerlöslichkeit 0.5 g Säure entgangen, welche sich nach der Esterification mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol als Gemisch von wenig *p-p*-Diphenyldicarbonsäure und viel Terephtalsäure erwiesen [1]).

[1]) Die *p-p*-Diphenyldicarbonsäure, welche sich am bequemsten in guter Ausbeute durch Oxydation des *p-p*-Ditolyls mit Bichromat und Schwefelsäure bis zur *p*-Tolyl-*p*-Benzoësäure und weitere Behandlung der letzteren mit Permanganat in alkalischer Lösung auf dem Wasserbade erhalten lässt, bildet mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol den noch nicht bekannten Dimethylester vom Schmp. 212°—213° (uncorr.). Derselbe löst sich erst in etwa 400 Theilen siedendem Methylalkohol, in kaltem fast garnicht. Beim Abkühlen farblose, irisirende, dünne Blätter. Aus Benzol, in welchem der Ester in der Hitze leicht, in der Kälte mässig löslich ist, lange, farblose Nadeln.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.11, H 5.19.
Gef. » 70.63, » 5.31.

Die constitutionelle Aehnlichkeit der Terephtalsäure und *p-p*-Diphenyldicarbonsäure äussert sich also auch in der Unschmelzbarkeit der Säuren, den

Die Ester wurden nach mehrstündigem Erwärmen mit Phenylhydrazin in methylalkoholischer Lösung unter Eisessigzusatz erschöpfend mit Wasserdampf behandelt (etwa 50 l Destillat).

I. Der mit Dampf nicht flüchtige Antheil, ein dunkelbraunes Harz, wurde nach der Behandlung mit alkoholischem Kali zur Spaltung etwaiger Phenylhydrazonsäuren längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht; die Baryumsalze der erhaltenen Säuren wurden in einen schwer und einen leicht löslichen Antheil getrennt.

1. Die aus dem schwerlöslichen Baryumsalz wieder ausgeschiedene Säure (4.5 g) wurde wieder in die Methylester verwandelt, aus denen 1 g *p-p*-Diphenyldicarbonester infolge der Schwerlöslichkeit abgeschieden werden konnte. Der Rest wurde nach Behandlung mit Phenylhydrazin wieder erschöpfend mit Dampf behandelt. Das Destillat lieferte hauptsächlich 1.5 g einer nicht trennbaren Mischung von etwa 90 pCt. *p-m*-Tolylbenzoësäure mit 10 pCt. des *p-p*-Isomeren (vgl. weiter unten). Der Destillationsrückstand ergab nur geringe Mengen bei 270° noch nicht geschmolzener stickstofffreier Carbonsäuren, die also keine der drei bekannten, viel niedriger schmelzenden Benzoylbenzoësäuren enthalten konnten.

2. Die aus den leicht löslichen Baryumsalzen wieder ausgeschiedene Säure (2,4 g) wurde ebenfalls esterificirt und dann mit Phenylhydrazin und Dampf behandelt, mit dem der grösste Theil der Ester überging. Der Rückstand lieferte auch hier nur stickstofffreie, bei 250° noch nicht geschmolzene Säure.

Die im Antheil I vermutheten Benzoylbenzoësäuren konnten also nicht nachgewiesen werden. Die Anwesenheit der carbonylfreien Säuren, deren Ester mit Dampf flüchtig sind, erklärt sich durch die infolge der langen Dampfdestillation theilweise eingetretene Verseifung zu den mit Dampf nicht flüchtigen Säuren.

II. Die mit Dampf flüchtigen Ester der ersten Hauptdestillation

bildeten ein Oel, aus dem sich durch Abkühlen 0.5 g Terephtalsäureester ausschieden. Die aus dem Rest erhaltene Säure (14.7 g) wurde durch die Baryumsalze in einen schwer und einen leicht löslichen Antheil geschieden.

1. Die aus dem schwer löslichen Baryumsalz regenerirte Säure gab durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol und aus Benzol

---

auffallend hohen Schmelzpunkten und der jedenfalls äusserlichen Dimorphie der Ester (beide Blätter oder Nadeln) und endlich der Schwerlöslichkeit der Säuren, Salze und Ester. Die *p-p*-Diphenyldicarbonsäure und ihre Derivate übertreffen in Schwerlöslichkeit und Schwerschmelzbarkeit weit die Terephtalsäure und ihre Abkömmlinge.

3.5 g constant bei 193—194° (uncorr.) schmelzende, weisse, glitzernde Blättchen. Da dieselben indessen schon von 184° (uncorr.) ab schwach sinterten, musste ihre Reinheit trotzdem zweifelhaft erscheinen.

$C_{14}H_{12}O_2$. Ber. C 79.25, H 5.66.
Gef. » 79.37, » 5.78.

Zur Constitutionsermittelung wurden 1.45 g der noch unbekannten Säure mit alkalischem Permanganat auf dem Wasserbade bis zur bleibenden Violetfärbung (15 Stunden) behandelt. Aus der erhaltenen Säure wurden vermittelst des fast unlöslichen Baryumsalzes 0.15 g reine *p-p*-Diphenyldicarbonsäure abgeschieden. Das leicht lösliche Baryumsalz lieferte 1.3 g Säure, die ausschliesslich einen bei 98.5—99.5° (uncorr.) schmelzenden Methylester ergab. Aus Methylalkohol oder Ligroïn, worin er in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte ziemlich schwer sich löst, fällt er in kleinen, weissen, concentrisch gruppirten Nädelchen aus.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.11, H 5.19.
Gef. » 71.65, » 5.42.

Die aus dem reinen Ester wieder abgeschiedene Diphenyldicarbonsäure ist in kochendem Wasser unlöslich, in kochendem Aethylalkohol sehr schwer löslich. Dagegen lösen 80 ccm siedender Amylalkohol etwa 1 g Säure, die beim Erkalten fast vollkommen wieder in zu Warzen gruppirten Nädelchen vom Schmp. 333.5—334.5° (uncorr.) ausfällt. Aceton löst die Säure ebenfalls ziemlich schwer, Nitrobenzol ziemlich leicht. Wie unten bewiesen wird, ist die bisher unbekannte Säure die *p-m'*-Diphenyldicarbonsäure. Die ursprünglich erhaltene Säure vom Schmp. 193—194° bestand also zu etwa 90 pCt. aus *p-m*-Tolylbenzoësäure (vielleicht waren beide theoretisch möglichen Formen vorhanden) und zu etwa 10 pCt. aus dem *p-p*-Isomeren.

Die aus den Mutterlaugen der Säure vom Schmp. 193—194° erhaltenen Producte gaben nach der Oxydation mit Permanganat und Trennung durch die Baryumsalze noch 0.2 g *p-p*-Diphenyldicarbonsäuredimethylester und 0.75 g seines *p-m'*-Isomeren. Die noch verbleibenden Mutterlaugenproducte wurden mit den entsprechenden von 2. vereinigt.

2. Aus den leicht löslichen Baryumsalzen (Filtrat von 1) wurden nach der Esterification 0.3 g Terephtalsäuredimethylester abgeschieden; die nicht zu reinigenden Estermutterlaugen wurden nach der Verseifung und Oxydation mit Permanganat mit den entsprechenden Mutterlaugen von 1. vereinigt.

Die erhaltene Säure konnte in einen, in heissem Wasser unlöslichen und einen, in demselben schwer löslichen Antheil zerlegt werden. Der erstere (0.3 g) war reine *p-m'*-Diphenyldicarbonsäure. Der letztere (0.4 g) schmolz bei 220—290° und gab einen theils öligen, theils festen Methylester, welcher indessen nicht gereinigt werden konnte.

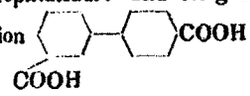
Die gesuchte *m-m'*-Diphenyldicarbonsäure war deshalb, wenn überhaupt, so doch nur in Spuren vorhanden, woraus ein entsprechender Schluss auf das *m-m*-Ditolyl gemacht werden kann.

Oxydation der Diphenyldicarbonsäure vom Schmp. 333.5—334.5° mit Chromsäure und Eisessig.

2 g dieser Säure wurden mit 9 g Chromsäure und 280 ccm Eisessig, worin sich die Säure in der Siedehitze gerade löste, bis zur fast vollkommenen Reduction der Chromsäure (12 Stunden) am Rückflusskühler gekocht. Die erhaltenen Säuren wurden aus der schwach alkalischen, 300 ccm betragenden Lösung in der Siedehitze mit verdünnter Salzsäure gefällt und heiss filtrirt. Die aus dem Filtrat erhaltene geringe Säuremenge wurde mit der entsprechenden von a) (s. unten) vereinigt; die in heissem Wasser ungelöste Säure, welche aus Terephtalsäure und dem Ausgangsmaterial bestand (1.2 g), wurde noch einmal mit 4.5 g Chromsäure in Eisessig 25 Stunden am Rückflusskühler gekocht und wie oben behandelt.

a) Die vereinigten, in heissem Wasser gelösten, beim Erkalten sich ausscheidenden Säuren (0.45 g) wurden aus der 60 ccm betragenden, schwach alkalischen Lösung in der Siedehitze mit Salzsäure ausgefällt und heiss filtrirt. Das Ungelöste (0.35 g) gab reinen Terephtalsäureester. Beim Erkalten des heissen Filtrates schieden sich 0.1 g feine Nädelchen ab, deren Methylester vollkommen identisch mit einem Vergleichspräparat von Isophtalsäuredimethylester war.

b) Die im heissen Wasser schon Anfangs nicht gelöste Säure (0.45 g) gab sogleich reinen Terephtalsäureester.

Aus 2 g der angewandten Diphenyldicarbonsäure wurden also 0.8 g Terephtalsäure und 0.1 g Isophtalsäure erhalten, wodurch die Constitution 

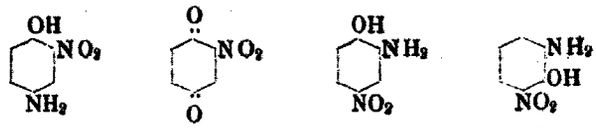
erwiesen ist. Bemerkenswerth ist, dass bei der Oxydation der die *m*-ständige Carboxylgruppe tragende Kern weit leichter verbrannt wird als der die *p*-ständige enthaltende.

Die Verschiedenheit der *m-p'*-Diphenyldicarbonsäure von dem bei 339—341° schmelzenden *m-m'*-Isomeren, dessen Methylester ebenfalls ähnlich, bei 100—102° schmilzt (Bülow und v. Reden, diese Berichte 31, 2577) und ähnliche Löslichkeit und Krystallform besitzt, konnte dadurch erwiesen werden, dass eine Mischung meines Esters mit einem von Hrn. Bülow mir gütigst übersandten Vergleichspräparat schon bei 75—87° schmolz.

159. F. Kehrmann und M. Idzkowska: Zur Kenntniss des Nitrochinons.

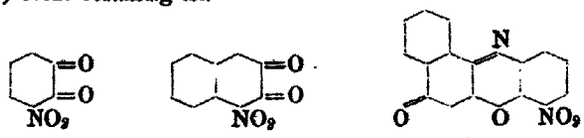
Theoretischer Theil.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Meta-Nitrodiazobenzolimid haben Friedländer und Zeitlin[1]) ein Nitroaminophenol erhalten, welchem sie die Constitutionsformel I ertheilen. Aus diesem hat P. Friedländer[2]) durch Oxydation mit Chromsäure eine



I. II. III. IV.

Substanz dargestellt, welche er nach Eigenschaften und Analyse für das bis dahin unbekannte Nitro-*p*-chinon (F. II) hält. Bei der Lectüre der betr. Mittheilung sind dem Einen von uns sofort Zweifel darüber aufgestiegen, ob wirklich Nitro-*p*-chinon vorlag, zumal da für dasjenige Nitroaminophenol, aus welchem Nitrochinon erhalten sein sollte, a priori drei verschiedene Constitutionsformeln in Betracht zu ziehen waren, nämlich die Formeln I, III und IV. Kam dem Nitroaminophenol vom Schmp. 126 – 128° die Formel IV zu, so konnte ja möglicher Weise Nitro-orthochinon vorliegen (F. V), ein Körper, dessen Existenz uns von vornherein wahrscheinlicher vorkam, da das entsprechende Nitro-β-naphtochinon (F. VI) recht beständig ist.



V. VI. VII.

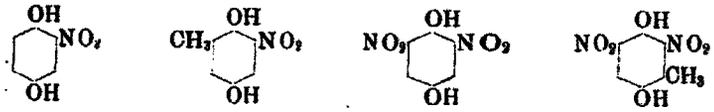
Von der, wie sich gleich zeigen wird, unrichtigen Annahme ausgehend, dass Formel IV für das Nitroaminophenol vom Schmp. 126 bis 128° aus Metanitranilin wahrscheinlich sei, haben wir versucht, dieses Phenol mit Oxynaphtochinon zu einem neuen Nitrophenonaphtoxazon der Formel VII zu condensiren, um durch Reduction desselben das entsprechende Amin zu erhalten. Dabei zeigte sich aber, dass diese Condensation ausschliesslich unter Bildung eines Anilids verläuft, ohne dass eine Spur Oxazon dabei entsteht. Hiermit war Formel IV für das betr. Nitroaminophenol sehr unwahrscheinlich geworden. Da-

[1]) Diese Berichte 27, 196. [2]) Diese Berichte 28, 1886.

gegen haben wir einen directen Beweis für die von Friedländer und Zeitlin angenommene Formel in der Thatsache gefunden, dass es gelingt, den Körper mit Zinnchlorür und Salzsäure glatt zu dem gewöhnlichen Diaminophenol ($OH:NH_2:NH_2 = 1:2:4$) zu reduciren, welches letztere durch Eigenschaften und Umwandlungen identificirt worden ist.

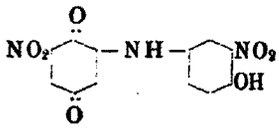
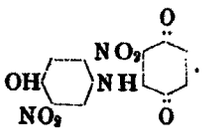
Da wir schliesslich das dritte, noch denkbare Nitroaminophenol, nämlich jenes der Formel III, in den Mutterlaugen des Friedländerschen fanden (dasselbe ist hellgelb, schmeckt stark süss, schmilzt bei 80—90° [1]) und entsteht auch durch Reduction des gewöhnlichen Dinitrophenols mit Schwefelammonium), so bleibt für das Nitrochinon liefernde Nitroaminophenol in der That nur die Friedländer'sche Formel übrig.

Um so räthselhafter war nunmehr diese Chinonbildung. Der Eine von uns hatte früher vergeblich versucht, die verschiedenen bekannten Nitrohydrochinone zu Chinonen zu oxydiren, so z. B. die vier Körper:



Das Nitrohydrochinon hätte doch ohne Weiteres Nitrochinon liefern müssen, wenn man die grosse Schwerlöslichkeit des von Friedländer dafür gehaltenen Körpers in Betracht zieht.

Die vorstehend auseinandergesetzten Thatsachen und Widersprüche haben uns veranlasst, die Versuche Friedländer's zu wiederholen. Hierbei haben wir dann gefunden, dass in der That das Nitrochinon immer noch zu den unbekannten Substanzen gehört, und dass dasjenige, was sein Entdecker dafür gehalten hat, ein Diphenylaminderivat der folgenden Constitution ist:

entweder  oder 

Es liegt demnach ein Anilid aus Nitrochinon und Nitroaminophenol vor.

Experimenteller Theil.

Das Nitroaminophenol, Schmp. 126—128°, haben wir genau nach den Angaben von Friedländer und Zeitlin dargestellt und das Rohproduct so oft wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt,

[1]) unscharf in Folge Abgabe von Krystallwasser.

bis sich dessen Aussehen nicht weiter änderte. So wurden grosse glänzende, dunkelrothe, tafelförmige Krystalle erhalten. Da deren Mutterlauge stets einen intensiv süssen Geschmack zeigte, so vermutheten wir darin die Gegenwart des Isomeren ($OH : NH_2 : NO_2$ = 1 : 2 : 4) und konnten dieses auch in der That ohne Schwierigkeit durch Eindampfen und fractionirte Krystallisation daraus in beträchtlicher Menge isoliren. Dasselbe zeigte sich durchaus identisch mit dem von Stuckenberg [1]) durch partielle Reduction des gewöhnlichen Dinitrophenols mit Schwefelammonium dargestellten Product.

Auch die Oxydation zum Chinon haben wir genau entsprechend der Vorschrift Friedländer's ausgeführt und können dessen Angaben über Darstellung und Eigenschaften der Substanz nur bestätigen.

Unsere Analysen des Körpers aber ergaben regelmässig fast $^1/_3$ mehr Stickstoff, als die Friedländer'sche Formel verlangt, während sie für Kohlenstoff und Wasserstoff dessen Befund annähernd bestätigen.

$C_6H_3NO_4$. Ber. C 47.05, H 1.96, N 9.15.
Gef. » 47.19, » 2.75, » 13.86, 14,16, 13.62.

Wir konnten uns lange diese Zahlen nicht erklären, und machten eine ganze Reihe resultatlos gebliebener Versuche, deren Aufzählung hier zu weit führen würde. Aufklärung brachte schliesslich das genaue Studium der Einwirkung des Anilins auf das vermeintliche Nitrochinon. Nach Friedländer entsteht hierbei ein Körper von der Zusammensetzung des Dianilinonitrochinons. Wie wir gefunden haben, ist dieses nur dann der Fall, wenn man die Einwirkung des Anilins genügend lange fortsetzt. Verfährt man aber so, dass man die alkoholische Suspension des Chinons mit überschüssigem Anilin versetzt, etwas erwärmt und dann sofort wieder abkühlt, so erhält man ein Anilid von etwas verschiedenen Eigenschaften und ganz verschiedener Zusammensetzung. Dasselbe erscheint nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig in schwach bläulich schimmernden, undeutlichen Nadeln, welche sich in englischer Schwefelsäure mit mehr blaustichig-violetter Farbe lösen, als das reine Dianilinonitrochinon, und bei der Verbrennung die folgenden Zahlen gaben.

Ber. für Dianilinonitrochinon C 64.48, H 3.88, N 12.54.
Gef. » » » 59.00, » 4.06.

Aus der Eisessig-Mutterlauge schied sich nach längerem Stehen eine zweite Krystallisation aus, welche wir ebenfalls analysirten.

Gef. C 60.84, H 4.09.

Endlich fällten wir die Mutterlaugen mit Wasser und erhielten eine Ausscheidung, welche ergab:

Gef. C 61.82, H 3.88.

---

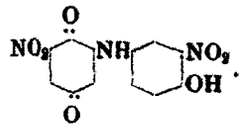
[1]) Ann. d. Chem. 205, 72. Laurent und Gerhardt, Ann. d. Chem. 75, 68.

Also die Substanz war nicht einheitlich und keine der analysirten Fractionen erreichte den für Dianilinonitrochinon theoretisch verlangten Kohlenstoffgehalt.

Diese Erfahrungen veranlassten uns, nochmals eine Portion Friedländer'sches Chinon der Einwirkung von Anilin in der Kälte zu unterwerfen und die resultirende Mutterlauge zu untersuchen.

Circa 5 g Chinon wurden in Alkohol suspendirt und mit etwas überschüssigem Anilin versetzt, wobei unter deutlicher Erwärmung Reaction eintrat. Nach einstündigem Stehen wurde das Anilid abgesaugt, mit Alkohol vollkommen ausgewaschen und die Mutterlauge der freiwilligen Verdunstung an der Luft überlassen. Zurück blieb eine rothbraun gefärbte Krystallkruste, welche wiederholt mit kleinen Mengen siedenden Wassers ausgezogen wurde. Auf dem Filter blieb ein wenig Anilid, und aus der gelbrothen wässrigen Lösung krystallisirten beträchtliche Mengen dunkelrother Nadeln, welche nichts anderes waren, als das zur Darstellung des Chinons verwandte Nitroaminophenol vom Schmp. 126—128°. Es war also durch Anilin aus dem vermeintlichen Nitrochinon Nitraminophenol abgespalten worden.

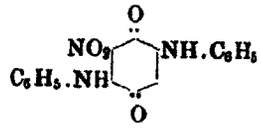
Das brachte uns auf die Idee, das sogenannte Nitrochinon als ein Anilid anzusehen, welches den Rest des Nitroaminophenols an Stelle eines Anilin-Restes in unoxydirtem Zustande enthält und welchem also beispielsweise die folgende Formel zukommen sollte.

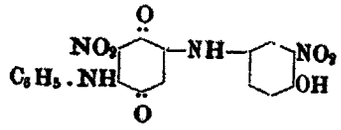


Es erübrigte nun, zu prüfen, ob eine solche Formel sich mit allen Thatsachen im Einklang befände. Zunächst stimmten unsere Analysen des Friedländer'schen Chinons befriedigend auf die neue Formel.

$C_{12}H_7N_3O_7$. Ber. C 47.21, H 2.29, N 13.77.
Gef. » 47.19, » 2.75, » 13.88 (im Mittel).

Ferner konnte sich der zu geringe Kohlenstoffgehalt des in der Kälte mit Anilin dargestellten Anilids daraus erklären, dass die Verdrängung des Nitroaminophenol-Restes durch den Anilin-Rest nur partiell stattgefunden hatte und dass folglich ein Gemisch der beiden Anilide I und II analysirt worden war,

I. 

II. 

In der That verlangt die Theorie für ein äquimolekulares Gemisch beider Körper

$C_{36}H_{25}N_7O_{11}$. Ber. C 59.09, H 3.42.
Gef. » 59.00, » 4.06.

Da die Krystallisationen aus der Eisessigmutterlauge des umkrystallisirten Anilids reicher an Kohlenstoff waren, so mussten dieselben noch grössere Mengen des Dianilinonitrochinons enthalten. Man durfte nun erwarten, durch länger fortgesetzte Behandlung eines aus dem Friedländer'schen Chinon mit Anilin in der Kälte dargestellten und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigten Anilids mit neuen Mengen Anilin in der Siedehitze, unter nochmaliger Abspaltung von Nitroaminophenol, zum reinen Dianilinonitrochinon zu gelangen.

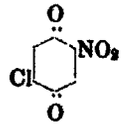
Daher wurde der Rest des 59 pCt. Kohlenstoff haltenden Anilids etwa 5 Minuten mit überschüssigem Anilin zum Sieden erhitzt, mit Alkohol verdünnt, nach dem Erkalten abgesaugt und die Mutterlauge der freiwilligen Verdunstung bei etwa 40° überlassen. Das nunmehr erhaltene Anilid ergab bei der Analyse:

Ber. für Dianilinonitrochinon C 64.48, H 3.88, N 12.54.
Gef. » » » 62.55, » 4.88, » 13.07.

Das Product war demnach noch nicht ganz reines Dianilinonitrochinon. In der verdunsteten Mutterlauge fanden sich von Neuem beträchtliche Mengen abgespaltenes Nitroaminophenol.

Hiermit war die Richtigkeit unserer Annahme bewiesen.

Wir sind nun noch auf einem ganz anderen Wege zu dem bestimmten Resultat gelangt, dass das Friedländer'sche Chinon zwei Benzolkerne enthält, nämlich durch das Studium der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf dasselbe. Hierbei entsteht glatt ein schön krystallisirtes Chlorhydrochinon, welches durch verdünnte Chromsäurelösung zum entsprechenden gechlorten Chinon oxydirt wurde. Dessen Analyse zeigte, dass nur ein Atom Chlor auf 2 Benzolkerne in das Molekül eingetreten war; der Körper enthielt nur halb soviel Chlor als die Theorie für ein Monochlornitrochinon der Formel



verlangt. Dass ferner auch das gechlorte Chinon noch den Rest des Nitroaminophenols enthielt, ging daraus hervor, dass Anilin auf dasselbe in genau derselben Weise unter Abspaltung des Nitroaminophenols einwirkte, wie auf das nicht chlorirte Chinon. Zur Darstellung des Chlorderivates wurden 5 g nach Friedländer's Vorschrift

dargestellten Chinons in Eisessig suspendirt, $^1/_4$ des Gesammtvolums stärkste rauchende Salzsäure zugesetzt und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war an Stelle des Chinons eine Krystallisation grosser, dunkelrother, tafelförmiger Krystalle getreten, welche das gechlorte Hydrochinon vorstellte. Zur Ueberführung in Chinon wurden dieselben abgesaugt, in heissem Eisessig gelöst und diese Lösung noch warm mit etwas mehr, als der zur Oxydation gerade nöthigen Menge Chromsäurelösung auf einmal vermischt. Sofort erstarrte die Flüssigkeit zum Krystallbrei bronceglänzender Blätter. Man kühlte ab, vermischte mit Wasser, saugte ab und krystallisirte aus Eisessig um. Man erhielt so hübsche dunkelbraunrothe Krystalle, welche in Wasser unlöslich, gut in siedendem Eisessig und auch etwas in Alkohol löslich und im Gegensatz zu dem nicht gechlorten Chinon sehr beständig sind. Zur Analyse wurde der Körper bei 120° getrocknet.

$C_{12}H_5ClN_3O_7$. Ber. C 42.44, H 1.76, Cl 10.45.
Gef. » 42.91, » 2.12, » 9.54.

In dem aus dem gechlorten Chinon mit Anilin erhaltenen Anilid wurde gefunden:

C 58.91, 58.75, 59.19 pCt.
H 3.86, 4.11, 4.34 »
N 13.37, 14.30, — »

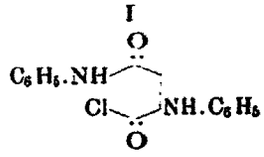
ferner wurde festgestellt, dass das Anilid frei von Chlor war, dass also Letzteres durch den Anilinrest verdrängt worden war. Die Mutterlaugen enthielten beträchtliche Mengen Nitroaminophenol.

Einwirkung von Anilin auf Nitrodioxychinon.

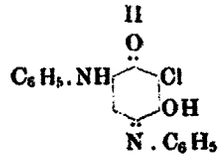
Um die Natur des durch erschöpfende Einwirkung von Anilin auf das Friedländer'sche Chinon erhaltenen Anilids als *p*-Dianilinonitrochinon sicher zu stellen, schien der einfachste Weg in der Synthese dieses Körpers aus dem von Nietzki und Schmidt[1]) beschriebenen Nitrodioxychinon zu bestehen.

Paradioxychinone liefern mit Anilin bekanntlich je nach den Versuchsbedingungen entweder Paradianilinochinone oder Anilinooxy-chinon-anilide[2]). So entsteht aus Chlorparadioxychinon beim Kochen mit Anilin und Alkohol ausschliesslich Chlordianilinochinon (F. I) während durch Kochen mit Anilin und Eisessig das isomere

I



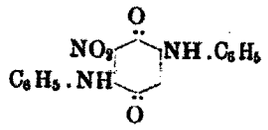
II



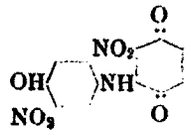
[1]) Diese Berichte 22, 1661. [2]) Diese Berichte 23, 899.

Chloranilinooxychinonanilid (II) gebildet wird. Dioxychinon und Dioxytoluchinon verhalten sich ähnlich.

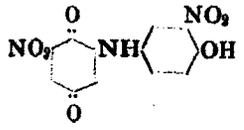
Wir haben nun festgestellt, dass aus Nitroparadioxychinon als Hauptproduct Nitro-Anilinooxychinonanilid gleichzeitig mit sehr geringen Mengen Nitro-paradianilinochinon erhalten wird, wenn man dessen Anilinsalz bis zur erfolgten Auflösung mit Anilin zum Sieden erhitzt. Das Nitro-dianilinochinon zeigte sich identisch mit dem Friedländer'schen, sodass diesem mit Bestimmtheit die Formel



zukommt. Damit bleiben für das für Nitrochinon gehaltene Oxydationsproduct des Nitro-aminophenols vom Schmp. 126—128° nur die beiden Formeln übrig,



und



zwischen denen einstweilen keine Entscheidung getroffen werden kann.

Das Kaliumsalz des Nitrodioxychinons erhielten wir entsprechend der Vorschrift von Nietzki und Schmidt in guter Ausbeute in hübschen orangegelben Nadeln. Um dasselbe in das Anilinsalz überzuführen, versetzte man mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Anilin, worauf nach kurzer Zeit hellgelbe verfilzte Nädelchen krystallisirten, welche abgesaugt und mit ganz wenig kaltem Wasser gewaschen wurden. Nach dem Trocknen erhitzte man dieses Salz in einem Kochkolben mit der 15-fachen Gewichtsmenge Anilin so lange zu gelindem Sieden, bis vollständige Lösung eingetreten war, versetzte dann mit dem mehrfachen Volum Alkohol und liess erkalten. Sofort krystallisirten hübsche, stahlblaue, blättrige Krystalle, welche nach 12 Stunden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und einmal aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wurden. Der Körper ist unlöslich in Wasser, spurenweise löslich in siedendem Alkohol, besser in Eisessig mit dunkelrother Farbe. Englische Schwefelsäure löst mit blaugrüner, verdünnte Natronlauge mit rosarother Farbe. Nach diesen Eigenschaften, sowie nach dem Resultat der Analyse zu schliessen, ist der Körper ein Nitro-anilinooxychinonanilid.

$C_{13}H_{12}N_3O_4$. Ber. C 64.48, H 3.88, N 12.54.
Gef. » 64.50, » 3.95, » 12.43.

Das isomere Nitro-dianilino-chinon, identisch mit dem von Friedländer beschriebenen, befindet sich in der alkoholischen Mutterlauge. Um dasselbe daraus zu gewinnen, macht man diese mit Salzsäure sauer und verdünnt stark mit Wasser. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig kaltem Eisessig angerührt, worin er sich zunächst löst. Nach kurzer Zeit beginnt der Körper in Gestalt mikroskopischer Krystalle auszufallen. Nach 12 Stunden saugt man ab, wäscht mit kaltem Alkohol und krystallisirt einmal aus viel siedendem um. Man erhielt so hübsche, violetblaue, metallisch glänzende Körnchen, welche sich in Wasser nicht, wenig in kaltem Alkohol und Eisessig, etwas mehr in denselben Flüssigkeiten bei Siedehitze mit braungelber Farbe lösen. Verdünnte Lauge löst mit brauner, englische Schwefelsäure mit rein violetter Farbe. Ein directer Vergleich zeigte die Identität der Substanz mit dem durch lange fortgesetzte Einwirkung von Anilin auf das Friedländer'sche Chinon erhaltenen Nitrodianilinochinon.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen folgt, dass Nitrochinon thatsächlich als primäres Oxydationsproduct des Nitro-aminophenols vom Schmp. 126—128° gebildet wird. Dasselbe findet sich im Entstehungsmomente in Gegenwart von noch unverändertem Nitroaminophenol und wird durch dasselbe, trotz der Gegenwart freier Mineralsäure, mit grosser Geschwindigkeit substituirt. Offenbar verläuft letztere Reaction mit grösserer Geschwindigkeit, als die Oxydation zum Chinon. Man sollte nun schliessen, dass man ein Anilid des Nitrochinons sollte isoliren können, falls man Nitro-hydrochinon in Gegenwart von Anilin mit Oxydationsmitteln behandelte. Wir beabsichtigen, die Versuche in letzterer Richtung fortzusetzen.

Genf, Universitätslaboratorium, 6. April 1899.

---

160. L. Vanino und F. Treubert: Ueber das Wismuthoxydul.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München].

[3. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. April).

Im Journal für praktische Chemie[1]) wurden unsere Arbeiten über das vermeintliche Wismuthoxydul einer Kritik von Seite R. Schneider's unterzogen, auf die wir Folgendes erwidern.

Schneider behauptet, dass wir immer mit einem Ueberschuss von Zinnchlorür gearbeitet hätten, also unter Bedingungen, die nach seiner Ansicht der Bildung von Wismuthoxydul schnurstracks zuwiderlaufen. Diese Behauptung ist nicht richtig.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 58 (1898), 562 ff.

Allerdings haben wir im ersten Theile unserer Arbeit[1]) die neben den geschichtlichen Daten und der Darstellung auf trockenem Wege die orientirenden Versuche auf nassem Wege enthält, mit einem Ueberschuss von Zinnchlorür gearbeitet, um zahlenmässig die Einwirkung von überschüssigem Zinnchlorür auf Wismuthsalze festzustellen, was bis jetzt, wie auch Schneider zugiebt, noch nie geschehen ist. Allein im zweiten Abschnitte[2]) unserer Publication hielten wir uns streng an die Vorschrift genannten Autors, welcher folgendes Formelbild

$$Bi_2O_3 + Sn(OK)_2 = 2BiO + K_2SnO_3$$

zu Grunde liegt, und welche folgendermaassen lautet:

»Ein Gemisch der schwachsauren Lösung von 1 Aequivalent Wismuthchlorid und 1 Aequivalent Zinnchlorür wird in eine mässig verdünnte Kalilösung (ein Theil Kali auf 16 Theile Wasser) eingegossen, sodass Kali im Ueberschuss vorhanden ist.«

»Es fällt Wismuthoxydul mit wenig Zinnsäure verbunden nieder, und aus dem braunen voluminösen Niederschlag lässt sich durch Behandlung mit concentrirter Kalilösung die Zinnsäure bis auf Spuren vom Wismuthoxydul abscheiden. Man erhält schliesslich ein schwarzgraues, mehr oder weniger krystallinisches Pulver, doch enthält dasselbe stets Wasser und zwar durchschnittlich 1 pCt.« Nach dieser Vorschrift haben wir in unserer ersten Arbeit vier Präparate hergestellt und analysirt[3]).

Wir haben nun nochmals, durch die Angriffe R. Schneider's veranlasst, die Versuche eingehendst wiederholt und theilen in Nachstehendem die neuen Resultate mit, mit dem Bemerken, dass wir die Trennung des erhaltenen Gemenges nicht nur mit Salzsäure bewerkstelligten, wie im zweiten Abschnitte unserer ersten Veröffentlichung, sondern auch mit Glycerin und Natronlauge, sowie mit Weinsäure und Alkali.

In sämmtlichen Fällen vollzog sich glatt die Trennung des Oxydes, welches *in Lösung ging*, während *das Metall ungelöst* zurückblieb.

Gerade im Verhalten des vermeintlichen Oxyduls gegen letztere Reagentien erblicken wir ein weiteres wesentliches Argument für unsere Annahme, nämlich, dass ein Gemenge genannter Zusammensetzung und kein einheitlicher Körper vorliegt.

Resultate der Analysen:

Bei der Ausführung genannter Analysen hielten wir uns, was wir hiermit nochmals betonen möchten, streng an die Vorschrift von R. Schneider.

I. Angewandt wurden 1 g Wismuth als Chlorid und 0.2836 Zinn als Zinnchlorür.

---

[1]) Diese Berichte 31, 1113—1118. [2]) Diese Berichte 31, 2267—2272.
[3]) Diese Berichte 31, 2269.

Berechnet:		0.3333 g	Metall	= 33.33	pCt.
Gefunden:	1.	0.3259 »	»	= 32.95	»
	2.	0.3346 »	»	= 33.46	»
	3.	0.3289 »	»	= 32.89	»
	4.	0.3329 »	»	= 33.29	»
	5.	0.3311 »	»	= 33.11	»
	6.	0.3349 »	»	= 33.49	»

Die Trennung wurde bewerkstelligt durch Glycerin und Natronlauge.

II. Angewandt wurden 1 g Wismuth als Chlorid und 0.2886 Zinn als Chlorür.

Berechnet:		0.3333 g	Metall	= 33.33	pCt.
Gefunden:	1.	0.3323 »	»	= 33.23	»
	2.	0.3315 »	»	= 33.15	»
	3.	0.3335 »	»	= 33.35	»
	4.	0.3319 »	»	= 33.19	»

Die Trennung wurde bewerkstelligt durch Weinsäure und Kalilauge.

Die mit Salzsäure erhaltenen Resultate wurden schon im zweiten Theile unserer ersten Arbeit veröffentlicht.

Zum Beweise unserer Behauptung, dass immer eine dem zugesetzten Zinnchlorür entsprechende Menge Wismuth und nicht Wismuthoxydul ausfällt, dienen folgende Analysen, die mit Zinnchlorür in den verschiedenartigsten Verhältnissen ausgeführt wurden.

Resultate.

1. Zinnchlorür wurde im Ueberschuss angewandt.

Angew. Substanz:	1.898 Wismuthnitrat	= 0.8158	Wismuth	= 42.96	pCt.
Gefunden:	1.	= 0.8132	»	= 42.82	»
	2.	= 0.8188	»	= 43.12	»
	3.	= 0.8198	»	= 43.17	»
	4.	= 0.8120	»	= 42.76	»
Angew. Sbst.:	1.1123 Wismuthoxychlorid	= 0.8917	Wismuth	= 80.17	pCt.
Gefunden:	1.	= 0.8963	»	= 80.58	»
	2.	= 0.8913	»	= 80.13	»
	3.	= 0.8884	»	= 79.87	»
	4.	= 0.8895	»	= 79.90	» [1]

2. Zinnchlorür wurde im Verhältniss $3\,SnCl_2$ zu $1\,Bi_2O_3$ angewandt, also soviel Zinnchlorür, um gerade noch sämmtliches Wismuth als Metall auszufällen.

Analysen.

Angew. 1 g Wismuth als Chlorid mit	0.8508 Zinn als Chlorür			
Gefunden:	1.	0.9962	Metall =	99.62 pCt.
	2.	1.0021	» =	100.21 »

Der Berechnung nach sollten 100 pCt. resultiren.

3. Zinnchlorür wurde im Verhältniss 2 zu 1 (2 Aequivalente Zinnchlorür auf 1 Aequivalent Wismuthoxyd) angewandt, sodass nach der Formel 2 Drittheile des Wismuths als Metall ausfallen.

---

[1]) Diese Berichte 31, 1116.

Analysen.

Angewandt 1 g Wismuth als Chlorid, 0.5672 Zinn als Chlorür

Gefunden: 1. . . . . 0.6674 = 66.74 pCt. Ber. 66.66 pCt.
2. . . . . 0.6628 = 66.28 » » » »

4. Ein Drittel des vorhandenen Wismuths wird als Metall ausgefällt, wenn man nach R. Schneider's Vorschrift zur Darstellung von Wismuthoxydul 1 Aequivalent Zinnchlorür auf 1 Aequivalent Wismuthoxyd einwirken lässt. Als Belege dienen die bereits angeführten Analysen, in denen das von R. Schneider als Wismuthoxydul angesprochene Gemenge 1. mittels Glycerin und Alkali, 2. mittelst Weinsäure und überschüssigem Kali und 3. mittels Salzsäure getrennt wurde.

5. Es wurde nur soviel Zinnchlorür angewandt, dass nach der Theorie nur ein Fünftel des vorhandenen Wismuths als Metall ausfällt, d. h. weniger Zinnchlorür, als R. Schneider für die Darstellung des Wismuthoxyduls vorschreibt.

Angew. 1 g Wismuth als Chlorid und 0.1702 Zinn als Chlorür

Gefunden: 1. . . . . 0.1986 Wismuth = 19.86 pCt.
Theorie = 20.00 »
2. . . . . 0.1948 Wismuth = 19.84 »
Theorie = 20.00 »

Wir haben somit nochmals experimentell nachgewiesen, dass bei Einwirkung von Zinnchlorür auf Wismuthsalze bei Gegenwart von Alkali kein Wismuthoxydul, sondern unter allen Bedingungen Metall abgeschieden wird, und zwar nach dem bereits angeführten Formelbild.

In seiner Erwiderung erwähnt R. Schneider auch als einen nicht zu unterschätzenden Beweis für die Existenz des Wismuthoxyduls, die von ihm dargestellten Wismuthostannate »in denen nach Ausweis ihres ganzen Verhaltens Wismuthoxydul als Basis fungirt«, ferner »die so charakteristischen, auf der Bildung von Wismuthoxydul beruhenden Erscheinungen, die beim Vermischen einer durch Weinsteinsäure klargehaltenen, schwach alkalischen und stark verdünnten Wismuthlösung mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür beobachtet werden, vorausgesetzt, dass auf 1 Molekül Wismuthoxyd nicht mehr als 1 Molekül Zinnchlorür zur Action gelangt.« »Obgleich in stärkerer Schicht undurchsichtig«, bemerkt Schneider, »bleibt die bald eine dunkel kastanienbraune Farbe annehmende Flüssigkeit, wie eine Verdünnungsprobe zeigt, völlig klar. Zum Beweise dafür, dass kein metallisches Wismuth ausgeschieden ist.« Dieser letztere Punkt ist für uns kein Beweis dafür, dass Wismuthoxydul und kein metallisches Wismuth vorliegt, da bekanntlich auch Metallen im sogenannten Colloidzustande die Eigenschaft zukommt, klare Lösungen zu bilden; wir verweisen hiermit nur auf die in jüngster

Zeit dargestellten Lösungen von Gold[1]) und Silber, die ebenfalls in stärkerer Concentration undurchsichtig, in verdünnter Schicht dagegen vollkommen klar sind. Und in der That zeigt die auf genannte Weise erhaltene kastanienbraune Lösung den Charakter einer derartigen Lösung, was unzweifelhaft aus ihrem physikalischen Verhalten hervorgehen dürfte, auf welches der Eine von uns noch eingehendst mit Hrn. cand. phys. Stöckl zurückkommen wird. Wir möchten hiermit nur angedeutet wissen, dass diese kastanienbraune Lösung R. Schneider's sowohl beim Durchgang des elektrischen Stromes, wie auch gegen das polarisirte Licht sich genau so verhält, wie die sogenannten Colloidlösungen.

Schneider sagt ferner[2]), dass die gleichmässig braune Farbe andeute, dass das Wismuthoxydul mit der Zinnsäure anscheinend in eine chemische Verbindung getreten sei, und giebt dabei an, dass diesem Niederschlag mit Kali die Zinnsäure vollkommen entzogen werden kann.

Die nähere Untersuchung hat nun ergeben, dass die Braunfärbung keineswegs durch die Gegenwart von Zinnsäure bedingt ist, sondern von feinstvertheiltem Wismuth herrührt. Nimmt man nämlich an Stelle von Zinnchlorür als Reductionsmittel eine entsprechende Menge von Formaldehyd und Alkali, und erwärmt auf dem Wasserbade, so fällt ein braunschwarzer voluminöser Niederschlag aus, der von dem durch Zinnchlorür erzeugten durch nichts unterschieden werden kann.

Zur Darstellung der Wismuthostannate nahm R. Schneider die neutrale oder schwach alkalische, durch Weinsäure klar gehaltene Lösung von vier Theilen weinsaurem Wismuthoxyd und 1 Theil Zinnchlorür (ein Aequivalent Wismuthoxyd auf ein Aequivalent Zinnoxydul) und verdünnte so weit, dass in 150 Theilen der Mischung ein Theil Wismuthoxyd vorhanden ist; die Flüssigkeit färbt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bald gelb, dann braun und zuletzt so dunkel, dass dieselbe in dicken Schichten ganz undurchsichtig ist. Bei stärkerer Verdünnung jedoch erscheint sie vollkommen klar, gelb oder kastanienbraun gefärbt.

Die Reaction, die hier stattgefunden hat, besteht nach R. Schneider darin, dass Zinnoxydul und Wismuthoxyd ein Aequivalent Sauerstoff austauschen und sich zinnsaures Wismuthoxydul bildet, welches durch die vorhandene Weinsäure und Kali in Lösung gehalten wird.

[1]) Zsigmondy, Zeitschrift f. Elektrochemie 4, 546. Auch der Goldpurpur, von dem Schneider seiner Zeit glaubte, dass er vielleicht etc. analog dem Wismuthostannat zusammengesetzt sein dürfte, enthält nach den neueren Untersuchungen das Gold als Metall, nicht als Oxydul. s. Pogg. 88, Jhrg. 1853, S. 90 Anmerkung.

[2]) Poggend. Annal. 88, 90, 91.

Es ist dies die erste Phase der Darstellung der Wismuthostannate, und sie ist daher von uns eingehender untersucht worden.

R. Schneider wendet auch hier Zinnchlorür und Wismuthoxyd in dem Verhältniss an, dass bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Kalilauge ein Dritttheil des Wismuths als Metall abgeschieden wird.

Weil aber das Gemisch nicht die genügende Menge Alkali enthält, sondern nur schwach alkalisch ist, wird in Folge dessen nur ein kleiner Theil des Wismuthoxydes, und zwar weniger, als ein Drittel desselben, zu Metall reducirt. Und dieses Metall ruft die Dunkelbraunfärbung der Flüssigkeit bis zur Undurchsichtigkeit hervor.

Die eben beschriebene Mischung wurde nach R. Schneider's Vorschrift bis nahe zum Kochen erhitzt oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei sich nach Schneider die Reaction vollständig vollzieht. Hierauf wurde der Gehalt dieser Lösung an Zinnoxydul bezw. Zinnsäure und metallischem Wismuth bestimmt; um den Antheil der Kalilauge an der Reaction festzustellen, wurden auch Versuche bei Gegenwart von überschüssigem Kali ausgeführt und der Gehalt auch dieser Lösung an Zinnoxydul und Wismuth bestimmt. Auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure wurden die Lösungen völlig klar; wurden dieselben in Sublimatlösung gegossen, so bildete sich eine dem Zinnoxydul entsprechende Menge Quecksilberchlorür. War die Mischung sehr schwach alkalisch, so ergab die erhaltene Menge Kalomel, dass noch fast alles Zinn als Oxydul vorhanden war und demnach nur ein entsprechend kleiner Theil des Wismuthoxydes zu metallischem Wismuth reducirt sein konnte, bei stärkerer Alkalisirung wurde weniger, bei Ueberschuss von Alkali gar kein Quecksilberchlorür erhalten.

Quantitative Belege.

Bei den folgenden Versuchen wurden nach R. Schneider's Vorschrift etwas mehr, als 2 g Wismuthoxyd und 0.5 g Zinnchlorür angewandt.

1. Das bei diesem Versuch in Folge des geringen Gehaltes an Alkali nicht in Reaction getretene Zinn in der zweiwerthigen Form, wurde durch Sublimat bestimmt.

$0.5\ SnCl_2 + 2\ H_2O$ entsprechen	1.0466	Quecksilberchlorür
gefunden	1.0092	die Lösung ist schwach alkalisch.
	0.9564	
	0.9486	
	0.6772	die Lösung ist stärker alkalisch.
	0.6930	

Bei Ueberschuss von Kalilauge konnte gar kein Quecksilberchlorür, weil eben sämmtliches Zinnoxydul oxydirt worden ist, erhalten werden.

II.

Andererseits wurde die braune Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure versetzt, damit das Wismuth vollständig ausgefällt wurde.

Angewandt wurden 0.5 $SnCl_2 + 2 H_2O$, welche der Theorie nach bei genügender Menge von Kalilauge nöthig sind, um 0.3081 Wismuth auszufällen.

a) Es wurde bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge gearbeitet.

Berechnet	0.3081	Wismuth
Gefunden	0.2838	»
	0.2816	»
	0.2850	»

b) Bei schwacher Alkalescenz wurden folgende Resultate erzielt.

Gefunden	0.0608	Wismuth
	0.0736	»

c) Bei äusserst schwacher Alkalescenz wurden noch geringere Mengen, bis zu 0.0203, Wismuth gefunden.

Die beträchtlichen Verluste an metallischem Wismuth erklären sich dadurch, dass dasselbe in feinst vertheiltem Zustande bei Luftzutritt in Salzsäure etwas löslich ist, zudem mussten grosse Mengen Salzsäure angewendet werden, um aus den voluminösen Flüssigkeitsmengen relativ kleine Quantitäten Wismuth abzuscheiden.

III.

Zu ähnlichen Resultaten wie bei I. führte auch der Nachweis des Zinnchlorürs mit Jodlösung.

Durch diese Analysen wurde doch zur Genüge bewiesen, dass es ein wesentlicher Unterschied ist, ob die Flüssigkeit stark oder schwach alkalisch ist und dass in stark alkalischen Lösungen ganz andere Resultate erzielt werden, als in schwach alkalischen. R. Schneider setzt, um zu dem Wismuthostannat zu gelangen, allerdings nach und nach Kalilauge hinzu und vervollständigt so die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Wismuthoxyd; um die bei dieser Reaction entstehende »Verbindung« niederzuschlagen, behandelt er die Flüssigkeit jedesmal unter Kochen mit concentrirten Salzlösungen, z. B. mit Soda, und erhält schliesslich einen Niederschlag, den er als einen einheitlichen Körper Wismuthostannat anspricht, während wir denselben nach dem eben geschilderten Verlauf für ein Gemenge aus Wismuth, Wismuthoxyd und Zinnsäure halten.

Als weiteres Argument, für die Existenz eines Wismuthoxyduls führt R. Schneider die dem Oxydul entsprechende Schwefelungsstufe, das Einfach-Schwefelwismuth, an. Die Litteratur, welche über diesen genannten Körper existirt, ist keineswegs so überzeugender Natur, dass nicht Zweifel betreffs der Existenz desselben berechtigt wären.

Schneider theilt in seiner Originalabhandlung vom Jahre 1856 nur wenige Resultate darüber mit, die er selbst als unvollständig

bezeichnet. Der genannte Autor versuchte die Darstellung des Sulfuretes auf zweifachem Wege[1]).

I. Indem er die aus weinsteinsaurem Wismuthoxydkali und weinsteinsaurem Zinnoxydulkali entstehende braune Lösung mit Säuren oder Salzen behandelt, die auf solche Weise erhaltenen Niederschläge unter geeigneten Bedingungen in Wasser vertheilt und Schwefelwasserstoff einleitet.

II. Soll die Darstellung des Sulfuretes noch besser nach folgender Vorschrift gelingen, die wir wörtlich wiedergeben.

»8 g (1 Aequivalent) weinsteinsaures Wismuthoxyd werden in der nöthigen Menge Aetzkali aufgelöst und die Lösung in einem verschliessbaren Gefässe mit luftfreiem Wasser bis zu etwa 1500 ccm aufgefüllt. Dazu wird unter Umschütteln eine kalische Lösung von 2 g (1 Aequivalent) krystallisirten Zinnchlorürs gefügt und durch die in Folge der Bildung von Wismuthoxydul dunkelbraune Flüssigkeit bis zur Entfärbung luftfreies Schwefelwasserstoffgas geleitet. Es fällt hierbei nur Schwefelwismuth nieder, während das Zinn in der kalihaltigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Der erhaltene Niederschlag stellt in diesem Zustande nach dem Trocknen im Wasserbade wie es scheint das Hydrat des Zweifachschwefelwismuths = BiS dar.«

R. Schneider will bei der ersten Art der Darstellung zu einem Wismuthosulfostannat gelangt sein, worin das Einfachschwefelwismuth nach seinen Worten dem Zinnsulfid gegenüber als schwache Sulfobasis zu fungiren scheint, und aus welchem die Abscheidung des Sulfurets sehr schwierig sein soll. Ob ihm das überhaupt gelungen, geht aus seiner Abhandlung gar nicht hervor, weshalb wir vor der Hand nicht näher darauf eingehen, sondern uns gleich die Besprechung der II. bereits erwähnten Darstellungsweise gestatten. Die zweite Darstellungsweise unterscheidet sich wesentlich von der ersten dadurch, dass Schneider mit überschüssiger Kalilauge arbeitet, in welchem Falle sich die Reaction nach folgendem Formelbild

$$3\,Bi_2O_3 + 3\,Sn(OK)_2 = 2\,Bi + 2\,Bi_2O_3 + 3\,K_2SnO_3$$

vollzieht. Wird nun Schwefelwasserstoff eingeleitet, so erhält man einen Niederschlag, welcher aus metallischem Wismuth und Wismuthsulfid besteht, während das Zinn als Kaliumsulfostannat in Lösung geht.

$$2\,Bi + 2\,Bi_2O_3 + 3\,K_2SnO_3 + 15\,H_2S = 2\,Bi + 2\,Bi_2S_3 + 3\,K_2SnS_3 + 15\,H_2O\,.$$

Mit der Annahme, für die die wir noch eingehendere analytische Belege bringen werden, dass nämlich Wismuthsulfuret analog dem Wismuthoxydul kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von

[1]) Pogg. Annal. 97, Jahrg. 1856. S. 480—482.

Wismuth und Wismuthsulfid ist, stimmen auch alle von Schneider angeführten Eigenschaften des vermeintlichen Sulfurets überein.

Das Wismuthsulfuret soll (im Gegensatz zum Wismuthoxydul) beim Drücken oder Reiben sich zu metallisch glänzenden Plättchen vereinigen und von erwärmter Chlorwasserstoffsäure in der Weise zersetzt werden, dass unter Schwefelwasserstoffentwickelung Wismuthchlorid in Lösung tritt und metallisches Wismuth sich als graue, schwammige Masse abscheidet. Bei völligem Abschluss der Luft erhitzt, soll das Wismuthsulfuret, ohne Schwefel abzugeben, eine höhere Temperatur als der Wismuthglanz ertragen können.

Alle diese Eigenschaften stimmen aufs Genaueste, wie wir uns öfter überzeugt haben, mit den Eigenschaften eines Gemenges von Wismuth und Wismuthsulfid überein. Und wie keine einzige, charakteristische Eigenschaft des Sulfurets angeführt wird, kennen wir auch keine des Wismuthoxyduls; wir wollen an dieser Stelle nicht unterlassen, nochmals darauf hinzuweisen, dass die Angaben über die Eigenschaften des Oxyduls überhaupt einen ganz auffallenden Mangel an Uebereinstimmung zeigen.

Nach Vogel soll es in Salzsäure löslich sein. Nach Schneider zerfällt es, nach Art der Suboxyde, damit behandelt in Wismuth und Wismuthoxyd. Nach Schneider oxydirt sich das im Vacuum getrocknete Oxydul an der Luft nur in geringem Maasse, nach Muir ist es luftbeständig; nach Schneider geht es beim Erhitzen an der Luft augenblicklich unter Verglimmung in Wismuthoxyd über. Nach Muir ist genannter Vorgang nicht von einer Glimmerscheinung begleitet. Nach Schiff soll die Nichtamalgamationsfähigkeit mit Quecksilber, auf welche wir im ersten Theile unserer Arbeit hingewiesen haben, ein besonderes Charakteristicum sein; ein Argument, das selbst Schneider anzweifelt[1]). Nach R. Schneider ist ferner charakteristisch, dass es mit dem Polirstahl keinen metallischen Strich giebt. Versuche, die wir nach dieser Richtung hin anstellten, ergaben allerdings, dass feinst vertheiltes, schwarzes Wismuth weit schwerer einen metallischen Strich annimmt, als z. B. Silber, doch haben wir beobachtet, dass das genau nach Schneider's Vorschrift dargestellte Wismuthoxydul, stark gerieben, dennoch metallglänzend wird und sich genau so verhält wie Wismuth, welches aus verdünnter Lösung mittels unterphosphoriger Säure abgeschieden und mit etwas Wismuthoxyd vermischt wurde. R. Schneider giebt auch an, dass das Wismuthoxydul unter dem Mikroskop ein völlig homogenes Aussehen zeige, während ein Gemenge von Wismuth und Oxyd deutlich als solches zu erkennen ist. Dies gilt allerdings für ein Gemenge, welches man durch Mischen von metallischem Wismuth mit Wismuthoxyd herstellt, nicht

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 58, 574 Anm.

aber für ein Gemenge, welches man erhält, wenn man beide Bestandtheile aus einer Lösung gleichzeitig niederschlägt.

Wir schliessen mit dem Bemerken, dass wir auf Grund unserer experimentellen Nachprüfung an unserer Ansicht festhalten, dass das vermeintliche Wismuthoxydul nicht als einheitlicher Körper, sondern als ein Gemenge von Wismuth und Wismuthoxyd aufzufassen ist.

Die Arbeiten über das Wismuthsulfuret werden fortgesetzt.

---

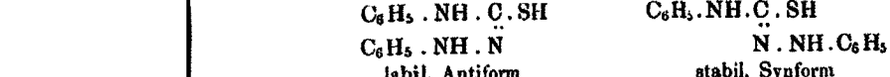
161. W. Marckwald: Ueber stereoisomere Thiosemicarbazide. II.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 10. April.)

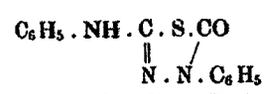
Unter obigem Titel hat der Verfasser[1]) vor sieben Jahren Beobachtungen beschrieben, welche zeigten, dass das Diphenylthiosemicarbazid und einige analog constituirte Verbindungen in zwei stereoisomeren Formen existiren. Im Laufe dieser Zeit ist die Erscheinung zum Theil von dem Verfasser selbst, zum Theil von den Herren H. Illgen[2]), H. Biermann[2]) und E. Grosch[3]) nach mehreren Richtungen hin weiter verfolgt worden. Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen im Folgenden mitgetheilt werden.

Aus der früheren Mittheilung sei recapitulirt, dass beim Zusammenbringen von Phenylsenföl und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung ein labiles Thiosemicarbazid entsteht, welches durch Schmelzen, längeres Erhitzen oder auch momentan durch Einführen von ein wenig Salzsäure in die siedende alkoholische Lösung in ein höher schmelzendes, stabiles Isomeres übergeht. Die Auffassung beider Verbindungen als stereoisomer im Sinne der Formeln:



labil, Antiform — stabil, Synform

gründete sich besonders auf das Verhalten gegen Phosgen. Während dabei die stabile Verbindung in das schon früher bekannte Phenylamilidothiobiazolon:



übergeht, lieferte die Antiform neben dieser Verbindung, deren Bildung sich durch theilweise Umlagerung der labilen in die stabile Form

[1]) Diese Berichte 25, 3098. [2]) Inaug.-Dissert. Berlin 1894.
[3]) Inaug.-Dissert. Berlin 1898.

durch die entstehende Salzsäure erklärt, das Diphenylimidobiazolonylmercaptan:

Diese Reaction hat sich im weiteren Verlaufe der Untersuchung zu einem sehr bequemen Verfahren ausgestalten lassen, um mit wenigen Centigrammen eines Thiosemicarbazids die Entscheidung über seine sterische Configuration treffen zu können. Die Thiobiazolone sind indifferent gegen Säuren und Alkalien, die Imidobiazolonylmercaptane dagegen ausgesprochene Säuren. Man verfährt daher zur Prüfung des Thiosemicarbazids so, dass man einige Centigramme mit einer Auflösung von Phosgen in Benzol übergiesst, die Flüssigkeit verdunsten lässt, den Rückstand mit Ammoniak erwärmt und vom Ungelösten abfiltrirt. Erfolgt im Filtrat durch Salzsäure eine Fällung, so lag ein Antikörper vor; andernfalls tritt höchstens eine Opalescenz von spurenweise gelöstem Thiosemicarbazid ein. Die Fällung der Imidobiazolonylmercaptane ist sehr voluminös, wodurch die Reaction mit so grosser Schärfe hervortritt.

Thiosemicarbazide aus dem unsubstituirten Hydrazin sind schon früher von Pulvermacher[1]) auf ihre Fähigkeit, in stereoisomeren Formen aufzutreten, geprüft, Stereoisomerie aber ist in keinem Falle beobachtet worden. Die in der 1-Stellung acylirten Thiosemicarbazide existiren zwar auch nur in einer Form, geben aber nach den Untersuchungen von Freund[2]) und Marckwald und Bott[3]) Umwandlungsproducte, welche auf einen Uebergang aus der Synform in die Antiform in der Hitze hinzuweisen scheinen.

Von in der 1-Stellung aliphatisch alkylirten Thiosemicarbaziden sind nur einige Derivate des Methylhydrazins von Marckwald und Sedlaczek[4]) untersucht worden. Sie existiren gleichfalls nur in einer Form. Das Studium des 1-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid's hat ergeben, dass diesem, also wohl auch den homologen Verbindungen, nach seinem Verhalten gegen Phosgen die Antiform zukommt, welche also bei den 1-alkylirten Thiosemicarbaziden die stabile Form sein dürfte.

Hier ist also ein bemerkenswerther Unterschied gegenüber dem Diphenylthiosemicarbazid festgestellt worden, bei welchem die Antiform die labile Modification darstellte. Es war daher von Interesse, die so leicht zugänglichen, aromatischen Hydrazine in ihrer grossen

[1]) Diese Berichte 27, 613. Die Bezeichnung der Stellung der Substituenten im Thiosemicarbazid wird im Folgenden nach dem Vorschlage von P. erfolgen.

[2]) Diese Berichte 29, 2483. [3]) Diese Berichte 29, 2914.

[4]) Diese Berichte 29, 1920.

Mannigfaltigkeit mit Senfölen zu vereinigen und auf ihre Fähigkeit zur Bildung stereoisomerer Thiosemicarbazide zu prüfen.

Dabei haben sich eine Reihe von Gesetzen ergeben, deren allgemeine Gültigkeit an einer sehr grossen Zahl von Fällen geprüft worden ist.

I. Phenylhydrazin vereinigt sich mit Senfölen stets zu labilen Thiosemicarbaziden der Antiform, die sich durch Erhitzen oder durch Kochen mit Spuren von Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung zur stabilen Synform umlagern.

II. Ist die Parastellung im Phenylhydrazin besetzt, so verhalten sich die Hydrazine wie die Muttersubstanz.

III. Ist die Ortho- oder Meta-Stellung besetzt, so entstehen nur stabile Thiosemicarbazide der Synform.

IV. Von der Natur des Senföles, gleichgültig ob aliphatisch oder aromatisch, oder endlich in letzterem Falle in *o*-, *m*- oder *p*-Stellung substituirt, ist die Fähigkeit zur Bildung stereoisomerer Thiosemicarbazide völlig unabhängig.

V. Die labilen Verbindungen der Antiform schmelzen stets niedriger, als die stabilen Stereoisomeren.

VI. Secundäre Hydrazine sind zur Bildung von stereoisomeren Formen nicht befähigt[1]).

Bemerkenswerthe Ausnahmen von diesen Regeln finden sich nur in der Naphtalinreihe und sind hier vielleicht auf eigenthümliche räumliche Behinderungen zurückzuführen.

Das Beobachtungsmaterial, aus welchem die vorstehenden Gesetze abgeleitet worden sind, findet sich in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt. In dieselben sind auch die wenigen, von mir schon früher beschriebenen Thiosemicarbazide aufgenommen. Im Interesse der Raumersparniss sind die Analysenresultate fortgelassen worden, doch sind nur analysirte Verbindungen in den Tabellen verzeichnet. Die oben besprochene Probe zur Configurationsbestimmung ist bei allen Thiosemicarbaziden ausgeführt worden, aber nur die Schmelzpunkte der analysirten Imidobiazolon- bezw. Thiobiazolon-Derivate sind in die Tabellen aufgenommen.

Zur Darstellung der Thiosemicarbazide verfuhr man stets so, dass alkoholische Lösungen des Senföles und Hydrazins in der Kälte vermischt wurden. Nach einigem Stehen krystallisirt dann das Thiosemicarbazid aus. Diese Verbindungen sind stets in Alkohol und Benzol in der Kälte schwer, in der Hitze mehr oder weniger leicht löslich. Die Umlagerung der labilen Form erfolgt mit Sicherheit in

[1]) Dieses Gesetz ist schon in der früheren Abhandlung nachgewiesen und hier nur der Vollständigkeit halber angeführt.

der beschriebenen Weise durch Spuren von Salzsäure, dagegen durch Erhitzen selbst über den Schmelzpunkt bisweilen nur schwierig.

Ein besonders interessanter Fall ist der des 1-*p*-Tolyl-4-*p*-Chlorphenylthiosemicarbazids. Die labile Verbindung schmilzt bei 145°, und der Schmelzpunkt bleibt nach dem Abkühlen scheinbar unverändert. Die stabile Form schmilzt nämlich nur $1^1/_2$° höher, also bei 146.5°. Die Verschiedenheit der Verbindungen ergiebt sich gleichwohl mit voller Sicherheit durch ihr Verhalten gegen Phosgen.

In Tabelle I finden sich solche Thiosemicarbazide verzeichnet, welche in beiden stereoisomeren Formen erhalten worden sind. Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse der Imidobiazolon- bezw. Thiobiazolon-Derivats ist zu bemerken, dass diese Verbindungen in den gewöhnlichen organischen Solventien in der Kälte sehr schwer, in der Hitze mehr oder weniger leicht löslich sind.

Tabelle I.

No.	Thiosemicarbazide $R_1.NH.N:C(SH).NH.R_4$ Substituenten		Schmelzpunkte der		Imidobiazolon $R_4-N.C.SH$ $OC<$ ‖ $R_1-N.N$	Thiobiazolon $R_4.NH.C.S$ ‖ $>CO$ $N.N.R_1$
	R^1	R^4	Antiform	Synform	Schmp.	Schmp.
1.	Phenyl[1])	Methyl	90—91°	163—164°	208°	240°
2.	Phenyl[1])	Phenyl	139°	176°	219—221°	188°
3.	Phenyl	*o*-Tolyl	134°	164°	—	—
4.	Phenyl[1])[2])	*p*-Tolyl	150°	176°	—	—
5.	Phenyl	*as-m*-Xylyl[3])	145°	159°	262°	126°
6.	Phenyl	*m*-Chlorphenyl	120°	168°	—	—
7.	Phenyl	*p*-Chlorphenyl	133°	165°	—	—
8.	*p*-Tolyl	Methyl	119°	169—170°	—	—
9.	*p*-Tolyl[1])[2])	Phenyl	123°	175°	—	—
10.	*p*-Tolyl[2])	*o*-Tolyl	130—131°	162—163°	—	—
11.	*p*-Tolyl[2])	*p*-Tolyl	124—125°	154°	—	—
12.	*p*-Tolyl	*as-m* Xylyl	152°	170°	—	—
13.	*p*-Tolyl	*p*-Chlorphenyl	145°	146.5°	275°	229—230°
14.	*p*-Chlorphenyl	Aethyl	137—138°	175°	—	—
15.	*p*-Chlorphenyl	Phenyl	150°	176—177°	204—205°	217°
16.	*p*-Chlorphenyl	*p*-Chlorphenyl	142°	160°	249°	155°
17.	*p*-Bromphenyl	Methyl	133°	199°	—	—
18.	*p*-Bromphenyl	Aethyl	145—146°	189—190°	190°	244°
19.	*p*-Bromphenyl	Phenyl	160°	200°	255°	216°
20.	*p*-Nitrophenyl	Methyl	206°	233°	—	—
21.	*p*-Nitrophenyl	Phenyl	198—200°	220°	—	—

[1]) Marckwald l. c.

[2]) Dixon, Chem. Soc. 61, 1012.

[3]) *as-m*-Xylylsenföl schmilzt bei 24°, nicht bei 14°, wie Marckwald u. Komoll (diese Berichte, 25, 2366) angeben.

Tabelle II enthält solche Thiosemicarbazide, welche in der 1-Stellung ein ortho- oder meta-substituirtes Phenyl enthalten und demgemäss nur in der Synform auftreten.

Tabelle II.

No.	Substituenten		Schmelzpunkt	Thiobiazolon
	R^1	R^4		Schmp.
1	*o*-Tolyl	Methyl	158—159°	—
2	*o*-Tolyl	Aethyl	130—131°	—
3	*o*-Tolyl	Phenyl	146—147°	197°
4	*o*-Tolyl [1])	*o*-Tolyl	148—149°	—
5	*o*-Tolyl [1])	*p*-Tolyl	141—142°	—
6	*o*-Chlorphenyl	Methyl	147°	—
7	*o*-Chlorphenyl	Phenyl	156°	171°
8	*o*-Nitrophenyl	Methyl	201—202°	—
9	*o*-Nitrophenyl	Aethyl	167—168°	—
10	*o*-Nitrophenyl	Phenyl	185—186°	—
11	*o*-Anisidyl	Methyl	153°	—
12	*o*-Anisidyl	Phenyl	150—151°	—
13	*m*-Chlorphenyl	Methyl	171°	—
14	*m*-Chlorphenyl	Phenyl	138—139°	185—186°
15	*m*-Chlorphenyl	*m*-Chlorphenol	142°	—
16	*m*-Bromphenyl	Methyl	127—128°	—
17	*m*-Bromphenyl	Phenyl	113°	—
18	*m*-Nitrophenyl	Methyl	176—177°	—
19	*m*-Nitrophenyl	Phenyl	164°	223°
20	*as-m*-Xylyl	Methyl	179—180°	—
21	*as-m*-Xylyl	Phenyl	149°	158°
22	*s*-Tribromphenyl	Methyl	206°	—
23	*s*-Tribromphenyl	Phenyl	203°	—
24	*s*-Tribromphenyl	*p*-Tolyl	201°	—

Es ist bereits oben erwähnt worden, dass sich in der Naphtalinreihe einige Unregelmässigkeiten gezeigt haben. Zunächst ist das α-Naphtylsenföl abweichend von allen übrigen, aliphatischen und aromatischen Senfölen, welche in den Kreis der Untersuchung gezogen worden sind, nicht befähigt, Thiosemicarbazide der Antiform zu bilden. Das β-Naphtylsenföl bildet zwar solche Thiosemicarbazide, dieselben sind aber ausserordentlich labil. Sie lagern sich schon beim Versuche, sie umzukrystallisiren, bisweilen in die stabile Form um. Daher ist die Ausbeute an Imidobiazolonen aus ihnen auch sehr gering, da mehr als 90 pCt bei der Einwirkung von Phosgen zur Synform umgelagert werden und Thiobiazolone bilden. Aus β-Naphtylsenföl und Phenylhydrazin konnte die Antiform überhaupt nicht erhalten werden.

[1]) Dixon l. c.

Dass die Thiosemicarbazide aus α- und β-Naphtylhydrazin nur in der Synform existiren würden, stand nach dem Verhalten der ortho- und meta-substituirten Phenylhydrazine zu erwarten. Um so auffälliger ist es, dass mindestens bei einem Derivate des α-Naphtylhydrazins, dem 1-α-Naphtyl-4-phenylthiosemicarbazid, die Synform existenzfähig zu sein scheint. Als Schmelzpunkt dieser Verbindung fand M. Freund[1]) 135°. In der That zeigt der Körper, in üblicher Weise dargestellt, diesen Schmelzpunkt. Beim Aufkochen der alkoholischen Lösung mit einem Tropfen Salzsäure lagert er sich in ein bei 220° schmelzendes Isomeres um. Die Molekulargrösse beider Verbindungen wurde in alkoholischer Lösung nach der Siedemethode bestimmt und die Werthe 306 bezw. 311, anstatt des berechneten 293, gefunden. Hiernach sollte man annehmen, dass in der niedriger schmelzenden Verbindung die labile Antiform vorliegt. Damit steht allerdings das Verhalten gegen Phosgen nicht im Einklang, welches mit beiden isomeren Thiosemicarbaziden dasselbe Thiobiazolon vom Schmp. 224° giebt, das schon von Freund beschrieben worden ist. Derselbe giebt als Schmelzpunkt 219° an. Ob das Verhalten dieser Isomeren bei der Phosgenreaction auf eine überaus grosse Labilität der Synform zurückzuführen ist, was ich für wahrscheinlich halte, oder ob die Isomerie hier anderer Art ist, bleibe dahingestellt.

Das 1-β-Naphtyl-4-phenyl-thiosemicarbazid hat Freund ebenfalls beschrieben und den Schmelzpunkt 202° beobachtet. Abweichend hiervon giebt Dixon[2]) den Schmelzpunkt 184—184.5° an. Wir konnten die Verbindung nur mit dem von Freund angegebenen Schmelzpunkt erhalten und nachweisen, dass ihr die Synform zukommt. Vielleicht ist die abweichende Beobachtung Dixon's auf Unreinheit seines Präparates zurückzuführen. Doch ist die Möglichkeit, dass es sich auch hier um eine äusserst labile Antiverbindung handelt, nicht von der Hand zu weisen.

Tabelle III.

No.	Substituenten		Schmelzpunkte der		Imido-biazolon Schmp.	Thio-biazolon Schmp.
	R^1	R^4	Antiform	Synform		
1.	Phenyl[3])	α-Naphtyl	—	183°	—	160°
2.	p-Tolyl	α-Naphtyl	—	184°	—	—
3.	o-Tolyl	α-Naphtyl	—	176°	—	—
4.	p-Bromphenyl	α-Naphtyl	—	185°	—	—
5.	Phenyl[3])	β-Naphtyl	—	191°	—	—
6.	p-Tolyl	β-Naphtyl	125°	184°	275°	210°
7.	p-Bromphenyl	β-Naphtyl	183°	202°	278°	254°

[1]) Diese Berichte 24, 4178. [2]) l. c.
[3]) Dixon l. c.

Tabelle IV.

No.	Substituenten R^1	R^4	Schmelzpunkt	Thiobiazolon Schmp.
1.	α-Naphtyl	Methyl	195°	—
2.	α-Naphtyl	Aethyl	149°	—
3.	α-Naphtyl	Phenyl	(185°) 202°	224°
4.	α-Naphtyl	p-Tolyl	169°	—
5.	α-Naphtyl	α-Naphtyl	192°	—
6.	α-Naphtyl	β-Naphtyl	179°	238°
7.	β-Naphtyl	Methyl	209°	158°
8.	β-Naphtyl	Aethyl	169°	—
9.	β-Naphtyl[1])	Phenyl	202°	199°
10.	β-Naphtyl	o-Tolyl	192°	—
11.	β-Naphtyl	p-Tolyl	195°	—
12.	β-Naphtyl	α-Naphtyl	207°	—
13.	β-Naphtyl	β-Naphtyl	187°	—

Im Anschluss an diese Versuche habe ich auch die Hydroxylthioharnstoffe auf ihre Fähigkeit zur Bildung stereoisomerer Formen geprüft, indessen mit negativem Ergebniss. Da diese Verbindungen, welche in grösserer Zahl von Voltmer[2]) beschrieben worden sind, äusserst zersetzliche Körper sind, welche sich kaum umkrystallisiren lassen, so wurden auch die beständigeren Alkyloxythioharnstoffe in den Kreis der Untersuchung gezogen. Neu dargestellt wurden Methyl- und Aethyl-Benzyloxythioharnstoff, $R.NH.CS.NH.O.CH_2.C_6H_5$, welche sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Methyl- bezw. Aethyl-Senföl mit α-Benzylhydroxylamin bilden und beim Abdunsten des Lösungsmittels im Exsiccator in Krystallen zurückbleiben. Beide lassen sich aus siedendem Ligroïn umkrystallisiren und werden dann in langen, weissen, verfilzten Nadeln erhalten, welche in den meisten Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser und Ligroïn, schon in der Kälte leicht löslich sind. Die Methylverbindung schmilzt bei 87°, die Aethylverbindung bei 67°.

$C_9H_{12}N_2OS$. Ber. N 14.3. Gef. N 14.5.
$C_{10}H_{14}N_2OS$. Ber. S 15.2. Gef. S 15.1.

Berlin, im April 1899.

---

[1]) Vergl. Dixon l. c., Freund l. c.
[2]) Diese Berichte 24. 878.

162. E. Grosch: Ueber *o*-Chlorphenylsenföl.

Mitgetheilt von W. Marckwald.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 10. April; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald).

Die in der Ueberschrift genannte Verbindung ist von A. W. Hofmann[1]) nach Versuchen von Paul Meyer beschrieben worden. Die Verbindung wurde aus »flüssigem Nitrochlorbenzol« durch Ueberführen in das Chloranilin, dann in den Dichlorphenylthioharnstoff, endlich durch Spalten dieses letzteren mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen. Das Senföl wird als starr, Schmp. 44—45°, Sdp. 249—250°, beschrieben. Der Autor fügt hinzu: »Die Senföle des Para- und Ortho-Chloranilins zeigen also ganz dieselben Eigenschaften, und man könnte sie für identisch halten, wenn die ihnen entsprechenden Harnstoffe keine so verschiedenen Schmelzpunkte (168° und 145°) zeigten.«

Aus dem Nachfolgenden ergiebt sich, dass Hofmann in der That nur *p*-Chlorphenylsenföl in Händen hatte. Demgemäss muss auch der Thioharnstoff unreine Paraverbindung gewesen sein.

Wenn man *o*-Chloranilin in der üblichen Weise mit Schwefelkohlenstoff mit oder ohne Zusatz von alkoholischem Kali kocht, so vollzieht sich die zu erwartende Bildung des Di-*o*-Chlorphenylthioharnstoffes nicht. Es entsteht vielmehr ein Oel, welches mit Salzsäure unter Bildung von Chloranilinchlorhydrat in Lösung geht und wohl chlorphenylthiocarbaminsaures Chloranilin,

$$C_6H_4Cl\,.\,NH\,.\,CS\,.\,SH\,.\,(NH_2\,.\,C_6H_4Cl),$$

darstellt. An diesem Ergebniss ändert weder fünfzigstündiges Sieden, noch selbst Erhitzen im Einschlussrohr bis auf 200° irgend etwas.

Dagegen lässt sich der Di-*o*-chlorphenylthioharnstoff durch Einwirkung von Thiophosgen auf *o*-Chloranilin leicht und glatt gewinnen. Zu dem Zwecke wird in eine Benzollösung der Base (4 Moleküle) die berechnete Menge Thiophosgen (1 Molekül) eingetragen, vom abschiedenen salzsauren Chloranilin abgesogen und der Thioharnstoff aus der Benzollösung durch Abdunsten gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt er bei 141°.

$C_{13}H_{10}N_2SCl_2$ Ber. N 9.46, Gef. N 9.68.

Der Schmelzpunkt weicht von dem von P. Meyer gefundenen (145°) nicht erheblich ab. Dass gleichwohl dieser Autor nicht den Thioharnstoff aus *o*-Chloranilin, sondern den aus der Paraverbindung in Händen hatte, folgt mit Sicherheit erst aus den Eigenschaften des *o*-Chlorphenylsenföls.

[1]) Diese Berichte 13, 14.

Zur Darstellung dieser Verbindung braucht man nicht vom Thioharnstoff auszugehen. Die Bildung vollzieht sich direct aus Thiophosgen und *o*-Chloranilin, wenn man, wie oben angegeben, verfährt, aber die Componenten im Verhältniss von ein auf drei Moleküle wirken lässt. Das Senföl wird aus der Benzollösung als Oel erhalten, welches bei 248° siedet und auch im reinen Zustande in der Kälte nicht erstarrt.

C_7H_4NSCl Ber. N 8.28, Gef. N 8.42.

Aus dem *o*-Chlorphenylsenföl wurde durch Einwirkung von Anilin der *o*-Chlordiphenylthioharnstoff dargestellt und völlig identisch mit dem aus Phenylsenföl und *o*-Chloranilin erhaltenen Product gefunden. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich und schmilzt bei 163°.

$C_{13}H_{11}N_2SCl$. Ber. N 10.68. Gef. N 10.50.

Ob das eigenartige Verhalten des *o*-Chloranilins gegen Schwefelkohlenstoff auf sterische Behinderung zurückzuführen ist, welche sich allerdings beim *o*-Toluidin nicht merklich geltend macht, beabsichtige ich weiter zu untersuchen.

Berlin, im April 1899. W. Marckwald.

163. W. Marckwald: Ueber die Silbersalze der *d*-, *l*- und *dl*-Methyläthylessigsäure und die Synthese der *d*-Valeriansäure.

[Aus dem II. chem. Univers.-Labor. zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. März.)

In einer »Ueber Racemkörper« betitelten Abhandlung hat F. W. Küster[1]) aus den für das Silbersalz der activen und inactiven Methyläthylessigsäure vorliegenden Löslichkeitsangaben den Schluss gezogen, dass das leichter lösliche, inactive Salz eine Racemverbindung sein müsse und ein inactives Gemenge nicht sein könne.

Die rechnerische Grundlage, auf welcher der Autor seine Schlüsse aufbaut, ist nicht einwandsfrei. Er zieht die gesättigte *l*-Silbervaleratlösung[2]), welche 7 g Salz im Liter enthält, als 0.03-normal, anstatt 0.033-normal in Rechnung, was einen Fehler von 10 pCt. bedeutet. Er nimmt ferner an, dass diese gesättigte Silbervaleratlösung, wie im allgemeinen 0.03-normale Lösungen von Salzen einwerthiger Säuren und Basen, zu 90 pCt. in die Ionen gespalten sei. Gegen diese An-

[1]) Diese Berichte 31, 1847.

[2]) Schütz und Marckwald, diese Berichte 29, 58.

nahme sprechen aber die Untersuchungen, welche Rudolphi[1]) und H. Goldschmidt[2]) über die Leitfähigkeit gesättigter Lösungen von Silber-Acetat, -Propionat, -Butyrat, -*i*-Butyrat, -*i*-Valerat angestellt haben. Berechnet man aus den von diesen Autoren gefundenen Werthen die elektrolytische Dissociation nach der Formel $i = \frac{\lambda_r}{\lambda_\infty}$, so ergeben sich in abgerundeten Zahlen folgende Werthe:

Concentr. d. gesätt. Lösung		Dissociation Gef.	Ber.[3])
Acetat	0.07 n	71 pCt.	88.
Propionat	0.05 n	74 »	89.
Butyrat	0.03 n	70 »	90.
i-Butyrat	0.05 n	72 »	89.
i-Valerat	0.01 n	84 »	94.

Es genüge, hier auf diese Erscheinung aufmerksam zu machen. Die Frage zu erörtern, auf welche Ursache diese Abweichung zurückzuführen ist, würde an dieser Stelle zu weit führen. Jedenfalls stehen sie der Annahme Küster's, dass die gesättigte Lösung des activen Silbervalerats zu 90 pCt. in die Ionen gespalten sei, im Wege und erschüttern die daraus gezogenen Schlüsse.

Diese Ueberlegung veranlasste mich, mich mit den genannten Silbersalzen nochmals zu beschäftigen. Man konnte die Frage, ob das inactive Salz ein *dl*-Gemisch oder eine *r*-Verbindung darstellt, durch Lösungsversuche entscheiden, worauf erst kürzlich Bakhuis-Roozeboom[4]) hingewiesen hat. Wenn man gleichzeitig inactives und actives Salz im Ueberschuss dem Wasser zur Lösung darbietet, so muss, wenn das inactive Salz *dl*-Gemisch ist, nur dieses in Lösung gehen und also eine inactive Lösung entstehen, im anderen Falle muss dagegen neben dem racemischen auch actives Salz in Lösung gehen.

Mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt, machte ich die überraschende Beobachtung, dass die Löslichkeitsangaben, die sich in der Litteratur über das inactive methyläthylessigsaure Silber finden, obwohl die Angaben verschiedener Autoren übereinstimmen, unrichtig sind. Die Löslichkeit dieses Salzes ist zuerst von Conrad und Bischoff[5]) nach der V. Meyer'schen Methode[6]) bestimmt worden.

Auf die Unsicherheit dieser Methode für schwerlösliche Verbindungen hat Raupenstrauch[7]) bereits hingewiesen. Sie ergiebt sich auch aus den unzulässig grossen Abweichungen, welche die einzelnen

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 277.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 91.
[3]) Vergl. Nernst, Theor. Chem. S. 301.
[4]) Diese Berichte, 32, 537.
[5]) Ann. d. Chem. 204, 157.
[6]) Diese Berichte 8, 998.
[7]) Monatshefte f. Chem. 6, 563.

Beobachtungen von Conrad und Bischoff zeigen. Sie bestimmten die Löslichkeit bei 20° zu 1.035, 1.170, 1.151, 1.128 Theile auf 100 Theile Wasser.

Sehr viel umfangreichere Bestimmungen der Löslichkeit dieses Salzes hat Sedlitzky[1]) nach der Raupenstrauch'schen Methode durchgeführt. Diese besteht darin, dass einerseits eine in der Wärme hergestellte, also für die Beobachtungstemperatur übersättigte Lösung (Abkühlungsmethode), andererseits eine kalte, ungesättigte Lösung mit überschüssigem Salz (Erwärmungsmethode) bei der Beobachtungstemperatur im Schüttelapparat bewegt wird. Ein solches Paar von Bestimmungen liefert also eine gegenseitige Controlle. Sedlitzky fand die Löslichkeit nach der Abkühlungsmethode bei 18° zu 1.1717 Theilen, nach der Erwärmungsmethode bei 20.3° zu 1.1809 Theilen auf je 100 Theile Wasser. Dazu ist zu bemerken, dass H. Goldschmidt[2]) die Löslichkeit des Silber-Propionats und -Isobutyrats nicht in Uebereinstimmung mit den von Raupenstrauch nach seiner Methode ausgeführten Bestimmungen fand, wenn auch die Abweichungen nur einige Procente betrugen.

Nach meinen Beobachtungen nun ist die Löslichkeit des inactiven methyläthylessigsauren Silbers viel geringer, als die genannten Autoren angeben. Alle im Folgenden erwähnten Löslichkeitsbestimmungen wurden so ausgeführt, dass entweder die heissgesättigte Lösung des Salzes erkalten gelassen oder auch das Salz mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser übergossen, in jedem Falle aber mit einem reichlichen Ueberschuss an ungelöstem Salz sechs Stunden lang mit einer kräftigen Schüttelmaschine bei der gewünschten Temperatur geschüttelt wurde. Die Lösungen wurden dann, da es mir auf eine über ein Procent hinausgehende Genauigkeit nicht ankam, in einfacher Weise schnell abfiltrirt, mit einer Normalpipette von 20 ccm abgemessen und die in diesem Volumen enthaltene Menge Salz durch Titration mit $^1/_{20}$ *n*-Ammoniumrhodanatlösung bestimmt. Hierbei diente Eisenammoniumsulfat als Indicator, doch ist zu beachten, dass valeriansaures Eisenoxyd in neutraler Lösung unlöslich, die Lösung also mit Schwefelsäure anzusäuern ist. Für das inactive Silbersalz fand ich die Löslichkeit bei 16°:

100 ccm Lösung enthalten 0.880 g Salz (durch Titration),
» » » » 0.869 g » (durch directe Wägung)[3]).

Bei 20° enthalten 100 ccm Lösung, wie durch zwei von einander ganz unabhängige Einzelversuche ermittelt wurde, 0.939 g bezw. 0.942 g.

---

[1]) Monatshefte f. Chem. 8, 573. [2]) l. c.

[3]) Beim Eindampfen der Lösung wird das Silbersalz etwas gebräunt abgeschieden. Deshalb ist diese Bestimmung ungenauer und hier nur zur Controlle angeführt.

Dies vorausgeschickt, komme ich nunmehr auf die Versuche zurück, welche die Frage entscheiden sollten, ob das inactive methyläthylessigsaure Silber ein *dl*-Gemisch oder eine *r*-Verbindung ist. 5 g des inactiven und 3 g des *l*-Salzes wurden in einem Kolben mit 400 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, nach kräftigem Durchschütteln erkalten gelassen und dann bei 16° sechs Stunden lang geschüttelt. Dann wurde die Lösung abfiltrirt und in einem kleinen Theil die Concentration bestimmt. Dieselbe wurde zu 0.874 g Silbersalz auf 100 ccm Lösung gefunden, d. h. also genau so gross wie sie nach den oben angeführten Bestimmungen unter der Voraussetzung zu erwarten war, dass nur inactives Salz in Lösung gegangen war. Die Lösung war in Uebereinstimmung damit inactiv. Da aber die Activität selbst einer gesättigten Lösung des *d*-valeriansauren Silbers wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes sehr gering ist, so wurden 300 ccm der obigen Lösung mit der berechneten Menge Chlornatrium umgesetzt, die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung auf etwa $^1/_{20}$ ihres Volumens eingedampft, und diese concentrirte Lösung des Natriumsalzes im Polarisationsapparat geprüft und inactiv befunden. Zur Gegenprobe wurde auch das von der obigen Lösung abfiltrirte Silbervalerat mit Kochsalz umgesetzt, und die Lösung des Natriumsalzes stark rechtsdrehend befunden.

Ein zweiter Versuch, dessen Ergebniss zwar nach dem Vorausgehenden selbstverständlich war, der aber eine willkommene Controlle desselben bildet, wurde in der Weise angestellt, dass 400 ccm einer gesättigten Lösung des *l*-Silbervalerats mit 5 g des inactiven Salzes bei 16° zwei Tage lang geschüttelt wurden. Dann wurde vom Ungelösten abfiltrirt. Das Filtrat war inactiv, auch nachdem es in der oben beschriebenen Weise mit Kochsalz umgesetzt und concentrirt worden war. Die Concentration ergab sich zu 0.880 g Salz auf 100 ccm, also der Löslichkeit des inactiven Salzes entsprechend. Das als Bodenkörper zurückgebliebene Silbersalz wurde gleichfalls mit Chlornatrium umgesetzt und die optische Activität der Natriumsalzlösung festgestellt.

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass das inactive methyläthylessigsäure Silber als *dl*-Silbervalerat anzusprechen ist. Dieses Ergebniss zeigte zugleich einen bequemen Weg an, um die Synthese der natürlichen, activen Valeriansäure, welche mir früher in Gemeinschaft mit Schütz[1]) nur unvollkommen gelungen war, zu Ende zu führen. Wir hatten durch Ueberführung der synthetischen Methyläthylessigsäure in das Brucinsalz und häufig fractionirte Krystallisationen des Salzes zwar reine *l*-Valeriansäure darstellen können, welche $\alpha_D = 16.67°$ zeigte, dagegen hatten wir die *d*-Valeriansäure nur bis zu einem Drehungsvermögen $\alpha_D = 10°$ anreichern können.

[1]) l. c.

Die *d*-Valeriansäure kann durch Oxydation des activen Amylalkohols ebensowenig in reinem Zustande gewonnen werden, wie dieser Alkohol selbst bisher rein dargestellt worden ist. Wohl aber hat H. J. Taverne[1]) die Säure als Spaltungsproduct des Convolvulins aufgefunden und isolirt. Die von uns synthetisch erhaltene Säure besteht, wie ihr Drehungsvermögen zeigt, aus einem Gemenge von etwa 60 Theilen *d*-Säure und 40 Theilen inactiver Säure.

Nach den obigen Versuchsergebnissen musste es leicht gelingen, aus diesem Gemenge die active Säure in Form des Silbersalzes rein abzuscheiden. Zu dem Zwecke wurden 16.2 g der Säure von + 10° Drehungsvermögen mit Ammoniak neutralisirt, in 1.8 L Wasser gelöst, die siedende Lösung mit 27 g Silbernitrat, gelöst in 0.2 L Wasser, versetzt, aufgekocht und die fast klare Lösung erkalten gelassen. Da sich im Ganzen 33.4 g Silbersalz bilden konnten, wovon 20.0 g *d*-Salz und 13.4 g *dl*-Salz, so wurde die Menge des Wassers wie angegeben gewählt, damit alles *dl*-Salz in Lösung bleiben konnte. Das nach dem Erkalten auskrystallisirte Silbersalz (17 g) wurde, da es ohne Schütteln abgeschieden und daher vielleicht nicht völlig rein war, nach dem Abfiltriren nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Diese Operation ist zwar wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes mit beträchtlichen Verlusten verknüpft, was aber bei dem rein theoretischen Interesse der Untersuchung nicht in Betracht kam. 8.5 g des so gewonnenen Silbersalzes wurden mit heissem Wasser übergossen, die berechnete Menge Chlornatrium zugefügt und durchgeschüttelt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung des *d*-valeriansauren Natriums wurde auf etwa 15 ccm eingedampft und im Scheidetrichter mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Die Glaubersalzlösung wurde sodann von der oben schwimmenden Valeriansäure getrennt und noch zweimal ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde nach dem Abdunsten des Lösungsmittels mit dem Hauptproduct vereinigt, dieses über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und destillirt. Die constant bei 174° siedende Säure zeigte im 5 cm-Rohr bei Zimmertemperatur $\alpha_D = +8°10'$; für die natürliche Säure ergiebt sich aus den Beobachtungen von Taverne in gleicher Schicht die Drehung + 8° 21' und aus unserer früheren Beobachtung der *l*-Säure — 8°20' für eine Temperatur von 20°. Darnach lag also reine *d*-Valeriansäure vor.

Die *d*- und *l*-Valeriansäure müssen selbstverständlich in allen Eigenschaften, welche nicht von der sterischen Configuration abhängig sind, übereinstimmen. Das *d*-valeriansaure Silber zeigte nun nach den Angaben von Taverne eine wesentlich andere Löslichkeit in Wasser, als sie von Schütz und mir für das *l*-Salz gefunden worden

[1]) Rec. d. trav. chim. d. P.-B. 13, 187.

ist. Wir fanden in 100 ccm Lösung bei 16° in zwei Versuchen 0.675 g und 0.692 g und bei 18° 0.706 g *l*-valeriansaures Silber, dagegen fand Taverne, der die Bestimmung nach der V. Meyer'schen Methode vornahm, in vier unter einander übereinstimmenden Bestimmungen bei 15° die Löslichkeit des Silbersalzes der natürlichen *d*-Valeriansäure zu 1.16 g auf 100 ccm. Taverne erwähnt, dass dieses Salz demnach die gleiche Löslichkeit zeigt, wie sie für das inactive methyläthylessigsaure Silber angegeben ist, und betrachtet dies u. A. als einen Constitutionsbeweis für seine Säure.

Ich habe oben gezeigt, dass die Löslichkeit des inactiven Salzes sehr viel geringer ist, als früher angegeben worden ist. Ferner war die von Taverne anscheinend als selbstverständlich angenommene Uebereinstimmung in der Löslichkeit des activen und inactiven Silbersalzes durchaus unwahrscheinlich. Endlich aber mussten die beiden entgegengesetzt activen Salze übereinstimmende Löslichkeiten zeigen.

Ich habe daher zunächst die Löslichkeit des Silbersalzes meiner synthetischen *d*-Valeriansäure nach der angegebenen Methode bestimmt und fand, dass 100 ccm Lösung bei 16° 0.680 g, bei 20° 0.735 g (in einer zweiten Bestimmung 0.724 g) *d*-Salz enthalten. Es ergab sich also die erwartete Uebereinstimmung mit dem *l*-Salz. Ich habe sodann aus einer kleinen Probe der natürlichen *d*-Valeriansäure, welche mir Hr. Dr. Taverne für diesen Zweck gütigst zur Verfügung stellte, das Silbersalz dargestellt und fand in 100 ccm Lösung bei 20° 0.732 g Salz. Woher die abweichenden Beobachtungen von Taverne rühren, vermag ich nicht aufzuklären.

Die im Vorstehenden beschriebene Reindarstellung der *d*-Valeriansäure hat insofern ein gewisses allgemeineres Interesse, als es bei der üblichen Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Componenten häufig nur gelingt, den einen activen Bestandtheil rein abzuscheiden. Man wird das andrerseits resultirende Gemisch des entgegengesetzt activen Bestandtheiles und ungespaltener Racemverbindung dann entmischen können, wenn es gelingt, irgend ein Derivat der inactiven Verbindung aufzufinden, welches als *d-l*-Gemisch existirt. Uebrigens habe ich dieses Princip im hier besprochenen Falle nicht zum ersten Male durchgeführt, um die quantitative Entmischung einer Racemverbindung zu erreichen. In dem von mir beschriebenen Verfahren zur Gewinnung der *l*-Weinsäure[1]) habe ich bereits das im Verlaufe dieses Verfahrens resultirende Gemenge von Traubensäure und *d*-Weinsäure durch Ueberführung in die Natriumammoniumsalze nach diesem Princip entmischt.

Berlin, im April 1899.

[1]) Diese Berichte 29, 42.

164. Ernst Jänecke: Ueber Amidodiäthylketon und Amidodiäthylcarbinol.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 10. April.)

Der erste Theil der vorliegenden Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchungen über Amidoketone, welche von Hrn. Professor Gabriel und seinen Schülern ausgeführt worden sind. Das von mir dargestellte Amidodiäthylketon, $C_2H_5 . CO . CH(CH_3) . NH_2$, reiht sich den bisher gewonnenen fetten Amidoketonen an, welche die Amidogruppe an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom enthalten. Diese sind: Amidoaceton[1]), Amidoäthylmethylketon[2]), Amidopropylmethylketon[3]), Amidobutylmethylketon[2]), Amidohexylmethylketon[4]), Isoamylamidoaceton[4]).

Der zweite Theil der Arbeit beschäftigt sich im Wesentlichen mit der Darstellung von Amidodiäthylcarbinol,

$$C_2H_5 . CH(OH) . CH(NH_2) . CH_3,$$

welches durch Reduction sowohl von Amidodiäthylketon, als auch von Isonitrosodiäthylketon mit Natriumamalgam in saurer Lösung bereitet wurde. Diese Darstellung eines secundären Aminoalkohols lässt sich leicht verallgemeinern, sobald die entsprechenden Isonitrosoketone gegeben sind:

$$\begin{matrix} X . CO \\ Y . C : N . OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} X . CH(OH) \\ Y . CH . NH_2 \end{matrix}$$

I. Amidodiäthylketon, $CH_3 . CH(NH_2) . CO . C_2H_5$.

Zur Darstellung von Amidodiäthylketonchlorhydrat werden 11.5 g Isonitrosodiäthylketon[5]) allmählich in eine mit Wasser gekühlte Lösung von 45 g krystallisirtem Zinnchlorür in 65 ccm rauchender Salzsäure eingetragen. Die entstandene hellgelbe Lösung entzinnt und concentrirt man genau nach der für die Bereitung des Amidoacetonchlorhydrats (diese Berichte 26, 2200) gegebenen Vorschrift und gewinnt schliesslich im Vacuum einen gelblichen Syrup, welcher mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen, vom Salmiak abfiltrirt und soweit eingeengt wird, dass

[1]) Gabriel und Pincus, diese Berichte 26, 2199.

[2]) Künne, diese Berichte 28, 2036.

[3]) Gabriel und Pincus, diese Berichte 26, 2208; Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 1037; Kalischer, diese Berichte 28, 1513.

[4]) Behr-Bregowski, diese Berichte 30, 1515.

[5]) Dargestellt nach Claisen und Manasse, diese Berichte 22, 527: die Ausbeute betrug 8.5—12.7 g aus 17.2 g Diäthylketon, d. h. 37—55 pCt. der Theorie. Der Isonitrosokörper schmilzt bei 69—72°.

sich beim Stehen im Exsiccator nadelförmige Krystalle abscheiden. Dieselben sind hygroskopisch. Ihre Lösung reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Durch Zusatz von absolut trocknem Aether zu der alkoholischen Lösung kann man das salzsaure Amidodiäthylketon als rein weisse, seidenglänzende Krystalle fällen.

Das bei 100° getrocknete Salz schmilzt bei 128° zu einer gelben Flüssigkeit.

0.1963 g Sbst.: 0.3123 g CO_2, 0.1647 g H_2O.
0.1724 g Sbst.: 0.1809 g AgCl.
0.3302 g Sbst.: 28.9 ccm N (26°, 757 mm).

$C_5H_{12}NOCl$. Ber. C 43.63, H 8.75, N 10.21, Cl 25.78.
Gef. » 49.39, » 9.32, » 10.04, » 25.94.

Der Versuch, aus der concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Amidodiäthylketons mit Hülfe von festem kohlensaurem Kali das Amidodiäthylketon selbst darzustellen, scheiterte, da sich sofort, selbst bei möglichstem Abschluss von Luft, ein stark nach Pyrazin riechendes Oel abschied, welches keine reducirenden Eigenschaften zeigte und unter einem Druck von ca. 30 mm bei 115° siedete, was mit den Angaben von Gabriel und Posner (diese Berichte 27, 1037), das Diäthyldimethylpyrazin siede bei 756 mm Druck zwischen 210—212°, wohl harmonirt. Das Oel erstarrte mit Wasser leicht zu einem Hydrat.

Das Pikrat, $C_5H_{11}NO . C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich ab, wenn 0.7 g salzsaures Salz mit einer warmen Lösung von 1.2 g Pikrinsäure in 5 ccm Normalnatronlauge und 15 ccm Wasser versetzt wird; es bildet hellgelbe kleine Rhomboëder vom Schmp. 132°.

0.1893 g Sbst.: 0.2743 g CO_2, 0.0800 g H_2O.
0.1653 g Sbst.: 24.4 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{11}H_{14}N_4O_8$. Ber. C 39.98, H 4.25, N 17.01.
Gef. » 40.37, » 4.80, » 17.13.

Um das Chloroplatinat, $(C_5H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$, zu erhalten, werden 2 g Chlorhydrat in 10 ccm Alkohol mit 10 ccm alkoholischer Platinchloridlösung (10 proc.) versetzt, der geringe Niederschlag von Platinsalmiak abfiltrirt und zum Filtrat mit noch 50 ccm zehnprocentiger Platinchloridlösung gefügt; es scheiden sich allmählich schöne, gelbe, längliche Krystalle ab, welche nach vorhergehendem Sintern bei 154° schmelzen.

0.1753 g Sbst.: 0.0561 g Pt.

$C_{10}H_{24}N_2O_2PtCl_6$ Ber. Pt. 31.98. Gef. 32.00.

Aethylmethylimidazolyl-μ-mercaptan, $C_6H_{10}N_2S$, scheidet sich in seidenglänzenden, in kochendem Wasser löslichen Nadeln ab, wenn man eine Lösung von äquimolekularen Mengen Amidodiäthyl-

ketonchlorhydrat mit Rhodankalium auf dem Wasserbade erwärmt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 . CH . NH_2 . HCl \\ C_2H_5 . CO \end{matrix} + KSCN - KCl - H_2O = \begin{matrix} CH_3 . C . NH \\ C_2H_5 . C . N \end{matrix} \Big\rangle C . SH \text{ oder } \begin{matrix} CH_3 . C . N \\ C_2H_5 . C . NH \end{matrix} \Big\rangle C . SH.$$

0.1963 g Sbst.: 0.3630 g CO_2, 0.1283 g H_2O.
0.1753 g Sbst.: 0.2903 g $BaSO_4$.
0.1893 g Sbst.: 31.2 ccm N (13°, 785 mm).

$C_6H_{10}N_2S$. Ber. C 50.65, H 7.05, N 19.76, S 22.55.
Gef. » 50.43, » 7.26. » 19.42, » 22.77.

Die vorliegende Verbindung ist isomer — vielleicht identisch — mit der Verbindung, welche Gabriel und Posner[1]) mit Hülfe von Rhodankalium aus Amidopropylmethylketon nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_3 . CO \\ C_2H_5 . CH . NH_2 \end{matrix} + HCNS = C_6H_{10}N_2S + H_2O$$

dargestellt haben und für welche, da sie analog bereitet worden ist, dieselben beiden Constitutionsformeln in Betracht kommen. Bei dem Versuch, durch eine Schmelzpunktsbestimmung beider Körper nebeneinander die Identität festzustellen, schwärzten sie sich gleichmässig von etwa 270° an, ohne dass sich ein scharfer Schmelzpunkt wegen der starken Schwärzung wahrnehmen liess. Doch wird die Identität durch einen Vergleich des Goldsalzes und Pikrates des Aethylmethylimidazols, welches aus den Schwefelkörpern verschiedener Herkunft bereitet wurde, wahrscheinlich gemacht.

Aethylmethylimidazol.

Die Oxydation der Mercaptoverbindung mit Salpetersäure sowie mit Aethylnitrit lieferte nur schlechte Ausbeuten an Aethylmethylimidazol. Die Oxydation mit Salpetersäure wurde in der Weise ausgeführt, dass in verdünnte warme Salpetersäure nach und nach die Mercaptoverbindung eingetragen, die entstandene Schwefelsäure mit der gerade nöthigen Menge salpetersauren Baryts gefällt und die Lösung nach dem Filtriren zur Trockne gebracht wurde. Es hinterblieb ein gelblicher syrupähnlicher Körper, der, in Wasser gelöst, mit Goldchlorid resp. Pikrinsäure krystallinische Fällungen ergab.

Zur Oxydation mit Aethylnitrit löste ich 1 g Aethylmethylimidazolylmercaptan zugleich mit 1.84 g Baryumnitrat in verdünntem Alkohol und erhitzte mit 30 ccm Aethylnitrit längere Zeit am Rückflusskühler, wobei sich ein reichlicher Niederschlag von Baryumsulfat bildete. Die Lösung wurde nach dem Filtriren zur Trockne gebracht. Der Rück-

[1]) Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 1087.

stand ergab, im Wasser gelöst, ebenfalls mit Goldchlorid und Pikrinsäure Fällungen.

Die so erhaltenen Salze erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt als identisch mit den von Gabriel und Posner aus Amidopropylmethylketon dargestellten Salzen des Aethylmethylimidazols. Das Goldsalz schmolz bei 165—167°, das Pikrat bei 155°.

Man hat also in beiden Fällen eine Verbindung, der man die Constitution

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . N \\ C_2H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . NH \end{array}\!\!\Big\rangle CH \quad \text{oder} \quad \text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . NH \\ C_2H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . N \end{array}\!\!\Big\rangle CH$$

zuweisen darf. Es ist hieraus mit grosser Wahrscheinlichkeit der Schluss zu ziehen, dass auch in beiden Fällen dieselbe Mercaptoverbindung vorgelegen hat. Wenn nun dieselbe Schwefelverbindung aus den beiden Amidoketonen, dem

Amidopropylmethylketon, $\begin{array}{l} CH_3 . CO \\ C_2H_5 . \dot{C}H . NH_2 \end{array}$, und

Amidodiäthylketon, $\begin{array}{l} C_2H_5 . CO \\ CH_3 . \dot{C}H . NH_2 \end{array}$,

hervorgegangen ist, so kann man annehmen, dass entweder eine der beiden oben erwähnten Formen,

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . N \\ C_2H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . NH \end{array}\!\!\Big\rangle C . SH \quad \text{resp.} \quad \text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . NH \\ C_2H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . N \end{array}\!\!\Big\rangle C . SH,$$

bei den Umsetzungen bevorzugt wird oder dass in den Formeln I und II der Wasserstoff, welcher an dem Stickstoff haftet, keine bestimmte Stellung einnimmt, sondern pendelartig bald die eine, bald die andere Stellung einnimmt, sodass man für die Schwefelverbindung und zugleich für das Imidazol die unbestimmten Formeln

$$\begin{array}{l} CH_3 . C . N \\ \quad\quad \| \quad H \\ C_2H_5 . C . N \end{array}\!\!\Big\rangle C . SH, \qquad \begin{array}{l} CH_3 . C . N \\ \quad\quad \| \quad H \\ C_2H_5 . C . N \end{array}\!\!\Big\rangle CH$$

hätte. Eine ähnliche Ansicht hat bekanntlich L. Knorr[1]) bezüglich des Pyrazols geäussert.

Aethylmethylimidazolon, $\begin{array}{l} CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . NH \\ C_2H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . NH \end{array}\!\!\Big\rangle CO$,

scheidet sich beim Erwärmen einer wässrigen Lösung äquimolekularer Mengen von Amidodiäthylketonchlorhydrat und cyansaurem Kalium in weissen seidenglänzenden Blättchen ab.

---

[1]) Diese Berichte 27, Ref. 636.

Der Körper ist identisch mit dem Aethylmethylimidazolon aus Amidopropylmethylketonchlorhydrat und cyansaurem Kali:

$$\begin{matrix} C_2H_5 . CH . NH_2 \\ CH_3 . CO \end{matrix} + HCNO \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 . C . NH \\ C_2H_5 . C . NH \end{matrix} \Big\rangle CO.$$

Zwei auf den beiden Wegen bereitete Proben der Substanz färbten sich beim Erhitzen gleichmässig dunkler und schmolzen übereinstimmend bei 270°.

0.1758 g Sbst.: 0.3714 g CO_2, 0.1207 g H_2O.
0.1847 g Sbst.: 35.2 ccm N (15°, 763 mm).

$C_6H_{10}N_2O$. Ber. C 57.54, H 7.21, N 22.45.
Gef. » 57.62, » 7.63, » 22.41.

Reduction des Methyläthylglyoxims,

$CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).C_2H_5$.

Da es Kalischer [1]) geglückt ist, Diisonitrosoaceton mit Zinnchlorür und Salzsäure zu Diamidoaceton zu reduciren, versuchte ich das Dioxim, $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).C_2H_5$, welches aus Isonitrosodiäthylketon und Hydroxylamin entsteht [2]), auf gleichem Wege in das Diamin, $CH_3.CH(NH_2).CH(NH_2).C_2H_5$, überzuführen.

Der Versuch ergab aber neben Ammoniak ein Chlorhydrat,

$C_5H_{11}NO . HCl$.

0.1993 g Sbst.: 0.3191 g CO_2, 0.1614 g H_2O.

$C_5H_{12}NOCl$. Ber. C 43.63, H 8.75.
Gef. » 43.66, » 9.00.

welches durch Behandlung mit Rhodankalium etc. (s. oben) Aethylmethylimidazol ergab. Dies Chlorhydrat, $C_5H_{11}NO . HCl$, schmolz constant bei 118° und scheint daher ein Gemisch von

$$\begin{matrix} CH_3 . CO \\ C_2H_5 . CH . NH_2 \end{matrix} . HCl \text{ und } \begin{matrix} CH_3 . CH . NH_2 \\ C_2H_5 . CO \end{matrix} . HCl$$

Schmp. 150—151° Schmp. 128°

darzustellen, die sich begreiflicherweise beide bei der Reduction des Methyläthylglyoxims bilden können.

II. Amidodiäthylcarbinol.

(Aminopentanol-2.3; Aminoamylalkohol)

$CH_3 . CH(NH_2) . CH(OH).C_2H_5$.

Die Reduction des salzsauren Amidodiäthylketons führte ich wie folgt aus: 13.7 g des Salzes wurden in etwa 50 ccm Wasser gelöst und in die durch Eis gekühlte Lösung zuerst 30 ccm Normalsalzsäure und darauf 27 g 2½-procentiges Natriumamalgam in Portionen

[1]) Kalischer, diese Berichte 28, 1579.
[2]) Claisen und Manasse, diese Berichte 22, 528.

unter Schütteln hinzugesetzt. Dieser abwechselnde Zusatz von Säure und Amalgam geschah so oft, bis eine Probe der Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirte. Man verbrauchte etwa 400 g Amalgam, also etwa das Doppelte der theoretisch nöthigen Menge. Ein Theil des Amidodiäthylketons zerfiel dabei nachweislich in Diäthylketon und Ammoniak.

Die wässrige Lösung concentrirte man, filtrirte sie von Kochsalz ab und brachte sie sodann auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne. Den Rückstand zog man mit absolutem Alkohol aus und concentrirte die Lösung, wobei sich Salmiak abschied. Das Filtrat hinterliess auf dem Wasserbade einen gelblichen Syrup, aus dem mit festem Kali ein braunes, dickflüssiges Oel sich ausschied, das mit festem Kali getrocknet und dann fractionirt wurde. Die Hauptmenge destillirte als farbloses Oel zwischen 169° und 173°, hatte einen schwachen Geruch, reagirte stark alkalisch, löste sich unter starkem Erwärmen in verdünnter Salzsäure, leicht in Alkohol und Wasser, wenig in Benzol und fast gar nicht in Aether.

Die Base hat bei 23.5° das spec. Gewicht 0.9289. Die Ausbeute betrug 1.7 g, gleich 22.7 pCt. der Theorie.

0.1980 g Sbst.: 0.4238 g CO_2, 0.2298 g H_2O.

$C_5H_{13}NO$. Ber. C 58.21, H 12.64.
Gef. » 58.37, » 12.91.

Das Chloroplatinat, $(C_5H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$, fällt aus der concentrirt-alkoholischen Lösung der Componenten durch trocknen Aether als ein gelbes Krystallpulver aus, das bei 154° schmilzt.

0.3170 g Sbst.: 0.1012 g Pt.
0.2079 g Sbst.: 0.0662 g Pt.

$(C_5H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 31.64.
Gef. » 31.92, 31.84.

Directe Reduction des Isonitrosodiäthylketons zu Amidodiäthylcarbinol.

11.3 g Isonitrosodiäthylketon wurden in etwa 600 ccm Wasser gelöst, in einem dickwandigen Becherglase mit Eis gekühlt und durch ein kräftiges Rührwerk in steter Bewegung gehalten. Hierzu fügte ich sodann abwechselnd immer 25 ccm der gewöhnlichen Salzsäure und in Portionen 50 g 5-procentiges Natriumamalgam. Auch hierbei spaltet sich nachweislich etwas Diäthylketon ab. Nach Zusatz von je 100 g Amalgam wurde eine Probe der Flüssigkeit auf Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung geprüft. Die Reduction trat sofort beim Erwärmen nach Zugabe der ersten 100 g Amalgam ein; sie erreichte ihren Höhepunkt, nachdem etwa 600 g Amalgam zugesetzt waren, und war nach Zusatz von 1250 g (d. h. des 3.4-Fachen der theoretischen Menge) wieder vollständig verschwunden.

Die Reduction führt also, wie erwartet, über das Amidoketon:

$$\begin{matrix} CH_3 . C : N . OH \\ C_2H_5 . CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 . CH . NH_2 \\ C_2H_5 . CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 . CH . NH_2 \\ C_2H_5 . CH . OH \end{matrix}$$

Die Flüssigkeit wurde concentrirt, vom Kochsalz abfiltrirt und mit festem Kali aus einer Kupferblase destillirt. Das stark alkalische Destillat neutralisirte ich mit Salzsäure und verdunstete es auf dem Wasserbade, bis ein gelblicher Syrup zurückblieb. Aus ihm wurde mit Kali die Base vom Sdp. 169—173° abgeschieden. Ich erhielt 2.9 g, also 28.5 pCt. der Theorie, während ich aus derselben Menge Ausgangsmaterial beim Umwege über das Amidodiäthylketon nur 1.3 g (= 12.5 pCt. der Theorie) gewonnen hatte.

Einige Derivate des Amidodiäthylcarbinols.

Zur näheren Charakteristik des Amidodiäthylcarbinols habe ich zunächst zwei Thioharnstoffe dargestellt. Diese liessen sich, wie vorauszusehen war, in Derivate des Thiazolins durch Wasserabspaltung überführen, da Söderbaum und Widman[1]), Paal und Vanvolxem[2]) sowie Kahan[3]) aus ähnlichen Oxythioharnstoffen derartige heterocyklische Verbindungen (ψ-Thioharnstoffe) mit der Gruppe

$$\begin{matrix} S \\ N \end{matrix}\!\!>\!C . NH . X \quad \text{bezw.} \quad \begin{matrix} S \\ NH \end{matrix}\!\!>\!C : NX$$

erhalten haben.

Oxyamylphenylthioharnstoff,

$$\begin{matrix} CH_3 . CH \text{———} NH . CS . NH . C_6H_5 \\ C_2H_5 . CH . OH \end{matrix}$$

entsteht aus dem Amin und Phenylsenföl unter freiwilliger Erwärmung zunächst als zähe gelbe Masse, die allmählich erstarrt. Sie ist sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, besonders in Alkohol.

Aus Schwefelkohlenstoff, oder besser Benzol, schiesst sie in harten Krystallen vom Schmp. 96° an.

0.2244 g Sbst.: 0.4917 g CO_2, 0.1609 g H_2O.
0.1538 g Sbst.: 0.1468 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{18}N_2SO$. Ber. C 60.45, H 7.58, S 13.46.
Gef. » 60.12, » 7.96, » 13.12.

Durch 6-stündiges Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 100° verwandelt sich der Körper in

μ-Phenylpentylen-ψ-thioharnstoff,

$$\begin{matrix} CH_3 . CH . NH \\ C_2H_5 . CH \quad S \end{matrix}\!\!>\!C : N . C_6H_5.$$

Die entstandene, klare, gelbe Flüssigkeit giebt mit verdünnter Kalilauge eine gelbbraune krystallinische Fällung, die sich nicht in

[1]) Diese Berichte 22, 1666, 2938; 28, 1897.
[2]) Diese Berichte 27, 2413. [3]) Diese Berichte 30, 1324.

Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure löst und aus absolutem Alkohol in Nädelchen vom Schmp. 129° anschiesst. Dieselben zersetzen sich langsam schon bei 100° und werden deshalb zur Analyse im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.2023 g Sbst.: 0.4827 g CO_2, 0.1377 g H_2O.

$C_{12}H_{16}N_2S$. Ber. C 65.40, H 7.28.
Gef. » 65.07, » 7.56.

In alkoholischer Lösung giebt die Base ein gelbes krystallinisches Pikrat, welches bei 189° nach vorhergehendem Erweichen schmilzt.

0.1846 g Sbst.: 26.4 ccm N (26°, 760 mm).

$C_{12}H_{16}N_2S$, $C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 15.63. Gef. N 15.97.

Oxyamyläthylthioharnstoff, $\begin{matrix} CH_3 . CH . NH . CS . NH . C_2H_5 \\ C_2H_5 . CH . OH \end{matrix}$,

bildet sich wie die Phenylverbindung, löst sich wenig in Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Alkohol und liefert aus wenig Benzol eine harte weisse Krystallmasse vom Schmp. 104—105°.

0.1824 g Sbst.: 0.3379 g CO_2, 0.1539 g H_2O.

0.1724 g Sbst.: 0.2135 g $BaSO_4$.

$C_8H_{18}N_2SO$. Ber. C 50.47, H 9.49, S 16.86.
Gef. » 50.41, » 9.35, » 17.06.

μ-Aethylpentylen-ψ-thioharnstoff,

$$\begin{matrix} CH_3 . CH . NH \\ C_2H_5 . CH \quad S \end{matrix} > C : N . C_2H_5,$$

wird genau ebenso wie der vorbeschriebene ψ-Thioharnstoff gewonnen, bildet ein leicht in Aether, Alkohol etc., nicht in Wasser lösliches Oel und wurde daher nicht selber, sondern als Pikrat, $C_8H_{16}N_2S$, $C_6H_3N_3O_7$, analysirt. Dies Salz fällt aus alkoholischer Lösung als gelbes Krystallpulver aus und schmilzt bei 123°.

0.2161 g Sbst.: 34.6 ccm N (26°, 761 mm).

$C_{14}H_{19}N_5SO_7$. Ber. N 17.50. Gef. N 17.91.

2.3-Aminobrompentan, $C_2H_5 . CHBr . CH(NH_2).CH_3$.

Die Hydroxylgruppe des Amidodiäthylcarbinols wird durch Brom ersetzt, wenn man die Base mit concentrirter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Man löst zu dem Zwecke 10 g Amidodiäthylcarbinol in 70 ccm Bromwasserstoffsäure und sättigt die Flüssigkeit bei 0° mit Bromwasserstoff, erhitzt sie im Rohr 4—5 Stunden auf 100° und vertreibt alsdann auf dem Wasserbade den überschüssigen Bromwasserstoff. Den schwärzlich-braunen Syrup löst man in wenig Wasser und entfärbt die Lösung mit Thierkohle. Das farblose Filtrat wird unter vermindertem Druck verdunstet, wobei ein Syrup zurückbleibt, der beim Erkalten zu einer zähen, röthlich-gelben Masse erstarrt. Auf Thon liefert sie unter grossem Verluste mattgelbe, fast weisse Blättchen des Amidobrompentanbromhydrats, die bei 135° weich

werden, bei 139° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol und Wasser lösen.

0.1678 g Sbst.: 0.2560 g AgBr.

$C_5H_{12}NBr.HBr$. Ber. Br 64.75. Gef. Br 64.92.

Die wässrige Lösung des Aminobrompentanbromhydrats giebt mit Platinchlorid und pikrinsaurem Natrium krystallinische Fällungen. Das Pikrat, $C_5H_{12}NBr.C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich aus heissem Wasser in kleinen gelben Krystallen aus. Schmp. 165°.

0.1529 g Sbst: 0.0723 g AgBr.

$C_{11}H_{15}N_4BrO_7$. Ber. Br 20.28. Gef. Br 20.12.

Das Aminobrompentan setzt sich, wie aus Folgendem ersichtlich, gleich ähnlich constituirten Bromaminen mit Benzoylchlorid resp. Schwefelkohlenstoff zu Derivaten des Oxazolins und Thiazolins um.

μ-Phenyl-α-äthyl-β-methyloxazolin, $\begin{matrix} CH_3.CH.N \\ C_2H_5.CH.O \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5$.

2.6 g rohes Aminobrompentanbromhydrat und 1.5 g Benzoylchlorid werden in wenig Wasser unter Kühlung mit verdünnter Kalilauge geschüttelt; dann destillirt man mit Wasserdampf und zieht die übergegangene Emulsion mit Aether aus. Es resultirt ein nach Mohrrüben riechendes Oel, welches selbst unter 35 — 37 mm Druck bei 160 — 162° nicht ohne Zersetzung siedete.

Das Pikrat, $C_{12}H_{15}NO.C_6H_3N_3O_7$, wurde durch Fällung der wässrigen Lösung des Oels mit wässriger Pikrinsäure in schönen gelben Krystallen vom Schmp. 138° erhalten.

0.1827 g Sbst.: 0.3470 g CO_2, 0.0800 g H_2O.

$C_{18}H_{18}N_4O_8$. Ber. C 51.65, H 4.32.
Gef. » 51.79, » 4.87.

μ-Mercapto-α-äthyl-β-methylthiazolin, $\begin{matrix} CH_3.CH.N \\ C_2H_5.CH.S \end{matrix}\!\!>\!C.SH$.

Aminobrompentanbromhydrat (aus 3 g Aminodiäthylcarbinol) wurde unter Eiskühlung und Schütteln in 20 ccm dreifachnormaler Kalilauge gelöst, mit 3 ccm eiskaltem Schwefelkohlenstoff und alsdann mit 30 ccm Alkohol versetzt. Nach ¼-stündigem Stehen wurde der Alkohol vertrieben; auf der Flüssigkeit schwammen jetzt Oeltropfen, die bald fast völlig erstarrten. Nach dem Aufstreichen auf Thon betrug die Menge des gelblichen Productes 1 g. Dasselbe war leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Ligroin und liess sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren. Die farblosen Krystalle waren leicht in kaustischen Alkalien, nicht in Ammoniak und kohlensaurem Alkali löslich. Schmp. 70° unscharf.

0.1183 g Sbst.: 0.3436 g $BaSO_4$.

0.1897 g Sbst.: 0.3088 g CO_2, 0.1195 g H_2O.

$C_6H_{11}NS$. Ber. S 39.78, C 44.66, H 6.84.
Gef. » 39.93, » 44.40, » 7.00.

165. Fritz Bethmann, Ueber *o*-Xylalphtalid.

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.)

[Eingegangen am 10. April.]

Im Anschluss an die Arbeiten von E. Heilmann[1]) resp. A. Ruhemann[2]) über *m*- resp. *p*-Xylalphtalid habe ich die entsprechende *o*-Verbindung dargestellt und eingehend untersucht.

Die zu meinen Versuchen erforderliche *o*-Tolylessigsäure $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ [3]) konnte ich in einer Ausbeute von 67 g (d. h. 47 pCt. der Theorie) aus 100 g *o*-Xylol gewinnen, welches im Sonnenlicht bromirt, mit Cyankalium umgesetzt und dann ohne Isolirung des Amids (s. l. c.) mit Salzsäure im Rohr bei 100° verseift wurde.

Darstellung des *o*-Xylalphtalids.

Man erhitzt gleiche Gewichtstheile *o*-Tolylessigsäure und Phtalsäureanhydrid mit $^1/_{100}$ des Gesammtgewichtes Natriumacetat im Kolben 10 Stunden lang auf 240—250°, wobei eine gleichmässige Gasentwickelung erfolgt. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse krystallisirt aus siedendem absolutem Alkohol in gelben Schuppen vom Schmp. 136.5°, welche aus

o-Xylalphtalid, $C_6H_4 \begin{matrix} C:CH.C_6H_4.CH_3 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ CO.O \end{matrix}$

bestehen.

Die Ausbeute beträgt 80 pCt. der Theorie. Es ist unvortheilhaft, den Versuch mit mehr, als etwa 15—20 g anzustellen, da sonst die Ausbeute vermindert wird.

Der Körper ist in Wasser nicht, in Ligroïn wenig, besser in warmem Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, leicht in Benzol, Chloroform und Essigester löslich.

0.1685 g Sbst.: 0.5015 g CO_2, 0.0813 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_2$. Ber. C 81.36, H 5.10.
Gef. » 81.17, » 5.36.

Durch Erhitzen mit Kalilauge verwandelt sich der Körper unter Wasseraufnahme in

α-*o*-Methyl-desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure[4]),
$CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_4.CH_3$,

welche mit Salzsäure als teigige, bald erstarrende Masse ausfällt, aus siedendem Wasser (ca. 230 Th.) umkrystallisirt, in feinen, weissen

[1]) Diese Berichte 23, 3159. [2]) ebenda 24, 3964.

[3]) Radziszewski und Wispek, diese Berichte 15, 1747; 18, 1281; J. Schramm, ebenda 18, 1278.

[4]) »α« zum Unterschiede von einer weiter unten beschriebenen isomeren Säure, die »β« genannt wird.

Nadeln, vom Schmp. 131° anschiesst und in den üblichen Mitteln leicht löslich ist.

0.1790 g Sbst.: 0.4961 g CO_2, 0.0948 g H_2O.
0.1901 g Sbst.: 0.5269 g CO_2, 0.0996 g H_2O.
$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.52.
Gef. » 75.58, 75.59, » 5.88, 5.82.

Ihr **Kupfersalz**, $(C_{16}H_{13}O_3)_2Cu$, ist eine hellblaue Fällung, sintert gegen 160° und schmilzt bei 179° vollständig zu einer klaren, gelben Flüssigkeit.

0.3135 g Sbst.: (bei 110° getrocknet) 0.0432 g CuO.
$(C_{16}H_{13}O_3)_2Cu$. Ber. CuO 13.94. Gef. CuO 13.78.

o-Xylalphtalid und alkoholisches Ammoniak,

geben, wenn man sie zwei Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, die Lösung concentrirt und mit Wasser versetzt, einen gelblich-weissen Krystallbrei, der aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 155° anschiesst. Diese sind

α-*o*-Methyldesoxy-benzoïn-*o*-carbonsäureamid,

$NH_2 . CO . C_6H_4 . CO . CH_2 . C_6H_4 . CH_3$.

An Rohproduct ward eine Ausbeute von 81 pCt., an reiner Substanz von 65 pCt. der Theorie erzielt. In Wasser ist der Körper nicht, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn schwer, leichter in den anderen üblichen Mitteln löslich.

0.1622 g Sbst.: 0.4512 g CO_2, 0.0918 g H_2O.
0.1732 g Sbst: 8.7 ccm N (21°, 763.3 mm).
$C_{16}H_{15}O_2N$. Ber. C 75.84, H 5.94, N 5.54.
Gef. » 75.87, » 6.29, » 5.76.

Kocht man das genannte Amid mit 10 Theilen Eisessig 10 Minuten lang und fügt dann in der Siedehitze Wasser bis zur Trübung hinzu, so scheidet sich beim Erkalten in gelben Nädelchen vom Schmp. 196 – 197°

o-Xylalphtalimidin, $C_6H_4 \begin{cases} C : CH . C_6H_4 . CH_3 \\ CO . NH \end{cases}$,

ab, welches in Wasser nicht, in Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aether, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff schwer, in warmem Benzol, Eisessig, Essigester und kaltem Chloroform sehr leicht löslich ist. Es lässt sich auch durch längeres Erhitzen mit alkoholischer Ammoniaklösung direct aus *o*-Xylalphtalid erhalten.

0.1818 g Sbst.: 0.5446 g CO_2, 0.0935 g H_2O.
0.1679 g Sbst.: 9.4 ccm N (21.5°, 745 mm).
$C_{16}H_{13}ON$. Ber. C 81.70, H 5.54, N 5.96.
Gef. » 81.70, » 5.71, » 6.25.

Verhalten der α-o-Methyldesoxybenzoïn-o-carbonsäure.

1) *Gegen Hydroxylamin.* 1 g Säure wird in 24 ccm $^1/_6$-Normalnatron gelöst, mit 4 ccm Normalhydroxylaminlösung etwa 10 Minuten gekocht und dann mit 4 ccm Normalsalzsäure versetzt, wobei eine teigige Fällung entsteht, die bei weiterem Kochen langsam erstarrt und aus Alkohol in glänzenden, prismatischen Blättchen vom Schmp. 138.5° anschiesst.

Der Körper löst sich in Wasser und Ammoniak nicht, schwer in Aether und Ligroïn, leicht in warmem Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigester und Schwefelkohlenstoff und ist das

Oximidolacton der α-o-Xylylphenylketoxim-o-carbonsäure, $C_6H_4 \begin{cases} C = CH_2 . C_6H_4 . CH_3 \\ CO . O . N \end{cases}$.

$C_{16}H_{13}O_2N$. Ber. N 5.59. Gef. N 5.97.

0.1555 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 746 mm).

2) *Gegen Phenylhydrazin.* α-o-Methyldesoxybenzoïn-o-carbonsäure und Phenylhydrazin ergeben, wenn man sie in Alkohol mit einigen Tropfen Essigsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, sodann auf 50° abkühlt und laues Wasser bis zur Trübung zusetzt, beim Abkühlen einen flockigen Niederschlag, der aus siedendem Alkohol in mikrokrystallinischen Nädelchen vom Schmp. 177° anschiesst und aus

2.4-α-o-Xylylphenylphtalazon, $C_6H_4 \begin{cases} C(C_8H_9) : N \\ CO \text{———} N . C_6H_5 \end{cases}$,

besteht. Es zeigt ähnliche Löslichkeit wie die vorige Verbindung.

$C_{22}H_{18}N_2O$. Ber. N 8.61. Gef. N 8.96.

0.1788 g Sbst.: 14.5 ccm N (21°, 738 mm).

3) *Gegen Natriumamalgam.* 30 g o-Xylalphtalid werden durch Alkali zu Methyldesoxybenzoïn-o-carbonsäure gelöst (s. o.), die Lösung mit etwa 400 ccm Wasser verdünnt und unter Kühlen mit 600 g $2^1/_2$-procentigem Natriumamalgam durchgeschüttelt. In der Lösung (A) ist nunmehr eine im freien Zustande wenig beständige Oxysäure $= CO_2H . C_6H_4 . CH(OH) . CH_2 . C_7H_7$ (α-o-Methyltoluylenhydrat-o-carbonsäure)[1]) vorhanden, welche sich durch Salzsäure teigig abscheidet, sich nur theilweise in Ammoniak wieder löst und ihre Ammoniaklöslichkeit beim Erwärmen verliert.

[1]) »α« zum Unterschied von der weiter unten beschriebenen »β«-Säure genannt.

Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, liefert das Product wasserhelle Prismen vom Schmp. 87°, welche das der Oxysäure entsprechende Lacton, d. h.

$$\alpha\text{-Xylylphtalid, } C_6H_4 \begin{cases} CH.CH_2.C_6H_4.CH_3 \\ CO.O \end{cases},$$

darstellen.

Es ist in den üblichen Lösungsmitteln, Wasser und Ligroïn ausgenommen, leicht löslich.

0.1735 g Sbst.: 0.5125 g CO_2, 0.0961 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.63, H 5.89.
Gef. » 80.56, » 6.15.

Eine krystallographische Untersuchung, welche ich ebenso wie die folgenden, Hrn. Gymnasial-Oberlehrer C. Täuber, Breslau, verdanke, ergab:

»Krystallsystem: monosymmetrisch.

Die farblosen durchsichtigen Krystalle sind gestreckt nach der Symmetrieaxe und tafelig nach einer zur Symmetrieebene senkrechten Fläche ausgebildet. Ausserdem sind sie begrenzt von zwei anderen, zur Symmetrieebene senkrechten Flächenpaaren. Die Tafelfläche als Querfläche $\alpha = (100)$ und eine der andern, zu dieser unter einem Winkel von 66½° geneigte, als Basis $c = (001)$ genommen, also die Axenschiefe $\beta = 113\frac{1}{2}°$, ergiebt die dritte zur Symmetrieebene senkrechte Fläche als positives Hemidoma. Dieses als primäres $x = (\bar{1}01)$ genommen, zur Querfläche unter 67° und zur Basis unter 46½° geneigt, ergiebt das Axenverhältniss:

$$a : c = 1 : 0.7880.$$

Seitlich waren die Krystalle sämmtlich verbrochen und liessen keine prismatischen Endflächen beobachten. Eine Spaltbarkeit wurde nicht wahrgenommen. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene. Durch die Tafelfläche $\alpha = (100)$ treten in Cedernholzöl (von den Brechungsquotienten

$n = 1.4966$ für Li - Licht
$n = 1.4993$ für Na - Licht
$n = 1.5020$ für Tl - Licht)

unter etwa 52° gegen die Normale zur Querfläche geneigt, die optischen Axen mit einer scheinbaren Apertur von etwa 60° für Natriumlicht aus.

In welchem Sinne die Axenebene zur Querfläche geneigt ist, war wegen der mangelhaften geometrischen Orientirung der Krystalle nicht zu entscheiden, indem die Zugehörigkeit zum monosymmetrischen (nicht rhombischen) Krystallsystem nicht mit Sicherheit aus den Winkelmessungen, sondern lediglich aus dem optischen Verhalten (aus

diesem aber mit Bestimmtheit) geschlossen werden konnte. Wegen der sehr starken Doppelbrechung war der optische Charakter der I. Mittellinie nicht mit Sicherheit zu bestimmen.«

Ausser dem vorgenannten Lacton kann man aus der unbeständigen Oxysäure durch Wasserabspaltung auch eine ungesättigte Säure gewinnen und zwar wie folgt: Auf dem Wasserbade eingedampft, ergab die alkalische Lösung (A) einen Syrup, der auf der Kalilauge schwamm: letztere wurde mit der Pipette abgesogen und der Syrup im Luftbade fünf Stunden lang auf etwa 200° erhitzt. Die erstarrte Schmelze löste man in Wasser und säuerte noch heiss mit verdünnter Salzsäure an. Die hierbei entstehende, weisse Fällung ergab, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, schneeweisse, zu Büscheln und Sternchen vereinigte Nadeln einer ungesättigten Säure (= 24 g) vom Schmp. 169°, die durch Wasserabspaltung aus der obigen Oxysäure entstanden und als

o-Methylstilben-*o*-carbonsäure,

$$CO_2H . C_6H_4 . CH : CH . C_6H_4 . CH_3,$$

zu bezeichnen ist. Sie löst sich schwer in Wasser sowie Ligroïn, leichter in warmem Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Essigester, leicht in Ammoniak.

0.1618 g Sbst.: 0.4783 g CO_2, 0.0912 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.63, N 5.89.
Gef. » 80.62, » 6.26.

Ihr grünes Kupfersalz, $(C_{16}H_{13}O_2)_2Cu$, ist in Wasser und Alkohol nicht, in Aether mit grüner Farbe löslich und schiesst aus Aether in saftgrünen Säulen an, die sich gegen 120° verfärben und bei etwa 150° unter Aufschäumen und Dunkelfärbung schmelzen.

0.3262 g Sbst.: (vacuumtrocken) 0.0494 g CuO.

$(C_{16}H_{13}O_2)_2Cu$. Ber. CuO 14.83. Gef. CuO 15.14.

Verhalten der *o*-Methylstilben-*o*-carbonsäure.

1. *Gegen Wasserstoff.* 1 g *o*-Methylstilben-*o*-carbonsäure wird mit Natronlauge gelöst, auf etwa 30 ccm mit Wasser verdünnt und mit 25 g $2^1/_2$-procentigem Natriumamalgam versetzt. Beim Stehen über Nacht hatte sich ein dichter Krystallbrei langer Nadeln, das Natriumsalz der erwarteten

o-Methyldibenzyl-*o*-carbonsäure,

$$CO_2H . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . C_6H_4 . CH_3$$

ausgeschieden.

Die freigemachte neue Säure krystallisirt aus etwa 60-procentigem Alkohol in Blättchen und Prismen, die bei 120° erweichen, bei 123°

schmelzen und wenig in Wasser und in Ligroïn, leicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln sich lösen.

0.1646 g Sbst.: 0.4809 g CO_2, 0.1020 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_2$. Ber. C 79.95, H 6.68.
Gef. » 79.68, » 6.88.

2. *Gegen Brom.* 3 g *o*-Methylstilben-*o*-carbonsäure werden in 40ccm heissem Eisessig allmählich mit einer Lösung von 2 g Brom in 20 ccm Essigsäure versetzt, dessen Farbe unter Entwickelung von Bromwasserstoff sofort verschwindet. Nachdem man die Lösung concentrirt hat, fällt man mit heissem Wasser eine zähflüssige Masse, die durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol weisse, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 101—102° darstellt. In Wasser ist der Körper nicht, in Ligroïn und Aether schwer, in warmem Methyl-, Amyl-Alkohol und kaltem Benzol, Eisessig, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich.

Der bromhaltige Körper hat die Formel $C_{16}H_{13}O_2Br$.

0.1835 g Sbst.: 0.1084 g AgBr.

$C_{16}H_{13}O_2Br$. Ber. 25.24. Gef. 25.14.

Da er offenbar aus dem intermediär gebildeten Dibromid $CO_2H.C_6H_4.CHBr.CHBr.C_7H_7$ durch Austritt von HBr hervorgegangen und unlöslich in Ammoniak, also keine Säure ist, so muss ihm eine der Formeln

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CH.CHBr.C_7H_7\\ \diamond\\ CO\end{matrix}>O$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CHBr\\ CO-O\end{matrix}>CH.C_7H_7$

zukommen.

Durch Abspaltung von noch 1 Mol. HBr muss, sich, je nachdem I oder II zutrifft,

Ia. $C_6H_4<\begin{matrix}C=CH.C_7H_7\\ \diamond\\ CO\end{matrix}>O$ IIa. $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.C_7H_7\\ CO-O\end{matrix}$

o-Xylalphtalid oder *o*-Tolylisocumarin

ergeben. Der folgende Versuch hat für die letztere Möglichkeit entschieden, sodass also der Körper $C_{16}H_{13}O_2Br$ gemäss der Formel II als 1-Brom-3-*o*-tolyl-dihydroisocumarin zu bezeichnen ist.

Zur Abspaltung von HBr aus $C_{16}H_{13}O_2Br$ braucht man letzteres nicht erst zu isoliren, sondern kann unter erheblicher Verbesserung der Ausbeute direct in folgender Weise verfahren.

24 g *o*-Methylstilben-*o*-carbonsäure in 320 ccm heissem Eisessig werden mit 16 g Brom in 50 ccm Eisessig versetzt, die Lösung über freier Flamme eingeengt, dann im Vacuum bei 100° von Essigsäure befreit und schliesslich unter 12 mm Druck destillirt, wobei das Product (19 g) zwischen 220—240° übergeht. Der zur Analyse bestimmte Antheil wurde aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn unter Eiskühlung in schönen, gelben Krystallen vom Schmp. 102.5°

erhalten. Er ist in Wasser nicht, in Ligroïn schwer, in warmem Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester, sowie kaltem Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform leicht löslich und besteht aus

$$o\text{-Tolylisocumarin } C_6H_4 < \begin{matrix} CH:C.C_6H_4.CH_3 \\ CO.O \end{matrix}.$$

Das isomere *o*-Xylalphtalid schmilzt bei 136.5°, also 34° höher als *o*-Tolylisocumarin.

Die nach den vorbeschriebenen Reactionen durchzuführende Umwandlung des *o*-Xylalphtalids in *o*-Tolylisocumarin lieferte 64 pCt. Ausbeute.

Krystallographische Angaben über *o*-Tolylisocumarin:

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss: a : b : c = 0.75264 : 1 : 0.54994.

Beobachtete Formen:

m = (110), d = (011).

Winkeltabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
m : m = (110) : (1$\bar{1}$0)	—	*73° 56′
d : d = (011) : (0$\bar{1}$1)	—	*57° 37′
m : d = (110) : (011)	73° 9′	73° 8′

Die blassgelben, wenig durchsichtigen Krystalle sind mehr oder weniger *säulenförmig nach* der Verticalen ausgebildet, zuweilen etwas verkürzt, sodass der Habitus ein octaëdrisches Ansehen gewinnt.

Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die optische Axenebene ist die Basis. Durch jede Prismenfläche tritt eine Axe mit sehr starker Dispersion aus.

Verhalten des *o*-Tolylisocumarins.

1. *Gegen Kali.* Erwärmt man 1 g 3-*o*-Tolylisocumarin mit 3 ccm concentrirter Kalilauge, so verwandelt es sich in einen grünlichen Syrup, der von der Kalilauge getrennt und mit Wasser aufgenommen wird. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure

β-*o*-Methyldesoxybenzoïn-*o*-carbonsäure[1]),

$$HO_2C.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3,$$

die aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 139° anschiesst. In den üblichen Lösungsmitteln ist sie leicht, in Ligroïn schwerer und in Wasser nicht löslich. Durch Schmelzen geht sie in 3-*o*-Tolylisocumarin zurück.

0.1659 g Sbst.: 0.4588 g CO_2, 0.0863 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.52.

Gef. » 75.42, » 5.78.

---

[1]) Ueber die isomere α-Säure s. w. oben.

Reducirt man diese Säure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, so fällt auf nachherigen Zusatz von Salzsäure ein Niederschlag aus, der im Gegensatz zu der entsprechenden *α-o*-Methyltoluylenhydrat-*o*-carbonsäure (s. o.) selbst nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol noch saure Eigenschaften beibehält und aus

β-o-Methyl-toluylenhydrat-*o*-carbonsäure[1]),

$$HO_2C.C_6H_4.CH_2(OH).CH(OH).C_6H_4.CH_3,$$

besteht. Sie stellt feine, weisse Nadeln dar, die bei 137°, langsam erhitzt schon etwas tiefer, unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, schwerer in Ligroïn.

0.1786 g Sbst.: 0.4891 g CO_2, 0.1068 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_3$. Ber. C 74.95, H 6.27.
Gef. » 74.69, » 6.64.

Es stand zu erwarten, dass im gleichen Sinne, wie das *α-o*-methyltoluylenhydrat-*o*-carbonsaure Kalium auch das Kaliumsalz der *β*-Verbindung durch Erhitzen Wasser abspalten, d. h. die *o*-Methylstilben-*o*-carbonsäure vom Schmp. 169° liefern würde. Diese Vermuthung fand ich bestätigt.

Es gelten also die Gleichungen

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(OH).CH_2.C_7H_7\\ CO_2K\end{smallmatrix} \\ C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2.CH(OH).C_7H_7\\ CO_2K\end{smallmatrix}\end{array}\right\} = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:CH.C_7H_7\\ COOK\end{smallmatrix}+H_2O.$$

Dagegen führt die Wasserabspaltung aus der freien *β*-Säure zu einem von dem *o*-Xylylphtalid (Schmp. 87°) verschiedenen Product.

β-o-Methyltoluylenhydrat-*o*-carbonsäure giebt nämlich bei 150° unter Aufschäumen eine Schmelze, die, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, schneeweisse Nadeln vom Schmp. 117° liefert. Sie sind

3-*o*-Tolyldihydroisocumarin, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2.CH.C_6H_4.CH_3\\ CO-O\end{smallmatrix}$.

Das Lacton ist in Wasser und Ligroïn schwierig, leicht in Alkohol etc. löslich. Es bildet sich auch allmählich beim Kochen einer ammoniakalischen Lösung der *β-o*-Säure.

0.1491 g Sbst: 0.0803 g H_2O, 0.4395 g CO_2.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.63, H 5.89.
Gef. » 80.39, » 5.98.

2. *Gegen Ammoniak.* 100 ccm alkoholisches Ammoniak und 10 g *o*-Tolylisocumarin liefern, wenn man sie 12 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt und dann die Lösung einengt, 7.8 g

3-*o*-Tolylisocarbostyril, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C.C_6H_4.CH_3\\ CO.NH\end{smallmatrix}$.

Es tritt in farblosen, mikroskopischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 179° auf, löst sich nicht in Wasser, schwer in Ligroïn, leichter in

warmem Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aether und kaltem Benzol, Eisessig, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff.

0.1722 g Sbst.: 0.5165 g CO_2, 0.0913 g H_2O.
0.1851 g Sbst.: 9.7 ccm N (17°, 740.5 mm).

$C_{16}H_{13}ON$. Ber. C 81.70, H 5.54, N 5.96.
Gef. » 81.78, » 5.89, » 5.94.

Phosphoroxychlorid (8 ccm) und *o-Tolylisocumarin* (4 g) geben, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, eine violetrothe Lösung, die man in 80 ccm Eiswasser langsam eingiesst. Die allmählich erstarrte Fällung wird getrocknet und im Vacuum destillirt. Das farblose, zwischen 200 und 225° aufgefangene Destillat ($4^1/_4$ g) gesteht allmählich zu einer weissen, festen Masse, die aus siedendem Alkohol in wasserhellen Krystallen vom Schmp. 67° anschiesst. Sie lösen sich nicht in Wasser, leicht in warmem Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, kaltem Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff und werden aus ihrer Lösung in concentrirter Salzsäure durch Wasser wieder gefällt.

0.1895 g Sbst.: 0.1059 g AgCl.
$C_{16}H_{12}NCl$. Ber. Cl 13.98. Gef. Cl 13.82.

Der Körper ist demnach

1-Chlor-3-*o*-Tolylisochinolin, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH:C.C_6H_4.CH_3 \\ CCl:N \end{matrix}$.

Eine Krystallbestimmung ergab:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a:b:c = 1.35858:1:1.05065$.

$\beta = 119° 45'$

Beobachtete Formen:

$a = (100)$, $c = (001)$, $x = (\bar{2}01)$, $m = (110)$, $o = (\bar{1}11)$.

	Berechnet	Beobachtet
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	—	*99° 25'
$m:a = (110):(100)$	49° 42½'	49° 42½'
$m:c = (110):(001)$	—	*71° 17'
$c:a = (001):(100)$	60° 15'	60° appr.
$a:x = (100):(20\bar{1})$	30° 34½'	39¾° appr.
$x:c = (\bar{2}01):(001)$	80° 10½'	80¼° appr.
$c:o = (001):(\bar{1}11)$	—	*61° 27'
$o:m = (11\bar{1}):(110)$	47° 16'	47° 16'
$m:o = (110):(\bar{1}11)$	66° 28'	66° 28'
$o:x = (\bar{1}11):(\bar{2}01)$	53° 31'	53° 27'
$x:m = (20\bar{1}):(110)$	60° 6'	60° 5'

Die farblosen Krystalle, in den vorliegenden Exemplaren nur von winziger Grösse, sind von annähernd rhomboëdrischem Habitus durch ungefähr gleiche Ausdehnung von c m einerseits und a o andererseits; c m herrschend. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Eine nähere optische Untersuchung war an dem vorliegenden Material nicht ausführbar, zumal eine solche nicht durch eine zufällig günstige Lage der Ebene der optischen Axen erleichtert wurde.

Reduction der Chlorbase. 3 g α-Chlor-β-o-Tolylisochinolin und 1.2 g rother Phosphor werden mit 12 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° drei Stunden gekocht. Nach dem Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer gelben krystallinischen Masse, die man in heissem Wasser löst, heiss vom Phosphor abfiltrirt, worauf beim Erkalten das Jodhydrat des

3-o-Tolylisochinolins, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH:C \\ CH:N \end{matrix} . C_6H_4 . CH_3$,

anschiesst (85 pCt. der Theorie).

Die daraus mit Kalilauge abgeschiedene Base (1.8 g) krystallisirt aus eiskaltem Ligroïn in weissen körnigen Krystallen vom Schmp. 78—79° und ist leicht löslich in den üblichen Mitteln.

0.1933 g Sbst.: 0.1057 g CO_2, 0.6199 g H_2O.
0.1717 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 753.5 mm).

$C_{16}H_{13}N$. Ber. C 87.64, H 5.95, N 6.41.
Gef. » 87.46, » 6.08, » 6.56.

Das Chlorhydrat stellt feine Nädelchen dar, die bei 218° erweichen und bei 221° schmelzen, das Bromhydrat warzenförmig angeordnete Nädelchen, die gegen 200° erweichen und unter Bräunung bei 235° schmelzen, das Jodhydrat goldgelbe Nadeln, die gegen 190° unter Zersetzung und Dunkelfärbung schmelzen, das Pikrat Stäbchen vom Schmp. ca. 150°, das Sulfat Nadelbüschel, bei 200° erweichend, gegen 212° schmelzend. Das Chlorplatinat, $(C_{16}H_{14}N)_2PtCl_6 + 2H_2O$, schiesst aus Alkohol in mikroskopischen goldorangegelben Täfelchen an, die bei 210° unter Aufschäumen schmelzen.

0.0888 g vacuumtrockne Substanz gaben bei 105° 0.0037 g H_2O und verglüht 0.0194 g Pt.

$(C_{16}H_{14}N)_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. $2H_2O$ 4.08, Pt 22.08.
Gef. » 4.17, » 21.85.

166. L. Gattermann und E. Ellery: Ueber Silicomesoxalsäure.

(Eingegangen am 11. April.)

Bei der Einwirkung von Chlor auf rohes Silicium (erhalten durch Erhitzen von Sand mit Magnesiumpulver, vergl. diese Berichte 22, 186) bildet sich, wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit Weinlig gezeigt hat (diese Berichte 27, 1943), eine Mischung von Siliciumchloriden, welche ca. 80 pCt. $SiCl_4$, ca. 20 pCt. Si_2Cl_6 und ausserdem noch geringere Mengen höherer Chloride enthält, von denen das bis dahin unbekannte Octochlorid, Si_3Cl_8, in reinem Zustande isolirt werden konnte. Wir haben uns nun von Neuem der Darstellung grösserer Mengen des letzteren Chlorides unterzogen, um daraus durch Einwirkung von Wasser eine neue Säure des Siliciums, die Silicomesoxalsäure, zu gewinnen. Da die Ausbeute an Octochlorid höchstens $^1/_2$—1 pCt. des erhaltenen Reactionsproductes beträgt, und demnach grössere Mengen von Siliciumschmelze verarbeitet werden mussten, so haben wir zunächst versucht, ob es nicht möglich sei, die Reduction der Kieselsäure mit Magnesium anstatt wie bisher in kleineren Mengen in Reagensröhren, gleich in grösseren Quantitäten in einem Tiegel vorzunehmen, was sich in der That als sehr wohl ausführbar erwies. Wir verfuhren zu diesem Zweck anfangs derart, dass wir das in einem hessischen Tiegel befindliche Gemisch in einem Perrot'schen Ofen erhitzten. Später fanden wir jedoch, dass sich die Reduction schon vor der Gebläseflamme mit grösster Leichtigkeit ausführen lässt. Wir führten daher schliesslich die Reduction so aus, dass wir eine Mischung von 100 g feinem Sand, welcher zuvor mit Salzsäure ausgekocht und dann sehr gut getrocknet war, und 50 g Magnesiumpulver in einem mit Deckel versehenen hessischen Tiegel unter allmählichem Anwärmen schliesslich mit voller Gebläseflamme erhitzten. Unter schwacher Verpuffung, die von einer mässigen Feuererscheinung begleitet ist, findet dann von der heissesten Stelle des Tiegels aus die Reduction statt, welche sich, ohne dass weitere Erwärmung nöthig ist, von selbst durch die ganze Masse hindurch fortsetzt. Da es zuweilen vorkommt, dass kleine Mengen brennenden Magnesiums aus dem Tiegel herausgeschleudert werden, so schütze man die Augen durch eine Brille. Die Gewinnung der Chloride aus dem rohen Silicium erfolgte in der gleichen Weise, wie in der oben citirten Arbeit genau beschrieben ist. Wir haben untersucht, wie die Menge der erhaltenen höheren Chloride von dem bei der Reduction angewandten Verhältniss zwischen Sand und Magnesium abhängig ist, und es hat sich hierbei ergeben, dass die an Magnesium reicheren Schmelzen eine höhere Ausbeute von jenen geben, sodass das Siliciummagnesium die Veranlassung zur Bildung derselben zu geben scheint. In Uebereinstimmung hiermit zeigte es sich, dass eine Schmelze, welche durch

Behandlung mit Salzsäure von Siliciummagnesium befreit war, nur sehr geringe Mengen der höheren Chloride lieferte.

Silicomesoxalsäure.

Da selbst Eiswasser auf das Octochlorid so lebhaft einwirkt, dass hierbei eine Zersetzung der sehr unbeständigen Silicomesoxalsäure eintritt, so benutzten wir die nur allmählich wirkende Feuchtigkeit der Luft zur Zersetzung des Chlorides. Lässt man das constant bei 210° siedende Octochlorid in einer durch Eis gekühlten Platinschale längere Zeit offen an der Luft stehen, so geht dasselbe unter Entweichen von Salzsäuredämpfen allmählich in eine weisse amorphe Masse von Silicomesoxalsäure über. Dieselbe wurde in einer Achatschaale vorsichtig mit Eiswasser verrieben, wobei allzustarkes Drücken zu vermeiden ist, da die Säure selbst unter Wasser sich hierdurch schon unter Gasentwickelung zersetzen kann, sodann auf einem Filter solange mit Eiswasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Reaction auf Salzsäure mehr zeigte, und schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure und festem Kali getrocknet. Die Analyse des Körpers wurde in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge einerseits mit Natronlauge erhitzt wurde, wobei wir den entwickelten Wasserstoff bestimmten:

$$Si_3O_6H_4 = 2\,H_2 + 3\,SiO_2,$$

und dass eine andere Quantität in einer tarirten Platinschale mit Ammoniak auf dem Wasserbade erhitzt, dann eingedampft und geglüht wurde, wobei die Substanz in Kieselsäure übergeht, die gewogen wurde.

1. 0.0675 g Sbst. lieferten beim Erhitzen mit Natron 16.8 ccm feuchten Wasserstoff (19°, 754 mm). Bezüglich der Ausführung der Analyse vgl. diese Berichte 27, 1947.

2. 0.0954 g Sbst. lieferten beim Erhitzen mit Natron 24 ccm feuchten Wasserstoff (21°, 754 mm).

3. 0.1756 g Sbst. lieferten 0.1716 g SiO_2.

Berechnet für $Si_3O_6H_4$:		Gefunden	
1.	H 17.85 ccm		16.8 ccm
2.	» 25.45 ccm		24.0 ccm
oder	» 2.16 pCt.	1.	2.03 pCt.
		2.	2.04 »
3.	Si_2O: 97.8 »		97.72 »

Aus Analyse 3) folgt, dass der Säure die folgende Zusammensetzung zukommt:

$$\left(\begin{array}{c} SiOOH \\ \vdots \\ Si{<}^{OH}_{OH} \\ \vdots \\ SiOOH \end{array}\right)x.$$

Wäre nämlich zwischen den beiden Hydroxylgruppen des mittleren Siliciumatomes ein Molekül Wasser ausgetreten, so müsste die Zersetzung mit Ammoniak nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\underset{(167.2)}{Si_3O_5H_2} + H_2O = \underset{(181.2)}{2\,H_2 + 3\,SiO_2}.$$

Das Gewicht der zurückbleibenden Kieselsäure müsste demnach grösser sein, als das der angewandten Substanz (108.4 pCt.).

Die Silicomesoxalsäure ist eine farblose, in Wasser unlösliche Substanz, die sehr unbeständig ist. Erwärmt man sie in einem Reagenzrohr, so tritt unter gelindem Verpuffen und Feuererscheinung Zersetzung ein. Ist die Säure sehr rein und vollkommen trocken, so genügt schon die Berührung mit einem Tuche, um die Zersetzung herbeizuführen. Man kann dies sehr schön zeigen, wenn man den Fractionirkolben, aus dem man das Octochlorid destillirt hat, einige Zeit an der Luft liegen lässt, wobei die Wandungen desselben sich mit einer dünnen Schicht der Säure überziehen. Berührt man nun das Ende des Condensationsrohres mit einer eisernen Feile, einer Federfahne oder nur mit einem trocknen Tuche, so findet unter Funkensprühen eine Zersetzung der Säure statt.

Die Silicomesoxalsäure wirkt stark reducirend; so entfärbt sie schon beim gelinden Erwärmen eine alkalische Permanganatlösung.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

167. Ludwig Gattermann: Zur Synthese aromatischer Carbonsäuren.

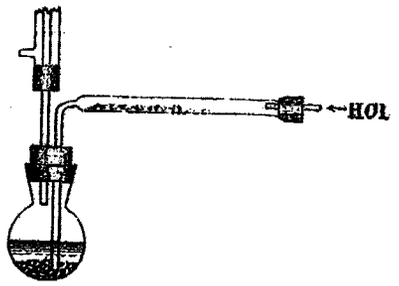
(Eingegangen am 11. April).

Im 244. Bande von Liebig's Annalen S. 79 ff. habe ich gezeigt, wie man mit Hülfe der Friedel-Crafts'schen Reaction unter Anwendung von Harnstoffchlorid aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bezw. Phenoläthern Carbonsäureamide und damit auch Carbonsäuren darstellen kann. Späterhin (diese Berichte 28, 1190) habe ich dann diese Methode in der Weise vereinfacht, dass ich an Stelle des fertigen Harnstoffchlorides, zu dessen Gewinnung man des nicht immer zur Verfügung stehenden Phosgens bedarf, eine Mischung von Cyansäure (durch Erhitzen von Cyanursäure erhalten) und gasförmiger Salzsäure verwende. Da ich neuerdings für eine physikalisch-chemische Untersuchung einer möglichst grossen Anzahl aromatischer Carbonsäuren bedurfte, so habe ich mich der letzteren Methode wieder zugewandt und dieselbe noch so weit vereinfacht und bezüglich der Ausbeute verbessert, dass es jetzt mit Leichtigkeit gelingt, im Verlaufe weniger Stunden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen oder

Phenoläthern in guter Ausbeute Carbonsäuren darzustellen. Ich weise darauf hin, dass die Methode nur zur Gewinnung kleinerer Mengen von Säuren geeignet ist; will man grössere Quantitäten darstellen, so bedient man sich zweckmässiger des fertigen Harnstoffchlorides.

Ausführung der Synthese.

Zur Ausführung der Synthese bedient man sich des nebenbei skizzirten Apparates. Eine Lösung von 1 Gewichtstheil des Kohlenwasserstoffs oder Phenoläthers in 5—10 Gewichtstheilen Schwefelkohlenstoff wird in einem kleinen Rundkolben unter Wasserkühlung allmählich mit der gleichen bis doppelten Gewichtsmenge fein pulverisirten, frisch dargestellten Aluminiumchlorides versetzt. Nachdem man dann den horizontalen Theil des aus schwer schmelzbarem Glase bestehenden Einleitungsrohres



mit $^1/_2$—1 Theil gut entwässerter Cyanursäure beschickt hat, taucht man das Kölbchen in Wasser von 30—40° ein, leitet über die Cyanursäure einen mässigen Strom von gasförmiger, trockner Salzsäure, die man einem mit geschmolzenem Salmiak und concentrirter Schwefelsäure beschickten Kipp'schen Apparate entnimmt, und erhitzt nun die Cyanursäure kräftig mit einer recht grossen Flamme. Man beobachtet dann, dass an den kälteren Theilen des Einleitungsrohres farblose Oeltropfen von Harnstoffchlorid sich condensiren und in die Schwefelkohlenstofflösung herabfliessen. Nachdem bei Anwendung von etwa 5 g Cyanursäure diese im Verlaufe von ca. einer Viertelstunde bis auf einen minimalen Rest verschwunden ist, hört man mit dem Einleiten von Salzsäure auf und erhitzt zur Vollendung der Synthese noch kurze Zeit. Das Reactionsgemisch besteht dann aus zwei Schichten; einer oberen hellen, den Schwefelkohlenstoff, sowie event. etwas unverändertes Ausgangsmaterial enthaltend, sowie einer unteren, meistens dunkel gefärbten, die ölig oder harzig oder auch wohl körnig sein kann und aus Doppelverbindungen der Säureamide mit Aluminiumchlorid besteht. Man giesst nun den Schwefelkohlenstoff ab, wäscht mit einer neuen Menge desselben nach und zersetzt dann das Reactionsproduct vorsichtig mit Eiswasser, wobei sich die Amide meistens in guter Ausbeute abscheiden. Zur Reinigung presst man sie event. auf Thon ab und krystallisirt sie aus verdünntem Alkohol um.

Verseifung der Amide.

Zur Verseifung von Säureamiden, die früher meistens durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien ausgeführt wurde, hat Bouveault (vgl. diese Berichte 26, Ref. 773) eine Methode angegeben, derzufolge man das Amid in kalter concentrirter Schwefelsäure löst, mit Natriumnitrit versetzt und dann allmählich erhitzt. Ich habe diese Methode dahin abgeändert, dass ich direct auf eine zum Sieden erhitzte Lösung des Amides in verdünnter Schwefelsäure Natriumnitrit einwirken lasse. Die Ausführung der Verseifung gestaltet sich folgendermaassen: Man erhitzt das Amid mit so viel verdünnter Schwefelsäure von etwa 20—30 pCt. zum beginnenden Sieden, bis eben Lösung eingetreten ist. Dann lässt man mit Hülfe einer Pipette, die man bis zum Boden des Gefässes in die Flüssigkeit eintaucht, allmählich das Anderthalbfache bis Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge einer 5—10-procentigen Natriumnitritlösung einfliessen, wobei sich unter Entweichen von Stickstoff und Stickoxyden die Säure in fester Form oder auch zuweilen ölig abscheidet. Nach dem Erkalten filtrirt man ab und äthert bei leicht löslichen Säuren das Filtrat noch aus. Um die so erhaltene Rohsäure von etwas beigemengtem Amid zu trennen, behandelt man jene mit Sodalösung oder Alkali und filtrirt vom ungelösten Amid ab. Beim Ansäuern mit Mineralsäuren fällt dann die reine Carbonsäure aus. Diese Methode besitzt vor der Verseifung mit Säuren oder Alkalien den Vorzug, dass sie in wenigen Minuten zum Ziele führt. Auch lassen sich auf diese Weise Säureamide verseifen, welche, wie das Amid der Mesitylen- oder Durol-Carbonsäure, nach der alten Methode nur sehr schwer angreifbar sind.

Ich habe die neue Form der Synthese zunächst auf die in den oben citirten Abhandlungen beschriebenen Fälle angewandt (Benzol, Toluol, Xylole, Mesitylen, Pseudocumol, Anisol, Phenetol, Naphtoläther etc.) und stets in kürzester Zeit und in guter Ausbeute dabei die bereits beschriebenen Körper erhalten. Einige weitere Fälle mögen im Nachfolgenden ausgeführt werden.

Isodurolcarbonsäure.

(Nach Versuchen von stud. Prentice.)

Zur Anwendung gelangten die folgenden Mengenverhältnisse: 2 g Isodurol, gelöst in 20 ccm Schwefelkohlenstoff und mit 6 g Aluminiumchlorid versetzt; 4 g Cyanursäure. Temperatur 40°. Das in guter Ausbeute erhaltene Amid krystallisirt aus Wasser in Form farbloser Nadeln, welche bei 141—142° schmelzen.

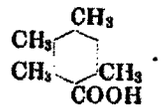
0.124 g Sbst.: 9.3 ccm N (29°, 744 mm).

$C_{11}H_{15}NO$. Ber. N 7.91. Gef. N 8.0.

Die aus dem Amid durch Verseifung mit Natriumnitrit erhaltene Isodurolcarbonsäure krystallisirt aus Ligroïn in Form farbloser Prismen vom Schmp. 164—165°.

0.1756 g Sbst.: 0.4763 g CO_2, 0.1251 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74.15, H 7.86.
Gef. » 73.97, » 7.91.

Da der Säure die folgende Constitution zukommen muss, so darf sie dem Victor Meyer'schen Estergesetz zu Folge beim dreistündigen Kochen mit 3-procentiger alkoholischer Salzsäure nur äusserst wenig esterificirt werden, was nach Versuchen von Erb auch der Fall ist:



Angew. Säure: 0.1418 g.
Erhaltener Ester: Spuren.
Zurückgewonnene Säure 0.1368 g = 96.8 pCt.

Die bezüglich einer Isodurolcarbonsäure von Claus (diese Berichte 20, 3103) gemachten Angaben kann ich nicht bestätigen.

Durol und Harnstoffchlorid.

Die neue Modification der Harnstoffchloridsynthese führt nach Versuchen von S. Fritz beim Durol nicht zum Ziele. Man erhält zwar in recht guter Ausbeute ein Amid; dasselbe schmilzt jedoch ganz unscharf, und eine nähere Untersuchung ergab, dass es aus einer Mischung von Durol-, Isodurol- und Prehnitol-Carbonsäureamid besteht. Die Ursache des Misslingens ist leicht einzusehen. Da bei der Synthese mit Vorliebe Wasserstoffatome substituirt werden, welche in *p*-Stellung zu einer Methylgruppe stehen, solche beim Durol aber nicht vorhanden sind, so werden hier Methyle abgespalten und an anderen Stellen wieder angefügt, was unter den obigen Versuchsbedingungen (erhöhte Temperatur und Anwesenheit von viel Salzsäure) besonders leicht geschieht. Mit fertigem Harnstoffchlorid erhält man jedoch das gewünschte Amid, wofern man nur in grosser Verdünnung und mit wenig Aluminiumchlorid (eine dem angewandten Durol gleiche Menge) unter Eiskühlung arbeitet, sowie die Reaction schon nach kurzer Zeit unterbricht. Das schon früher von mir beschriebene Amid konnte ich s. Z. durch Kochen mit alkoholischem Kali nur äusserst schwer verseifen. Selbst nach mehrtägigem Kochen erhielt ich nur so viel Säure, wie für eine Analyse nöthig war. Da das Amid sich jedoch mit Natriumnitrit sehr leicht verseifen lässt, so habe ich die Säure nochmals in grösserer Menge dargestellt und sorgfältig gereinigt. Es ergab sich, dass der frühere niedrige Schmelzpunkt von 112° unrichtig ist; derselbe liegt vielmehr bei 177°.

Carbonsäure des Diphenyls.
(Nach Versuchen von stud. Kjellbom.)

Zur Anwendung gelangten: 5 g Diphenyl, 8 g Aluminiumchlorid und 3 g Cyansäure. Temperatur 40°. Das durch Wasserdampf von etwas anhaftendem Diphenyl befreite Amid krystallisirt aus Eisessig in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 222—223°.

0.289 g Sbst.: 18.2 ccm N (17°, 748 mm).

$C_6H_5 . C_6H_4 . CO . NH_2 = C_{13}H_{11}NO$. Ber. N 7.1. Gef. N 7.19.

Bei der Verseifung mit Nitrit erhält man, wie zu erwarten, die bei 218° schmelzende *p*-Carbonsäure des Diphenyls.

Harnstoffchlorid und Phenylpropyläther.

Das in guter Ausbeute erhaltene Amid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 154°.

0.258 g Sbst.: 17.5 ccm N (20°, 756 mm).

$C_6H_4 < \begin{matrix} OC_3H_7 \\ CO . NH_2 \end{matrix} = C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.71.

Bei der Verseifung mit Nitrit entsteht die bekannte Propyläther-*p*-oxybenzoësäure vom Schmp. 142°, so dass auch hier wie immer die Synthese sich in *p*-Stellung zum Phenolätherreste vollzogen hat.

Harnstoffchlorid und Carvacrolmethyläther.
(Nach Versuchen von stud. Eugen Oberländer.)

Aus 5 g des Esters, 50 g Schwefelkohlenstoff, 8 g Aluminiumchlorid und 3 g Cyansäure wurde bei 40° ein Amid erhalten, welches aus verdünntem Alkohol in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 163—164° krystallisirt.

0.1138 g Sbst.: 6.6 ccm N (15°, 757 mm).

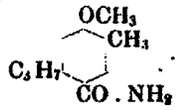
$C_6H_2 < \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \\ OCH_3 \\ CO . NH_2 \end{matrix} = C_{12}H_{17}NO_2$. Ber. N 6.76. Gef. N 6.77.

Die mit Nitrit erhaltene Säure bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose glänzende Nadeln vom Schmp. 154—155°.

0.1524 g Sbst.: 0.3886 g CO_2, 0.1059 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.
Gef. » 69.19, » 7.72.

Den von mir aufgefundenen Gesetzmässigkeiten zufolge muss ihr der Analogie nach die folgende Constitution zukommen:



Harnstoffchlorid und Carvacroläthyläther.

Das wie beim Methyläther erhaltene Amid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form langer farbloser Nadeln vom Schmp. 133—134°.

0.1636 g Sbst.: 9.6 ccm N (26°, 756 mm).

$C_{13}H_{19}NO_2$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.47.

Bei der Verseifung erhält man eine Säure, die aus Wasser in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 133° krystallisirt.

0.1472 g Sbst.: 0.38 g CO_2, 0.1113 g H_2O.

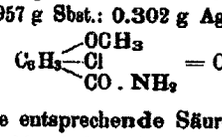
$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.
Gef. » 70.4, » 8.4.

Harnstoffchlorid und *o*-Chloranisol.

(Nach Versuchen von stud. Rölofsen.)

Während halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe die Friedel-Crafts'sche Reaction nur schwer eingehen, tritt diese bei halogensubstituirten Phenoläthern sehr leicht ein. Es ist dies nicht überraschend, da ja Phenoläther dieser Reaction bei Weitem leichter zugänglich sind als Kohlenwasserstoffe. Das zur Synthese verwandte *o*-Chloranisol war aus *o*-Anisidin nach der Sandmeyer'schen Reaction dargestellt. Angewandt wurden: 5 g Chloranisol, 15 g Schwefelkohlenstoff, 5 g Aluminiumchlorid und 3 g Cyanursäure. Temp. 40°. Das unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirte Amid bildet farblose Nadeln vom Schmp. 193°.

0.2552 g Sbst.: 16.6 ccm N (20°, 751 mm).
0.3957 g Sbst.: 0.302 g AgCl.



$C_8H_8NClO_2$. Ber. N 7.54, Cl 19.14.
Gef. » 7.35, » 18.9.

Die entsprechende Säure schmilzt bei 213° und war, wie zu erwarten, identisch mit der von Schall und Dralle (diese Berichte 17, 2529) beschriebenen Chloranissäure, sodass auch hier die $CO.NH_2$-Gruppe in Parastellung zum Phenolätherreste getreten ist.

Harnstoffchlorid und *o*-Bromanisol.

Das *o*-Bromanisol war aus Anisidin nach Sandmeyer dargestellt. Die Mengenverhältnisse der Reaction waren die gleichen wie soeben. Das Amid bildet, aus Wasser krystallisirt, farblose Schuppen vom Schmp. 185°.

0.2692 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 756 mm).
0.2426 g Sbst.: 0.1996 g AgBr.

$C_8H_8NBrO_2$. Ber. N 6.09, Br 34.78.
Gef. » 6.11, » 35.01.

Bei der Verseifung wurde die bekannte Bromanissäure vom Schmp. 217° erhalten.

Weitere Beispiele für die Anwendbarkeit der Reaction werde ich in der folgenden Mittheilung geben.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

168. L. Gattermann, S. Fritz und K. Beck: Ueber homologe Kohlenwasserstoffe der Mesitylenreihe und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 11. April.)

Von *s*-trisubstituirten Homologen des Benzols war bislang nur das Mesitylen leicht zugänglich und deshalb eingehend untersucht worden. Da dem Einen von uns für eine physikalisch-chemische Untersuchung daran gelegen war, noch über einige weitere Homologe der Mesitylenreihe zu verfügen, so haben wir versucht, diese synthetisch zu gewinnen, und wir wollen im Nachfolgenden über das von uns erhaltene *s*-Triäthylbenzol, *s*-Diäthylmethylbenzol und *s*-Aethyldimethylbenzol berichten.

s-Triäthylbenzol.

(Nach Versuchen von S. Fritz.)

Das bereits bekannte, jedoch nur schwer zugängliche *s*-Triäthylbenzol ist von Jacobsen[1]) neben anderen Kohlenwasserstoffen durch Condensation von Methyläthylketon mit Schwefelsäure, sowie von Balsohn[2]) durch Einwirkung von Aethylen auf eine Mischung von 1 Theil Aluminiumchlorid mit 8 Theilen Benzol erhalten worden. Da wir bei Anwendung der Balsohn'schen Vorschrift nur ungenügende Mengen des gewünschten Körpers erhielten, so haben wir versucht, die an sich bequeme Methode zu verbessern, was uns durch Anwendung von bei Weitem mehr Aluminiumchlorid auch gelang. Zur Darstellung des Triäthylbenzols leitet man in eine Mischung von 50 g Benzol und 60 g Aluminiumchlorid, die unter Anwendung eines Rückflusskühlers auf dem Wasserbade erhitzt wird, 3—4 Stunden einen lebhaften Strom von trocknem Aethylen ein. Nachdem man das dunkelbraun gefärbte Reactionsproduct vorsichtig auf zerkleinertes Eis gegossen hat, destillirt man die flüchtigen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf über, wobei bei richtig geleiteter Operation nur ein geringer nicht flüchtiger Rückstand bleiben darf. Unterwirft man nun das übergegangene Oel (man vereinige die Producte mehrerer Synthesen) nach vorheriger Trocknung unter Anwendung eines Hempel'schen Aufsatzes einer mehrmaligen Rectification, so erhält man leicht eine Fraction von 200—215° (unc.), welche aus fast reinem *s*-Triäthylbenzol besteht. Es empfiehlt sich, die unter 200° übergehenden Fractionen bei einer erneuten Synthese mit zu benutzen. Dass der erhaltene Kohlenwasserstoff der Mesitylenreihe angehört, hat Balsohn dadurch erwiesen, dass bei einer energischen Oxydation Trimesinsäure erhalten wurde. Auch die im Nachfolgenden be-

[1]) Diese Berichte 7, 1435.

[2]) Bulletin de la Société Chimique 31, 540; 31, 635.

schriebenen Resultate zeigen, dass in obiger Fraction fast reines *s*-Triäthylbenzol vorliegt.

s-Triäthylbenzoësäure.

Das Amid einer Triäthylbenzoësäure kann sowohl nach der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Methode wie auch mit fertigem Harnstoffchlorid erhalten werden. Zur Darstellung grösserer Mengen verfuhren wir in der folgenden Weise:

Eine Mischung von 12 g der Fraction 200–215° mit 30 ccm Schwefelkohlenstoff und 10 ccm Harnstoffchlorid wurde unter Eiskühlung allmählich mit 14 g fein pulverisirtem Aluminiumchlorid versetzt. Nach einstündigem Stehen wurde der Schwefelkohlenstoff von dem hierin unlöslichen Reactionsproduct abgegossen und Letzteres mit Eis zersetzt, wobei sich das Amid in krystallinischer Form abscheidet. Da dasselbe leicht etwas Cyanursäure beigemengt enthalten kann, so wurde es durch Behandlung mit verdünntem Ammoniak von dieser befreit. Durch Krystallisation aus Ligroïn erhielten wir sofort ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Amid vom Schmp. 155—156°. Die Ausbeute ist eine sehr gute; aus obiger Menge erhielten wir 15 g rohes Amid.

0.1218 g Sbst.: 7.8 ccm N (29°, 760 mm).

$$C_6H_2{<}^{(C_2H_5)_3}_{CO\,.\,NH_2} = C_{13}H_{19}NO.\quad \text{Ber. N 6.82.}\quad \text{Gef. N 6.98.}$$

Als diorthosubstituirtes Amid ist dasselbe durch Alkalien nur sehr schwer verseifbar. Selbst nach zweitägigem Erhitzen mit alkoholischem Kali waren nur Spuren desselben verseift. Die in der vorstehenden Mittheilung beschriebene Methode der Verseifung führt jedoch auch hier in wenigen Minuten zum Ziele. Wir erhielten auf diese Weise eine Triäthylbenzoësäure, die aus Ligroïn in Form messbarer farbloser Tafeln von starkem Lichtbrechungsvermögen und vom Schmp. 113° krystallisirt.

Hr. Dr. von Kraatz-Koschlau, welcher die Liebenswürdigkeit hatte, die Krystalle zu messen, theilt uns hierüber Folgendes mit:

Krystallsystem: monoklin. Krystalle tafelig nach einer Fläche. Auf derselben tritt im convergenten Lichte eine optische Axe aus.

Axenebene: die Symmetrieebene. Die Krystalle sind fast immer nach der Symmetrieebene gestreckt.

$\beta = (100):(001)$ im Durchschnitt von 10 Messungen $= 83°45'$.

0.1338 g Sbst.: 0.3713 g CO_2, 0.1028 g H_2O.

$$C_6H_2{<}^{(C_2H_5)_3}_{COOH} = C_{13}H_{18}O_2.\quad \text{Ber. C 75.74, H 8.73.}$$
$$\text{Gef. » 75.69, » 8.54.}$$

Es war nun von Interesse, das Verhalten der Säure bei der Esterification nach Emil Fischer zu untersuchen, indem nicht a priori anzunehmen war, dass Aethylgruppen die gleiche sterische Be-

hinderung bei der Esterificirung ausüben, wie dies von Victor Meyer für Methylgruppen nachgewiesen ist. Wir erhitzten zu diesem Zwecke die Säure vier Stunden lang mit dreiprocentiger alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade. Als wir das Reactionsproduct nach Victor Meyer's Angaben verarbeiteten, erhielten wir die unveränderte Säure quantitativ zurück. Durch diesen Befund ist einerseits nachgewiesen, dass Aethylgruppen genau wie Methylgruppen auf die Esterificirung nach Emil Fischer's Methode hindernd einwirken, und andererseits, dass der Kohlenwasserstoff wirklich der Mesitylenreihe angehört, da die beiden anderen, noch möglichen Isomeren den erkannten Gesetzmässigkeiten zufolge hätten Säuren liefern müssen, welche, da sie nicht diorthosubstituirt sind, esterificirbar sein mussten.

Durch Destillation der reinen Triäthylbenzoësäure mit Kalk erhielten wir das reine Triäthylbenzol, welches einen Sdp. von 218° (unc.) zeigte.

Erhitzt man die Säure schwach mit rauchender Salpetersäure, so erhält man ein Dinitroderivat, welches, aus Ligroïn umkrystallisirt, gelbe, breite Nadeln vom Schmp. 128—129° bildet.

0.1644 g Sbst.: 14.2 ccm N (26°, 751 mm).

$C_{13}H_{16}N_2O_6$. Ber. N 9.46. Gef. N 9.45.

Tribromtriäthylbenzol.

Zur weiteren Charakterisirung des Triäthylbenzols haben wir dessen Tribromderivat dargestellt. Man erhält dasselbe leicht, wenn man den Kohlenwasserstoff mit einem Ueberschuss von Brom und einem Körnchen Jod einige Zeit stehen lässt. Es krystallisirt aus absolutem Alkohol in Form derber farbloser Krystalle vom Schmp. 105—106°.

0.194 g Sbst.: 0.275 g AgBr.

$C_{12}H_{15}Br_3$. Ber. Br 60.15. Gef. Br 60.31.

Trinitrotriäthylbenzol.

Zur Darstellung dieses Körpers trugen wir den Kohlenwasserstoff allmählich in eine Mischung etwa gleicher Theile von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ein und erhitzten dann noch $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde zum gelinden Sieden. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Nitrokörper zunächst als Oel ab, welches jedoch bald erstarrt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet er seidenglänzende hellgelbe Nadeln, die bei 108—109° schmelzen und beim schnellen Erhitzen verpuffen.

0.1086 g Sbst.: 13.6 ccm N (22°, 750.5 mm).

$C_{12}H_{15}N_3O_6$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.26.

Diacetyltriäthylbenzol.

Wie Victor Meyer gezeigt hat, ist das Mesitylen im Stande, mit überschüssigem Acetylchlorid bei der Friedel-Crafts'schen Synthese ein Diacetylderivat zu bilden. Wir haben nun untersucht, ob das Triäthylbenzol sich auch in dieser Beziehung dem Mesitylen analog verhält. In der That gelang es uns, ein Diacetyltriäthylbenzol zu erhalten. Zur Darstellung desselben versetzten wir eine Mischung von 1 g Kohlenwasserstoff, 2.5 g frisch destillirtem Acetylchlorid und 3 g Schwefelkohlenstoff unter Kühlung allmählich mit 6 g Aluminiumchlorid und erhitzten dann noch eine Stunde auf 30—40°. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser erhielten wir zunächst ein Oel, welches mit Aether aufgenommen und mit Sodalösung ausgeschüttelt wurde. Das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel erstarrte sehr bald. Durch Krystallisation aus Ligroïn erhielten wir in fast quantitativer Ausbeute derbe, stark lichtbrechende, farblose Krystalle vom Schmp. 77°.

0.114 g Sbst.: 0.328 g CO_2, 0.0976 g H_2O.

$C_{16}H_{22}O_2$. Ber. C 78.05, H 8.94.
Gef. » 78.31, » 9.41.

Auch in diesem Befunde dürfte ein weiterer Beweis für die Zugehörigkeit des Kohlenwasserstoffs zu der Mesitylenreihe zu erblicken sein.

s-Diäthylmethylbenzol.

Lässt man genau wie oben beschrieben auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Aethylen einwirken, so erhält man in guter Ausbeute das Diäthylmethylbenzol, welches zum grössten Theile bei 195—200° übergeht. Jacobsen, welcher den gleichen Körper durch Condensation von Aceton und Methyläthylketon mit Schwefelsäure erhielt, giebt dafür den Siedepunkt 199—200° an. Dass der von uns erhaltene Kohlenwasserstoff wiederum der s-Reihe angehört, folgt wie oben aus dem Verhalten seiner Carbonsäure, welche nach Emil Fischer's Methode keinen Ester liefert.

s-Diäthylmethylbenzoësäure.

Das Diäthylmethylbenzamid wurde genau wie beim Triäthylbenzol beschrieben dargestellt. Es bildet, aus Ligroïn umkrystallisirt, feine, farblose Nadeln vom Schmp. 106—107°.

0.132 g Sbst.: 8.9 ccm N (22°, 754 mm).

$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\(C_2H_5)_2\\CO.NH_2\end{cases} = C_{12}H_{17}NO$. Ber. N 7.33. Gef. N 7.57.

Die beim Verseifen mit Nitrit erhaltene Säure krystallisirt aus Ligroïn in derben Krystallen vom Schmp. 90—91°.

0.1358 g Sbst.: 0.3789 g CO_2, 0.0984 g H_2O.
$C_{12}H_{16}O_2$. Ber. C 75.00, H 8.33.
Gef. » 75.09, » 8.05.

Auch sie liefert beim dreistündigen Erhitzen mit dreiprocentiger alkoholischer Salzsäure nur Spuren eines Esters, woraus nach den oben ausgeführten Betrachtungen folgt, dass der Kohlenwasserstoff nur der *s*-Reihe angehören kann. Bezüglich der Constitution der Säure muss unentschieden bleiben, ob die Carboxylgruppe sich zwischen den beiden Aethylen oder zwischen einer Methyl- und Aethyl-Gruppe befindet.

Trinitrodiäthylmethylbenzol.

Das Trinitroderivat des Kohlenwasserstoffs wurde wie oben beim Triäthylbenzol beschrieben dargestellt. Es bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe Blättchen vom Schmp. 86—87°.

0.1989 g Sbst.: 25.8 ccm N (17°, 755 mm).
$C_{11}H_{13}N_3O_6$. Ber. N 14.85. Gef. N 14.95.

s-Aethyldimethylbenzol.

Um die Reihe der *s*-Triderivate zu vervollständigen, haben wir auch noch aus *m*-Xylol und Aethylen das *s*-Aethyldimethylbenzol dargestellt. Da in diesem Falle nur noch eine Alkylgruppe einzuführen ist, so ist die Reaction früher beendet als zuvor. Durch 1 ½-stündige Einwirkung von Aethylen auf eine Mischung von 30 g Xylol und 30 g Aluminiumchlorid wurden ca. 20 g einer Fraction erhalten, die zwischen 185—195° siedete und fast reines Aethyldimethylbenzol war.

s-Aethyldimethylbenzoësäure.
(Nach Versuchen von K. Beck.)

Das entsprechende Amid wurde mit Hülfe von Cyanursäure dargestellt und zwar gelangten zur Anwendung: 1 g Kohlenwasserstoff, gelöst in 15 ccm Schwefelkohlenstoff, 4 g Aluminiumchlorid und 3 g Cyanursäure. Temperatur 40°. Aus Ligroïn krystallisirt das Amid in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 87.5°. Die Ausbeute an reinem Amid betrug 84 pCt. der Theorie.

0.1494 g Sbst.: 10 ccm N (15°, 761 mm).

$$C_6H_2\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\\CO.NH_2\end{matrix} = C_{11}H_{15}NO.$$ Ber. N 7.9. Gef. N 7.85.

Beim Verseifen mit Nitrit erhielten wir die freie Säure, die aus leichtflüchtigem Ligroïn sich in Form derber, messbarer Krystalle vom Schmp. 101° abscheidet.

0.124 g Sbst.: 0.3381 g CO_2, 0.0862 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74.16, H 7.86.
Gef. » 74.37, » 7.73.

Beim dreistündigen Erhitzen mit dreiprocentiger alkoholischer Salzsäure wurden nur Spuren eines Esters erhalten, woraus wiederum folgt, dass in dem Kohlenwasserstoff ein *s*-Triderivat vorliegt. Bezüglich der näheren Constitution der Säure muss unentschieden bleiben, ob die Carboxylgruppe zwischen den beiden Methylgruppen oder zwischen einer Methyl- und einer Aethyl-Gruppe steht.

Erwärmt man die Säure mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure, so entsteht eine Dinitrosäure, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, hellgelbe Tafeln vom Schmp. 154° bildet.

0.1806 g Sbst.: 17 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{11}H_{19}N_2O_6$. Ber. N 10.44. Gef. N 10.68.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

169. Ludwig Gattermann: Ueber Thiofluoresceïn und einige Derivate der Phtaleïne.

(Eingegangen 11. April.)

Während es A. v. Baeyer weder durch Erhitzen mit wässrigem oder alkoholischem Kali, noch durch die Kalischmelze gelang, das Fluoresceïnchlorid in Fluoresceïn zurückzuverwandeln, diese Umsetzung vielmehr nur durch Erhitzen mit Kalk unter Druck (auf 230°) herbeigeführt werden konnte, gelingt es überraschender Weise mit grösster Leichtigkeit schon durch Erhitzen auf dem Wasserbade, die beiden Chloratome durch die Gruppe (SH) oder durch die Reste von Thiophenolen zu ersetzen.

Im Nachfolgenden mögen das Thiofluoresceïn sowie einige aromatische Ester desselben näher beschrieben werden. Bei Gelegenheit dieser Versuche wurden auch noch einige andere Derivate der Phtaleïnreihe erhalten, die am Schluss dieser Mittheilung Platz finden mögen.

Thiofluoresceïn.

(Nach Versuchen von R. Ganzert.)

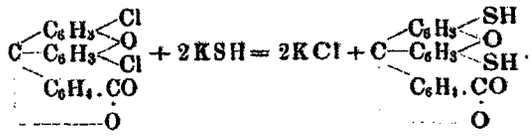
Erhitzt man 5 g fein pulverisirtes Fluoresceïnchlorid mit 50 ccm frisch dargestelltem, alkoholischem Kaliumsulfhydrat (erhalten durch Sättigen von concentrirtem alkoholischem Kali mit Schwefelwasserstoff) auf dem Wasserbade, so färbt sich die anfangs farblose Flüssigkeit sehr bald grün, dann nach einiger Zeit blaugrün, und schliesslich rein blau. Nach etwa halbstündigem Kochen ist die Reaction beendet, was man an der reichlichen Abscheidung von Chlorkalium erkennt. Man filtrirt dann von letzterem ab, verdünnt das intensiv blau gefärbte Filtrat mit Wasser und säuert vorsichtig mit verdünnter

Salzsäure an, wodurch sich das Thiofluoresceïn in Form eines fast weissen, amorphen Niederschlages abscheidet. Derselbe wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut nachgewaschen und zur weiteren Reinigung in sehr verdünntem Ammoniak gelöst. Lässt man nun die zuvor filtrirte, ammoniakalische Lösung, die intensiv blau gefärbt ist, in überschüssige verdünnte Salzsäure fliessen, so scheidet sich reines Thiofluoresceïn ab, welches nach dem Auswaschen mit Wasser im Vacuumexsiccator getrocknet wird.

0.1975 g Subst.: 0.2462 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{12}S_2O_3$. Ber. S 17.58. Gef. S 17.13.

Es hat also eine Umsetzung nach folgender Gleichung stattgefunden:



Das freie Thiofluoresceïn bildet ein grauweisses oder auch zuweilen schwach röthlich gefärbtes, amorphes Pulver, welches auf keine Weise krystallisirt erhalten werden konnte. In Alkohol, Aether und Benzol ist es fast unlöslich; in Schwefelkohlenstoff löst es sich etwas leichter auf, scheidet sich jedoch beim Verdunsten des Lösungsmittels in harzigem Zustande wieder aus. Bei 300° ist es noch nicht geschmolzen. In wässrigen Alkalien sowie in Ammoniak löst es sich mit intensiv blauer Farbe auf, und zwar ist die Tiefe der Färbung eine weit stärkere, als beim gewöhnlichen Fluoresceïn. Es ist dies nicht überraschend, wenn man dem Salze die chinoïde Formel zuschreibt. Wie das farblose Benzophenon beim Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel in das intensiv blau gefärbte Thiobenzophenon übergeht (vgl. diese Berichte 28, 2869 und 29, 2944), so wird auch hier der Farbstoffcharakter erhöht, indem das Sauerstoffchinon in ein Thiochinon übergeht. Das Absorptionsspectrum der Thiofluoresceïnsalze ist dem des Fluoresceïns sehr ähnlich, indem in beiden Fällen ein breites Band im Gelb auftritt. Das Dunkelheitsmaximum ist jedoch beim Thiofluoresceïn etwas nach dem Roth zu verschoben; während dasselbe beim Fluoresceïn einer Wellenlänge von 0.494 μ entspricht, liegt es beim Thiofluoresceïn bei etwa 0.586 μ. Beim längeren Stehen an der Luft wird die blaue alkalische Lösung des Thiofluoresceïns in Folge von Oxydationsvorgängen schliesslich vollkommen farblos. Auch das freie Thiofluoresceïn oxydirt sich nach längerer Zeit an der Luft, was man daran erkennt, dass es nicht mehr ganz in Alkalien löslich ist. Erwärmt man die blaue alkalische Lösung mit Zinkstaub, so tritt Entfärbung ein. Beim Stehen an der Luft wird die Leukoverbindung unter Blaufärbung wieder oxydirt, jedoch wird die Farbe nicht wieder so intensiv wie vor der Reduction.

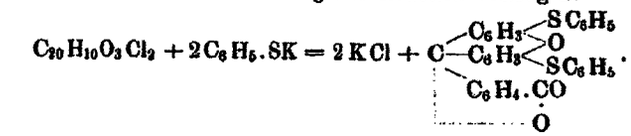
Phenylester des Thiofluoresceïns.
(Nach Versuchen von G. de Ridder.)

Auch die Alkalisalze von Thiophenolen reagiren sehr leicht mit Fluoresceïnchlorid, indem unter Austritt von Alkalichlorid sich ungefärbte aromatische Ester des Thiofluoresceïns bilden. Zur Darstellung des Phenylesters wurde 1 g Fluoresceïnchlorid mit 1 g Thiophenol und 0.5 g Kali in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser fiel ein farbloser krystallinischer Niederschlag aus, welcher, aus Eisessig umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmp. 197—198° bildete. Die Ausbeute ist, wie auch beim Thiofluoresceïn selbst, eine fast quantitative.

0.1991 g Sbst.: 0.5414 g CO_2, 0.0712 g H_2O.
0.1230 g Sbst.: 0.1099 g $BaSO_4$.

$C_{32}H_{20}S_2O_3$. Ber. C 74.42, H 3.88, S 12.4.
Gef. » 74.18, » 3.97, » 12.27.

Es hat sich demnach die folgende Reaction vollzogen:



o-Tolylester des Thiofluoresceïns.
(Nach Versuchen von R. Berendes.)

Eine Lösung von 0.4 g metallischem Natrium in 30 g absolutem Alkohol wurde mit 2 g o-Thiokresol versetzt und nach weiterem Zusatz von 3 g fein zerriebenem Fluoresceïnchlorid 2—3 Stunden am Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt.

Nach dem Abkühlen wurde vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt, vom Filtrat der Alkohol verdampft und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt.

Der Thioester wurde so in Form von kleinen, zu Warzen vereinigten, farblosen Prismen erhalten, welche bei 200—201° schmelzen.

0.1482 g Sbst.: 0.4098 g CO_2, 0.06 g H_2O.
0.1161 g Sbst.: 0.0996 g $BaSO_4$.

$C_{34}H_{24}S_2O_3$. Ber. C 75.0, H 4.4, S 11.8.
Gef. » 75.4, » 4.5, » 11.78.

Fluoresceïnchlorid und Thioguajacol.
(Nach Versuchen von F. Bamberg.)

Das zu dem Versuche verwandte Thioguajacol war aus o-Anisidin hergestellt, indem die Amidogruppe über die Diazoverbindung durch den Sulfinsäurerest ersetzt und letzterer durch Zinkstaub zu (SH) reducirt war. Die Bildung des Thioesters erfolgte wie soeben beschrieben. Nach dem Erkalten wurde der entstandene körnige Nieder-

schlag abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen, wobei der in kaltem Alkohol schwer lösliche Ester zurückblieb. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wurden schwach rosa gefärbte Nadeln erhalten, welche bei 212—213° schmelzen.

0.1532 g Sbst.: 0.3975 g CO_2, 0.0595 g H_2O.
0.1976 g Sbst.: 0.163 g $BaSO_4$.

$C_{34}H_{24}S_2O_5$. Ber. C 70.83, H 4.16, S 11.11.
Gef. » 70.76, » 4.31, » 11.82.

Lässt man auf den Körper längere Zeit gasförmiges Brom einwirken, so verwandelt er sich in ein grün schillerndes, metallisch glänzendes Pulver, welches sich in Chloroform mit prachtvoll eosinrother Farbe auflöst. Die Färbung ist jedoch sehr unbeständig und verschwindet auf Zusatz weniger Tropfen Wasser.

Fluoresceïnchlorid und Thioguäthol.

(Nach Versuchen von R. Berendes.)

Das Thioguäthol war analog dem Thioguajacol aus *o*-Phenetidin hergestellt.

Der Thioester krystallisirt aus Eisessig, in welchem er in der Kälte schwer löslich ist, in Form langer, fleischfarbener Nadeln, welche bei 187° schmelzen.

0.1554 g Sbst : 0.4097 g CO_2, 0.0697 g H_2O.
0.2164 g Sbst.: 0.1684 g $BaSO_4$.

$C_{36}H_{28}S_2O_5$. Ber. C 71.52, H 4.65, S 10.6.
Gef. » 71.9, » 4.98, » 10.76.

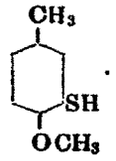
Eine Molekulargewichtsbestimmung, welche nach der Siedemethode in Benzollösung ausgeführt wurde, ergab folgende Werthe:

Gewicht des Lösungsmittels: 37.35 g.
Sbst.: I. 0.229 g, II. 0.521 g.
Erhöhung des Siedepunktes: I. 0.026°, II. 0.06°.
Mol. Gew.: Ber. 604. Gef. I. 629, II. 621.

Auch dieser Körper wird durch Bromdämpfe in einen Farbstoff verwandelt, welcher ein metallisch-grün schillerndes, amorphes Pulver darstellt und sich in Chloroform mit intensiv fuchsinrother Farbe auflöst, die jedoch auf Zusatz von Wasser fast ganz verschwindet.

Fluoresceïnchlorid und Methoxythiokresol.

Das Methoxythiokresol, welches an anderer Stelle beschrieben werden soll, war aus einem Amidokresoläther über die Sulfinsäure dargestellt und besass die folgende Constitution:



Der damit erhaltene Ester des Thiofluoresceïns krystallisirte aus Eisessig in Form fleischfarbener Nadeln vom Schmp. 144—145°.

0.1436 g Sbst.: 0.378 g CO_2, 0.063 g H_2O.

0.1522 g Sbst.: 0.1168 g $BaSO_4$.

$C_{36}H_{18}S_2O_5$. Ber. C 71.52, H 4.65, S 10.6.
Gef. » 71.8, » 4.9, » 10.47.

Als wir seiner Zeit das Thiofluoresceïn untersuchten, erschien eine französische Patentanmeldung, der zu Folge bei der Einwirkung von Schwefelalkalien auf Dinitrophenolphtaleïn ein Farbstoff entstehen soll, dessen Alkalisalze wie die des Thiofluoresceïns blau gefärbt sind. Da es uns nicht ausgeschlossen erschien, dass bei dieser Reaction die Nitrogruppen durch (SH)-Gruppen ersetzt waren, so haben wir auch diesen Farbstoff einer näheren Untersuchung unterzogen.

Dinitrophenolphtaleïn.

Das zur Zeit unserer Versuche in der wissenschaftlichen Literatur noch nicht beschriebene Dinitrophenolphtaleïn, welches inzwischen durch das D.-R.-P. 52211, sowie durch Untersuchungen von Hall bezw. Errera und Bertè (vgl. diese Berichte 28, Ref. 535; 27, Ref. 593; 29, Ref. 551) bekannt geworden ist, stellten wir uns auf folgende Weise dar:

Zu einer Lösung von 10 g Phenolphtaleïn in 100 g Eisessig liessen wir allmählich eine Mischung von 7 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.48) und 21 g concentrirte Schwefelsäure fliessen, wobei durch Kühlung mit Eis die Temperatur stets unter 20° gehalten wurde. Nach 2-stündigem Stehen hatte sich eine reichliche Menge gelber Krystalle abgeschieden, welche, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 195° schmelzen und sich in Alkalien mit orangegelber Farbe auflösen.

0.1598 g Sbst.: 9.4 ccm N (8°, 758 mm).

$C_{20}H_{12}N_2O_8$. Ber. 6.86. Gef. N 7.04.

Erhitzt man den Dinitrokörper mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kaliumsulfhydrat, so geht die anfangs orangerothe Farbe durch Grün schliesslich in Blau über. Als wir die mit Wasser verdünnte und von Schwefel abfiltrirte blaue Lösung mit Salzsäure versetzten, schied sich unter Entfärbung nur eine minimale Menge eines grauen Niederschlages ab, welcher sich als Schwefel erwies, sodass unsere Vermuthung, es könne sich bei der Reaction ein Thiophtaleïn bilden, sich als unrichtig herausstellte. Die Säurelöslichkeit des Reactionsproductes wies darauf hin, dass einfach durch das Kaliumsulfhydrat eine Reduction des Nitrokörpers stattgefunden hatte, was denn auch durch die Analyse erwiesen wurde. Um das freie Diamidophenolphtaleïn zu erhalten, wurde die filtrirte salzsaure Lösung mit Natriumacetat versetzt, wodurch sich der freie Amidokörper in Form

eines grauen Niederschlages abschied. Versetzt man die heisse alkoholische Lösung desselben mit heissem Wasser bis zur Trübung, so scheidet sich beim Erkalten das Diamidophenolphtaleïn in Form eines hellgrauen krystallinischen Pulvers ab. Bei der Analyse ergab sich ein Schwefelgehalt von nicht ganz einem Procent, welcher von einer Verunreinigung durch freien Schwefel herrührt. Die übrigen Werthe zeigen jedoch deutlich, dass ein Diamidophenolphtaleïn vorliegt.

0.2631 g Sbst.: 0.6626 g CO_2, 0.1241 g H_2O.
0.2314 g Sbst.: 15.6 ccm N (10°, 761 mm).
0.0926 g Sbst.: 0.0062 g Ba SO_4.
$C_{20}H_{16}N_2O_4$. Ber. C 68.96, H 4.6, N 8.04.
Gef. » 68.68, » 5.23, » 8.08, S 0.93.

Diamidophenolphtaleïn.

Wie zu erwarten war, entstand denn auch derselbe Körper, als wir andere, nicht schwefelhaltige Reductionsmittel auf den Dinitrokörper einwirken liessen. So gelang z. B. die Reduction sehr gut in folgender Weise: 5 g des Dinitrokörpers wurden in 50 g Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 13 g Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure versetzt. Nach halbstündigem Erhitzen wurde mit Wasser verdünnt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Als die eingeengte Lösung mit Natriumacetat versetzt wurde, fiel ein grauer Niederschlag aus, der in allen Eigenschaften dem oben erhaltenen glich und auch in der gleichen Weise gereinigt wurde.

0.2031 g Sbst.: 14.4 ccm N (9°, 761 mm).
Ber. N 8.04. Gef. 8.5.

Das so erhaltene Diamidophenolphtaleïn löst sich in Alkalien ebenfalls mit intensiv blauer Farbe auf. Die blaue Lösung zeigt einen breiten Absorptionsstreifen im Gelb. Zum Beweis der Identität beider Körper wurden gleich starke Lösungen im Spectralapparat untersucht. Es ergab sich, dass in beiden Fällen das Maximum der Dunkelheit einer Wellenlänge von ca. 0.61 μ entspricht. Die alkalischen Lösungen sind sehr unbeständig; lässt man sie an der Luft stehen, so tritt ziemlich schnell Entfärbung ein.

Ueber Phenylhydrazide der Phtaleïne.

Wie O. Fischer[1]) zuerst gezeigt hat, reagiren die Phtaleïne beim Erhitzen mit Anilin derart, dass unter Austritt von einem Molekül Wasser ein Sauerstoffatom des Phtaleïnes, und zwar mit grosser Wahrscheinlichkeit das Brückensauerstoffatom des Phtalsäurerestes, durch den zweiwerthigen Rest des Anilins ersetzt wird. R. Meyer[2])

[1]) Diese Berichte 26, 2236, 3077; 27, 2790, 2793.
[2]) Diese Berichte 26, 1271.

hat dann weiterhin gezeigt, dass das Diphenylphtalid sowie das Fluoran auch mit Phenylhydrazin in analoger Weise reagiren. Im Nachfolgenden werde ich zeigen, dass auch die Phtaleïne mit Phenylhydrazin die gleiche Reaction eingehen. Ich bemerke, dass diese Versuche schon vor den oben erwähnten Publicationen ausgeführt wurden (vgl. Dissertation von R. Ganzert, Heidelberg, 1891).

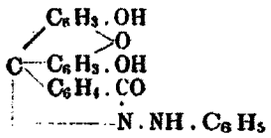
Phenylhydrazid des Fluoresceïns.

(Nach Versuchen von R. Ganzert.)

Erhitzt man 3 g Fluoresceïn mit 10 g reinem Phenylhydrazin bis zum gelinden Sieden des letzteren, so löst sich ersteres auf und nach halbstündigem Erhitzen beginnt eine Abscheidung von farblosen Krystallen. Nachdem man dann noch einige Zeit erhitzt hat, lässt man abkühlen und verdünnt mit Aether, wodurch das schwer lösliche Phenylhydrazid des Fluoresceïns in Form farbloser Krystalle fast quantitativ ausgeschieden wird. Zur Reinigung wurden dieselben aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

0.1995 g Sbst.: 0.5425 g CO_2, 0.0892 g H_2O.
0.2780 g Sbst.: 16.6 ccm N (16°, 758 mm).

Ber. C 73.98, H 4.27, N 6.63.
Gef. » 74.16, » 4.96, » 6.94.



$= C_{26}H_{18}N_2O_4$.

Das Phenylhydrazid des Fluoresceïns ist in kaltem Aether schwer löslich; leichter löst es sich in Alkohol und Eisessig. In Alkalien lösen sich die farblosen Krystalle farblos, jedoch mit Fluorescenz auf.

Phenylhydrazid des Fluoresceïnchlorides.

Auch das Fluoresceïnchlorid reagirt mit Phenylhydrazin, jedoch schwieriger, als das Fluoresceïn selbst. Zur Darstellung des Hydrazides wurden 2 g Chlorid mit 8 g Phenylhydrazin ca. 8 Stunden wie oben erhitzt. Auf Zusatz von Aether scheidet sich das Hydrazid in Form eines weissen krystallinischen Niederschlages ab, welcher zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit heissem Alkohol bis zur Trübung versetzt wurde. Nach längerem Stehen scheiden sich dann farblose Nadeln ab, welche bei 265° schmelzen und in Alkali unlöslich sind.

0.1957 g Sbst.: 11 ccm N (15°, 751 mm).
0.1901 g Sbst.: 0.1155 g AgCl.

$C_{26}H_{16}N_2Cl_2O_2$. Ber. N 6.1, Cl 15.47.
Gef. » 6.5, » 15.13.

Phenylhydrazid des Phenolphtaleïns.

Auch in diesem Falle ist 6-stündiges Erhitzen der beiden Reactive in dem beim Fluoresceïnchlorid angegebenen Verhältniss erforderlich. Nach halbtägigem Stehen schieden sich farblose Krystalle ab, die durch Waschen mit Aether von Phenylhydrazin befreit und sodann aus Eisessig unter Zusatz von heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Nach längerem Stehen krystallisirt dann das Hydrazid in Form farbloser Nadeln aus, welche sich in Alkalien zunächst farblos auflösen. Nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit jedoch roth, indem eine allmähliche Spaltung eintritt.

0.2398 g Sbst.: 13.2 ccm N (9°, 761 mm).

$C_{26}H_{20}N_2O_3$. Ber. N 6.86. Gef. N 6.63.

Alkylester der Hydrazide.

(Nach Versuchen von C. G. Oehmichen.)

Wie die Anilide der Phtaleïne, gehen auch die Hydrazide beim Erwärmen in alkalischer Lösung mit Halogenalkylen in ungefärbte Ester über.

Zur Darstellung des Dimethylesters des Fluoresceïnphenylhydrazides wurde eine alkoholische Lösung von 0.8 g reinem Kali mit 3 g Hydrazid und 2.5 g Jodmethyl am Rückflusskühler erhitzt, wobei sehr bald die Esterbildung stattfindet (nach $^1/_2$—1 Stunde). Der durch Zusatz von Wasser abgeschiedene Dimethylester wurde aus Eisessig unter Zusatz von heissem Wasser umkrystallisirt und so in Form farbloser, seidenglänzender Nadeln erhalten, welche bei 227—228° schmelzen.

0.163 g Sbst.: 0.4486 g CO_2, 0.0746 g H_2O.
0.1416 g Sbst.: 8.6 ccm N (18°, 738 mm).

$$C<\begin{matrix} C_6H_3 . OCH_3 \\ >O \\ C_6H_3 . OCH_3 \\ C_6H_4 . CO \\ \text{------}N . NH . C_6H_5 \end{matrix} = C_{28}H_{22}N_2O_4.$$

Ber. C 74.66, H 4.88, N 6.22.
Gef. » 75.03, » 5.1, » 6.8.

Der in gleicher Weise erhaltene Diäthylester des Fluoresceïnphenylhydrazides bildet schwach gelblich gefärbte, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 247—248°.

0.1556 g Sbst.: 0.432 g CO_2, 0.0714 g H_2O.
0.183 g Sbst.: 9.6 ccm N (26°, 750 mm).

$C_{30}H_{26}N_2O_4$. Ber. C 75.52, H 5.44, N 5.86.
Gef. » 75.7, » 5.07, » 5.7.

Der Dimethylester des Phenolphtaleïnphenylhydrazides stellt schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 228° dar.

0.185 g Sbst.: 0.522 g CO_2, 0.0896 g H_2O.
0.169 g Sbst.: 10 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{28}H_{24}N_2O_3$. Ber. C 77.06, H 5.5, N 6.42.
Gef. » 76.97, » 5.85, » 6.66.

Der entsprechende Diäthylester bildet farblose Nadeln vom Schmp. 241—242°.

0.168 g Sbst.: 0.4664 g CO_2, 0.894 g H_2O.
0.1706 g Sbst.: 9.5 ccm N (21.5°, 751 mm).

$C_{30}H_{28}N_2O_3$. Ber. C 77.58, H 6.01, N 6.04.
Gef. » 78.03, » 6.08, » 6.27.

Bei der Verseifung mit Salzsäure unter Druck liefern die Ester der Hydrazide die von O. Fischer in den oben citirten Arbeiten beschriebenen farblosen Dialkylester des Fluoreseïns bezw. Phenolphtaleïns.

Schliesslich möge noch ein Körper beschrieben werden, den wir erhielten, als wir zum Zweck der Spaltung das Hydrazid des Fluoresceïns mit concentrirter Salzsäure unter Druck erhitzten. Nach dem Erkalten hatten sich im Rohre braunrothe Blätter von lebhaftem Glanze abgeschieden, welche stickstofffrei waren, Halogen enthielten und sich in Alkalien genau wie Fluoresceïn auflösten. Eine nähere Untersuchung ergab, dass dieselben eine molekulare Verbindung von je einem Molekül Fluoresceïn und Salzsäure waren. Dem entsprechend erhielten wir diesen Körper ebenfalls, als wir ½ g Fluoresceïn mit 20 ccm concentrirter Salzsäure kurze Zeit in einer Bombe auf ca. 180° erhitzten.

0.164 g Sbst.: 0.064 g AgCl.

$C_{20}H_{12}O_5 + HCl$. Ber. Cl 9.63. Gef. Cl 9.65.

Die Bildung dieses Körpers steht nicht ohne Analogie da, indem A. v. Baeyer beim Erhitzen von Fluoresceïn mit Schwefelsäure ebenfalls eine Verbindung erhielt, welche wie unser Körper durch Alkalien wieder in Säure und Fluoresceïn zerlegt wird (vgl. Liebig's Ann. d. Chem. 128, 27).

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

170. Ludwig Gattermann: Ueber den Ersatz der Diazogruppe durch den Sulfinsäurerest.

(Eingegangen am 11. April.)

Die in der nachfolgenden Mittheilung beschriebene Reaction verdankt nicht einer zielbewussten Ueberlegung, sondern einem glücklichen Zufall ihre Entdeckung.

Mit synthetischen Versuchen in der Vanillin-Reihe beschäftigt, kam es mir darauf an, in einem Derivat des *o*-Anisidins die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen. Als ich zu diesem Zwecke die entsprechende Diazoverbindung erhitzte, wollte es mir auf keine Weise gelingen, die gewünschte Reaction herbeizuführen; selbst nach mehrstündigem Kochen kuppelte die Lösung noch ebenso stark wie vor dem Erhitzen. Diese Beobachtung war die Veranlassung, dass ich das *o*-Anisidin selbst in dieser Richtung untersuchte, wobei ich fand, dass auch dieses eine ungewöhnlich beständige Diazoverbindung bildet, die selbst nach dem Erhitzen in einer Bombe auf über 100° noch nicht zersetzt war. Jedoch nicht unter allen Umständen zeigen die Diazoniumsalze des *o*-Anisidins diese grosse Beständigkeit. Versetzt man z. B. das Diazochlorid mit Jodkalium, so erhält man beim Erhitzen mit grösster Leichtigkeit in fast quantitativer Ausbeute das *o*-Jodanisol. Ferner kann man nach Sandmeyer ohne jede Schwierigkeit den Diazorest durch Chlor, Brom oder Cyan ersetzen. Ich suchte mein Ziel deshalb auf einem Umwege zu erreichen, indem ich das Diazochlorid mit schwefliger Säure sättigte und dann feinvertheiltes Kupferpulver eintrug, wobei möglicherweise ein Ersatz des Diazorestes durch die Sulfogruppe eintreten konnte. Durch Verschmelzen der Sulfosäure wäre dann mein ursprüngliches Ziel erreicht gewesen. Beim Eintragen des Kupfers trat in der That eine lebhafte Stickstoffentwickelung ein; allein es wollte mir auf keine Weise gelingen, die gewünschte Sulfosäure aus dem Reactionsproduct zu isoliren. Ich beobachtete jedoch, dass das abfiltrirte Kupfer weisse Krystalle eingeschlossen enthielt, die, mit Aether extrahirt, eine schön krystallisirende Substanz lieferten, welche schwefelhaltig war, saure Eigenschaften besass und sich bei näherer Untersuchung als die *o*-Sulfinsäure des Anisols erwies. Als ich dann die Reaction auf die einfachsten Amine anwandte, ergab sich, dass man auf diese Weise ganz allgemein den Diazorest durch die Sulfingruppe ersetzen kann. Die Reaction verläuft meistens äusserst glatt und liefert in vielen Fällen die Sulfinsäuren in ausgezeichneter Ausbeute[1]).

---

[1]) Dieselbe ist den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld durch Patent geschützt.

Was die verschiedenen Phasen der Reaction anbelangt, so wird zunächst das Diazonium-Chlorid oder -Sulfat, von welch' letzterem man meistens ausgeht, durch die schweflige Säure unter Austausch der Säurereste in ein Diazoniumsulfit verwandelt:

$$\text{I. } C_6H_5.N_2.SO_4H + SO_3H_2 = C_6H_5.N_2.SO_3H + SO_4H_2.$$

Diesen Vorgang hat man sich natürlich nicht so zu denken, dass sofort alles Sulfat in Sulfit verwandelt wird; vielmehr wird sich zunächst nur eine kleine Menge des letzteren bilden; dieses wird dann nach Gleichung II und III weiter verändert, worauf sich eine neue kleine Menge Sulfit bildet u. s. f. In der zweiten Phase verliert dann das Sulfit ein Atom Sauerstoff — wie dies geschieht, wird noch näher ausgeführt werden —, worauf dann schliesslich in der letzten Phase unter dem Einfluss des feinvertheilten Kupfers Stickstoff abgespalten wird:

$$\text{II. } C_6H_5.N_2.SO_3H - O = C_6H_5.N_2.SO_2H.$$
$$\text{III. } C_6H_5.N_2.SO_2H = N_2 + C_6H_5.SO_2H.$$

Für die in Phase II sich vollziehende Reduction liegen zwei Möglichkeiten vor, indem entweder das feinvertheilte Kupfer, oder die schweflige Säure das Sauerstoffatom aufnimmt. Versuche, die von Hrn. R. Berendes ausgeführt sind, haben ergeben, dass der Hauptsache nach das Kupfer reducirend wirkt. Es wurde dies dadurch nachgewiesen, dass wir nach beendigter Reaction aus der erhaltenen wässrigen Lösung die Sulfinsäure und schweflige Säure entfernten und dann in einem aliquoten Theil das in Lösung befindliche Kupfer bestimmten. Da es auf eine absolut genaue Bestimmung nicht ankam, so wurde das Kupfer als CuS gewogen. Wie aus der Tabelle I (S. 1138) ersichtlich ist, geht auf ein Molekül des Amins gerade ein Atom Kupfer in Lösung. Ob bei der Reduction das Kupfer zunächst in das Oxydul übergeht, welches sich dann mit der Schwefelsäure zu Kupferoxydsulfat und metallischem Kupfer umsetzt, oder ob sich direct Kupferoxyd bildet, ist für die Reaction ohne Belang.

Dass diese Interpretation der zweiten Phase richtig ist, haben wir dann noch auf eine andere Weise nachgewiesen, indem wir, in salzsaurer Lösung arbeitend, quantitativ bestimmten, ob bei der Reaction Schwefelsäure gebildet wird. Da bei dem Anilin und seinen Homologen die Reaction in salzsaurer Lösung nicht gut verläuft, dies aber wohl beim *o*-Anisidin der Fall ist, so haben wir unsere Versuche mit dieser Base ausgeführt. Die Tabelle II (S. 1138) zeigt, dass in der That eine kleine Menge Schwefelsäure gebildet wird; allein diese genügt nicht bei weitem, um die Bildung der erhaltenen Sulfinsäure zu ermöglichen. Wie aus der Bestimmung des in Lösung gegangenen Kupfers sich ergiebt, muss von diesem der Hauptsache nach die reducirende Wirkung ausgehen.

Tabelle I.

Angewendetes Amin	Menge und Procentgehalt der Schwefelsäure		Ausbeute an Sulfinsäure	Procente der Theorie	Berechnete[1]) Menge CuS für 1 g Amin	Gefundene Menge CuS für 1 g Amin	Procente der Theorie
	g	pCt.	g	pCt.	g	g	pCt.
Anilin 10 g	250.0	25	13.0	86	1.024	1.121	109
» 5 g	150.0	25	6.0	80	»	0.900	88
» 5 g	150.0	25	6.3	84	»	0.870	85.2
» 2.5 g	100.0	30	2.8	74	»	0.903	90.8
o-Anisidin 5 g	120.0	25	6.0	85	0.77	1.030	134
» 10 g	250.0	25	12.5	90	»	0.736	95.6
Amidokresoläther 10 g	200.0	15	11.0	86	0.701	0.654	93.3
o-Phenetidin 20 g	300.0	10	25.0	92	»	0.710	101.2
						Im Mittel	99.6

Tabelle II.

Angewendetes Amin	Menge und Procentgehalt der Salzsäure		Ausbeute an Sulfinsäure	Procente der Theorie	Berechn.[1]) Menge CuS für 1 g Amin	Gefundene CuS für 1 g Amin	Procente der Theorie	Berechn.[1]) Menge $BaSO_4$ für 1 g Amin	Gefundene $BaSO_4$ für 1 g Amin	Procente der Theorie
	g	pCt.	g	pCt.	g	g	pCt.	g	g	pCt.
o-Anisidin 5 g	200.0	6	4.0	60	0.77	0.603	80	1.50	0.156	10.1
» 5 »	150.0	7	4.0	60	»	0.680	88.4	»	0.215	14.3
» 5 »	150.0	4.5	3.0	43	»	0.50	65	»	0.185	12.3
» 5 »	150.0	10	5.5	80	»	0.644	84	»	0.175	11.6
» 5 »	150.0	13	6.0	86	»	0.704	91.4	»	0.180	12.0
						Im Mittel	82			12

[1]) Einen quantitativen Verlauf der Reaction vorausgesetzt.

Die Ausführung der Reaction gestaltet sich folgendermaassen:

Man stellt sich zunächst in üblicher Weise eine Diazolösung her und zwar am zweckmässigsten unter Anwendung von Schwefelsäure. Auch aus Diazochloriden kann man in manchen Fällen Sulfinsäuren gewinnen, allein die Ausbeute ist unter diesen Umständen nicht so gut wie bei Anwendung von Schwefelsäure, da nebenher auch ein Ersatz der Diazogruppe durch Chlor stattfindet. Die Lösung des Diazosulfates wird dann event. noch mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt und darauf mit gasförmiger, schwefliger Säure, die man am besten aus der käuflichen Natriumbisulfitlösung und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, gesättigt, wobei für gute Kühlung durch Eiswasser Sorge zu tragen ist. Da von der Anwesenheit einer reichlichen Menge von schwefliger Säure das gute Gelingen der Reaction abhängig ist, so thut man gut, das Becherglas, in dem man die Reaction ausführt, sammt Inhalt vor dem Einleiten zu tariren, und nach beendigtem Einleiten dessen Gewichtszunahme zu bestimmen. Auf 100 ccm Flüssigkeit müssen ca. 15 g schweflige Säure absorbirt werden.

Die Diazolösung muss hierbei vollkommen klar bleiben und darf sich höchstens etwas färben: tritt eine reichlichere Abscheidung eines Niederschlages ein, so hat man zu wenig Schwefelsäure angewandt oder zu lange und unter ungenügender Kühlung schweflige Säure eingeleitet. Unter weiterer guter Kühlung mit Eis trägt man dann allmählich so lange Kupferpulver ein, bis beim erneuten Zusatz keine Stickstoffentwickelung mehr eintritt, welchen Punkt man auch daran erkennen kann, dass das Kupferpulver zu Boden sinkt. Bei dieser Operation ist für gutes Rühren, am besten unter Anwendung einer Turbine, Sorge zu tragen. Da fernerhin in Folge der lebhaften Gasentwickelung grosse Mengen von schwefliger Säure mit dem Stickstoff entweichen, so leitet man während des Eintragens des Kupfers noch weiterhin schweflige Säure in die Flüssigkeit ein. Die entstandene Sulfinsäure befindet sich, je nach ihrer Löslichkeit, der Hauptsache nach entweder in dem Niederschlage oder in der Flüssigkeit. Zu ihrer Gewinnung filtrirt und äthert man sowohl Niederschlag wie Flüssigkeit aus. Ist die Sulfinsäure in kaltem Wasser sehr schwer löslich, so kann man die in der Flüssigkeit gelöste Menge vernachlässigen. Da sich neben der Sulfinsäure häufig auch noch geringe Mengen von alkaliunlöslichen Nebenproducten bilden, so schüttelt man die erhaltene ätherische Lösung mit Soda aus, trennt vom Aether und säuert dann die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, wodurch die reine Sulfinsäure abgeschieden wird, welche man bei schwer löslichen Säuren durch Abfiltriren, bei leicht löslichen Säuren durch Ausäthern gewinnt. Im letzteren Falle empfiehlt es sich, bei etwas empfindlichen Sulfinsäuren (z. B. Benzolsulfinsäure), den Aether nicht durch Erhitzen

auf dem Wasserbade, sondern durch Stehenlassen an der Luft zu entfernen.

In manchen Fällen, wie z. B. bei den Naphtylaminen, hat es sich als zweckmässiger erwiesen, nicht die Diazolösung mit schwefliger Säure zu sättigen, sondern jene in eine mit Kupferpulver versetzte, gesättigte Lösung von wässriger, schwefliger Säure einfliessen zu lassen.

Bezüglich der Darstellung von feinvertheiltem Kupfer verweise ich auf die von mir in diesen Berichten 23, 1219 gemachten Angaben. Die in Bezug auf das Kupferpulver gemachten Gewichtsangaben beziehen sich auf eine feuchte Paste, die durch Decantiren möglichst von Wasser befreit ist. Auch die von F. Ullmann für die Zersetzung von Diazoverbindungen empfohlene Kupferbronce (diese Berichte 29, 1878) kann mit Vortheil für die Darstellung von Sulfinsäuren verwandt werden. Ich habe zu diesem Zwecke ein Präparat benutzt, welches von der Firma Bernh. Ullmann & Co. zu Fürth (in Bayern) unter dem Namen Naturkupfer C in den Handel gebracht wird. Da dasselbe von seiner Darstellung her Spuren von Fett enthält und deshalb vom Wasser nicht gut benetzt wird, so durchfeuchte man es vor dem Gebrauche mit Alkohol und wasche es an der Saugpumpe mit Aether aus. Sowohl das Kupferpulver wie die Bronce können nach entsprechender Reinigung mehrfach benutzt werden.

Benzolsulfinsäure. (F.)

10 g Anilin wurden in einer Mischung von 20 g concentrirter Schwefelsäure und 150 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser bis zum Eintritt der Jodkaliumstärke-Reaction versetzt. Dann wurde eine erkaltete Mischung von 40 g concentrirter Schwefelsäure und 30 g Wasser hinzugefügt und unter Kühlung mit Eis so lange schweflige Säure eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 20—25 g eingetreten war. Die klare Lösung wurde schliesslich mit 50—60 g Kupferpaste versetzt. Die Ausbeute an reiner Sulfinsäure betrug 14 g = ca. 90 pCt. der Theorie. Die Benzolsulfinsäure befindet sich der Hauptsache nach in dem wässrigen Filtrat.

o-Toluolsulfinsäure. (F.)

Zur Darstellung der Diazolösung wurden angewandt: 10 g *o*-Toluidin, gelöst in 30 g concentrirter Schwefelsäure, und 100 ccm Wasser. 8 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser. Während des Einleitens der schwefligen Säure, sowie des Zusatzes des Kupfers (ca. 50 g), wurde durch eine Mischung von Eis und Kochsalz gekühlt. Die Sulfinsäure befindet sich hauptsächlich im Niederschlage. Ausbeute 14 g = ca. 90 pCt. der Theorie.

p-Toluolsulfinsäure. (F.)

100 g *p*-Toluidin, gelöst in 25 g concentrirter Schwefelsäure, und 150 g Wasser. Nitritlösung wie soeben. Kupfermenge und Temperatur wie beim *o*-Toluidin. Ausbeute 11.5 g = ca. 80 pCt. der Theorie.

m-Xylolsulfinsäure. (O.)

Eine Lösung von 10 g essigsaurem *m*-Xylidin in 100 g Wasser wurde mit 20 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und dann mit einer Lösung von 5.7 g Natriumnitrit in 25 g Wasser diazotirt. Ausbeute an Sulfinsäure 10 g. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in Form langer, farbloser Nadeln, die bei 77—78° schmelzen.

0.1202 g Sbst.: 0.1674 g $BaSO_4$.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\SO_2H\end{cases} = C_8H_{10}SO_2. \quad \text{Ber. S 18.88. Gef. 19.05.}$$

Eine *m*-Xylolsulfinsäure, welche mit der unserigen identisch sein sollte, ist von Jacobsen beschrieben worden. Sie soll eine krystallinische Masse bilden, die nahe über 50° schmilzt. Offenbar hat Jacobsen eine nicht völlig reine Säure unter Händen gehabt.

p-Xylolsulfinsäure. (O.)

5 g *p*-Xylidin (nach der Methode von Limpach aus dem technischen Xylidin gewonnen) wurden in einer Mischung von 10 g concentrirter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 3.8 g Nitrit in 20 ccm Wasser diazotirt. Die *p*-Xylolsulfinsäure zeigte den in der Literatur angegebenen Schmp. von 84—85°. Ausbeute annähernd quantitativ.

Pseudocumolsulfinsäure. (O.)

10 g Pseudocumidin, gelöst in einer Mischung von 30 g concentrirter Schwefelsäure und 175 ccm Wasser, wurden mit einer Lösung von 5.2 g Nitrit in 30 ccm Wasser diazotirt. Wir erhielten hieraus 8 g reine Sulfinsäure, die ihrer Schwerlöslichkeit wegen sich hauptsächlich im Kupferniederschlage befindet und, aus Wasser umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmp. 107—108° bildet.

0.1954 g Sbst.: 0.248 g $BaSO_4$.

$$C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_3\\SO_2H\end{cases} = C_9H_{12}SO_2. \quad \text{Ber. S 17.39. Gef. 17.4.}$$

Für den gleichen Körper giebt Radloff den Schmp. 98° an. (Diese Berichte 11, 32). Da wir von reinstem Pseudocumidin ausgingen, so muss die citirte Angabe unrichtig sein.

α-Naphtalinsulfinsäure. (F.)

10 g *α*-Naphtylamin wurden in einer Mischung von 35 g concentrirter Salzsäure und 150 g Wasser unter Erhitzen gelöst, dann schnell abgekühlt und in üblicher Weise diazotirt. Die so erhaltene

Diazolösung liessen wir dann aus einem Tropftrichter in eine nicht abgekühlte, gesättigte Lösung von schwefliger Säure in Wasser (200 ccm), welche mit ca. 70 g Kupferpaste versetzt war und mit Hülfe einer Turbine gut umgeführt wurde, einfliessen. Während der Reaction wurde die durch die lebhafte Stickstoffentwickelung mitgerissene schweflige Säure durch fortdauerndes Einleiten immer wieder ergänzt. Es wurden so 10 g reine α-Naphtalinsulfinsäure vom Schmp. 84—85° erhalten.

β-Naphtalinsulfinsäure. (F.)

Die Darstellung erfolgte genau wie bei der α-Säure. Die Ausbeute betrug ca. 9—10 g reine Säure, die bei 105° schmolz.

p-Chlorbenzolsulfinsäure. (O.)

5 g p-Chloranilin wurden in einer Mischung von 40 g concentrirter Schwefelsäure und 80 g Wasser unter Erhitzen gelöst und die schnell abgekühlte Lösung in normaler Weise diazotirt. Die p-Chlorbenzolsulfinsäure krystallisirt aus Benzol in Form etwas gelblich gefärbter Nadeln vom Schmp. 93—94°.

0.1112 g Sbst.: 0.0892 g AgCl, 0.1432 g $BaSO_4$.

$C_6H_4<^{Cl}_{SO_2H}$ = $C_6H_5ClSO_2$. Ber. Cl 20.11, S 18.13.
Gef. » 19.85, » 17.8.

Otto und Brunner, welche diese Säure durch Reduction von Chlorbenzolsulfosäure mit Natriumamalgam dargestellt haben, geben dafür den Schmp. 88—89° an und haben vermuthlich eine durch Benzolsulfinsäure verunreinigte Substanz unter Händen gehabt. (Lieb. Annalen 148, 113.)

p-Brombenzolsulfinsäure. (O.)

Die angewandten Mengenverhältnisse waren die gleichen wie soeben. Die Säure bildet, aus Wasser umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmp. 114—115°.

0.2164 g Sbst.: 0.184 g AgBr, 0.2247 g $BaSO_4$.

$C_6H_5BrSO_2$. Ber. Br 36.2, S 14.48.
Gef. » 36.15, » 14.28.

Den von König angegebenen Schmp. (108°) können wir nicht bestätigen (Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie 16, 545.)

o-Anisolsulfinsäure. (Bb.)

10 g Anisidin wurden in einer Mischung von 20 g concentrirter Schwefelsäure und 150 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5.9 g Natriumnitrit in 30 g Wasser diazotirt. Dann wurde noch eine

erkaltete Mischung von 40 g concentrirter Schwefelsäure und 40 g Wasser hinzugefügt, mit schwefliger Säure gesättigt und ca. 50 g Kupfer eingetragen. Die hauptsächlich beim Kupfer befindliche Sulfinsäure krystallisirt aus Wasser in Form derber, farbloser Nadeln vom Schmp. 98—99°. Die Ausbeute beträgt zum Mindesten 90 pCt. der Theorie.

0.121 g Sbst.: 0.1627 g $BaSO_4$.

$o\text{-}C_6H_4<^{OCH_3}_{SO_2H} = C_7H_8SO_3$. Ber. S 18.6. Gef. 18.5.

Nach Untersuchungen von W. Königs (diese Berichte 11, 616) bilden sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Sulfinsäuren Körper, in denen ein Sauerstoffatom der ersteren durch zwei Sulfinsäurereste ersetzt ist. Auch die vorliegende Sulfinsäure geht diese Reaction sehr leicht ein. Der erhaltene Körper bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 183—184°.

$$2\,C_6H_4<^{OCH_3}_{SO_2H} + NO.OH = \left(C_6H_4<^{OCH_3}_{SO_2}\right)_2>N.OH + H_2O.$$

0.2194 g Sbst.: 0.3663 g CO_2, 0.0812 g H_2O.
0.1778 g Sbst.: 5.2 ccm N (16°, 752 mm).
0.1958 g Sbst.: 0.248 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{15}NS_2O_7$. Ber. C 45.04, H 4.02, N 3.75, S 17.15.
Gef. » 45.53, » 4.11, » 3.87, » 17.39.

o-Phenetolsulfinsäure. (B.)

Die zweckmässig zur Verwendung kommende Schwefelsäuremenge ist aus der obigen Tabelle ersichtlich. Auch hier beträgt die Ausbeute mindestens 90 pCt. der Theorie. Die Sulfinsäure bildet, aus Wasser umkrystallisirt, farblose, derbe Nadeln vom Schmp. 91—92°.

0.1672 g Sbst.: 0.2079 g $BaSO_4$.

$o\text{-}C_6H_4<^{OC_2H_5}_{SO_2H} = C_8H_{10}SO_3$. Ber. S 17.2. Gef. 17.08.

p-Anisolsulfinsäure. (K.)

Die Reaction verläuft in diesem Falle in der *p*-Reihe nicht so gut wie in der *o*-Reihe; es erwies sich als zweckmässiger, anstatt mit Schwefelsäure mit Salzsäure zu arbeiten. 20 g *p*-Anisidin wurden in einer Mischung von 20 g concentrirter Salzsäure und 200 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 12 g Natriumnitrit in 100 g Wasser diazotirt. Nachdem dann noch 20 g Salzsäure hinzugefügt waren, wurde schweflige Säure eingeleitet und Kupfer (80 g) eingetragen, wobei die Temperatur etwa zwischen 0° und + 5° gehalten wurde. Es wurden so 14 g reine Säure erhalten, welche, aus Wasser umkrystallisirt, lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 97—98° bildet.

0.1116 g Sbst.: 0.15 g $BaSO_4$.

$C_7H_8SO_3$. Ber. S 18.6. Gef. 18.45.

p-Phenetolsulfinsäure. (K.)

Beim *p*-Phenetidin tritt die Reaction wieder mit derselben Leichtigkeit wie bei der entsprechenden *o*-Verbindung ein. Die Diazotirung erfolgte in der folgenden Weise: 20 g Base + 40 g concentrirte Schwefelsäure + 150 g Wasser. 10.5 g Natriumnitrit + 100 g Wasser. Dann hinzu 80 g concentrirte Schwefelsäure + 80 g Wasser. Aufgenommene schweflige Säure ca. 35 g. Feuchtes Kupfer ca. 120 g. Es wurden so 24 g rohe Sulfinsäure erhalten. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet sie perlmutterglänzende Blätter vom Schmp. 104°.

0.173 g Sbst.: 0.2155 g $BaSO_4$.
$C_8H_{10}SO_3$. Ber. S 17.2. Gef. 17.05.

Mit salpetriger Säure entsteht analog wie bei der *o*-Anisolsulfinsäure ein Körper, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmp. 161° bildet.

0.2752 g Sbst.: 7.4 ccm N (19°, 746 mm).
0.1864 g Sbst.: 0.2206 g $BaSO_4$.
$C_{16}H_{15}NS_2O_7$. Ber. N 3.49, S 15.96.
Gef. » 3.03, » 16.25.

Methoxytoluolsulfinsäure. (Bd.)

Dieselbe wurde aus einem Amidokresolmethyläther von der folgenden Constitution:

dargestellt. Zur Diazotirung wurden 20 g der Base in einer Mischung von 60 g concentrirter Schwefelsäure und 200 g Wasser gelöst. Die Ausbeute an roher Sulfinsäure betrug 20 g. Sie krystallisirt aus Wasser in Form farbloser, centimeterlanger Nadeln vom Schmp. 97°.

0.1506 g Sbst.: 0.1848 g $BaSO_4$.

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\-OCH_3\\SO_3H\end{matrix} = C_8H_{10}SO_3. \quad \text{Ber. S 17.2. Gef. S 16.96.}$$

o-Benzoësulfinsäure. (F.)

Eine Lösung von 20 g *o*-Amidobenzoësäure in einer Mischung von 30 g concentrirter Schwefelsäure und 100 g Wasser wurde mit einer Auflösung von 10.5 g Natriumnitrit in 50 g Wasser diazotirt. Nachdem ca. 30 g schweflige Säure eingeleitet waren, wurde mit Kupfer versetzt. Beim Verdunsten der mit entwässertem Glaubersalz getrockneten, ätherischen Lösung hinterblieben 20 g Sulfinsäure, welche, aus Eisessig oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt, kleine, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 125° bildet. Die Säure krystallisirt aus ihren Lösungen nur sehr träge aus.

0.1498 g Sbst.: 0.1886 g $BaSO_4$.

$o\text{-}C_6H_4<^{COOH}_{SO_2H} = C_7H_8SO_4$. Ber. S 17.2. Gef. S 17.3.

Um nachzuweisen, dass in unserer Substanz wirklich die *o*-Benzoësulfinsäure vorliegt, liessen wir nach Angaben von E. v. Meyer auf dieselbe Hydroxylamin einwirken, wobei das entsprechende Sulfamid zunächst entstehen muss, welches jedoch dann weiterhin unter Austritt von Wasser in sein inneres Anhydrid, das Saccharin, übergeht:

$$C_6H_4<^{COOH}_{SO_2H} + NH_2.OH = C_6H_4<^{COOH}_{SO_2.NH_2} + H_2O$$

$$C_6H_4<^{COOH}_{SO_2.NH_2} = C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH + H_2O.$$

Bei 3-stündigem Erhitzen auf 110° in der Bombe erhielten wir, wie zu erwarten, intensiv süss schmeckende Krystalle, welche, wie verlangt, bei 220—222° unter Zersetzung schmolzen.

m-Benzoësulfinsäure. (B.)

Dieselbe wurde wie das *o*-Isomere dargestellt. Die nur sehr träge krystallisirende Substanz bildet derbe, prismatische Krystalle (aus concentrirter alkoholischer Lösung) vom Schmp. 197—198°.

0.158 g Sbst: 0.198 g $BaSO_4$.

$C_7H_6SO_4$. Ber. S 17.2. Gef. S 17.22.

Naphtalin-1-sulfin-4-sulfosäure. (P.)

Auch in der Reihe der Naphtylaminsulfosäuren gelingt die Reaction sehr gut, und man ist dadurch in den Stand gesetzt, mit Hülfe der Sulfinsäuren durch Oxydation Sulfosäuren darstellen zu können, welche durch Sulfiren nur schwer oder garnicht zu erhalten sind.

Nach Angaben von Erdmann (Ann. d. Chem. 248, 329) liessen wir in einem geräumigen, dickwandigen Becherglase zu 250 ccm 13-procentiger Salzsäure aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig und gleichmässig einerseits eine Lösung von 60 g *α*-naphtionsaurem Natrium und andererseits 200 ccm einer 6-procentigen Natriumnitrit-Lösung fliessen, wobei durch Einwerfen von Eis für Kühlung gesorgt wurde.

Die Diazoverbindung scheidet sich hierbei in Form eines gelben Niederschlages aus. Nach kurzem Stehen wurde die Flüssigkeit mit schwefliger Säure gesättigt und dann Kupferpulver bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung eingetragen. Die vom Kupfer abfiltrirte Lösung wurde schliesslich mit festem Kochsalz gesättigt, wobei sich in fast quantitativer Ausbeute das saure Natriumsalz der Naphtalin-1.4-sulfosulfinsäure abschied, welches, aus Wasser umkrystallisirt, kleine, farblose Blättchen bildet.

0.2297 g Sbst.: 0.0533 g Na_2SO_4.

0.1898 g Sbst.: 0.2972 g $BaSO_4$.

$1.4\text{-}C_{10}H_6<^{SO_2H}_{SO_3Na} = C_{10}H_7NaS_2O_5$. Ber. Na 7.82, S 21.76. Gef. » 7.53, » 21.5.

Sättigt man eine wässrige Lösung des Salzes mit gasförmiger Salzsäure, so erhält man die freie Säure, welche aus Wasser in Form glänzender, asbestähnlicher Nadeln krystallisirt.

0.1568 g Sbst.: 0.2766 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_8S_2O_5$. Ber S 23.5. Gef. S 24.13.

Naphtalin-1-sulfin-2-sulfosäure. (E.)

Die Diazoverbindung wurde wie soeben hergestellt und zwar gelangten zur Anwendung: 100 ccm Wasser + 10 g concentrirte Schwefelsäure, 10 g naphtylaminsulfosaures Natrium + 400 ccm Wasser, 3 g Natriumnitrit + 50 ccm Wasser. Die Sulfosulfinsäure wurde wiederum mit Kochsalz als saures Natriumsalz ausgefällt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in Form etwas gelblich gefärbter Krystalle, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0.1911 g Sbst.: 0.0138 g Na_2SO_4.
0.2634 g Sbst.: 0.3881 g $BaSO_4$.
0.3741 g Sbst. verloren 0.0233 g H_2O bei 5-stündigem Erhitzen auf 120°.

$$1.2\text{-}C_{10}H_6{<}^{SO_2H}_{SO_3Na} + H_2O = C_{10}H_9NaS_2O_5.$$

Ber. Na 7.37, S 20.51, H_2O 5.77.
Gef. » 7.43, » 20.24, » 6.22.

Naphtalin-2-sulfin-4-8-disulfosäure. (E.)

10 g sog. *C*-Säure wurden in 75 ccm Wasser gelöst, mit 10 g conc. Salzsäure versetzt und mit Natriumnitrit diazotirt. Die so erhaltene Diazolösung wurde dann in eine eiskalte wässrige Lösung von schwefliger Säure, die mit feinvertheiltem Kupfer versetzt war und in die schweflige Säure eingeleitet wurde, unter gutem Umrühren einfliessen gelassen, wobei eine lebhafte Stickstoffentwickelung eintrat. Nach kurzem Stehen wurde vom Kupfer abfiltrirt und die Sulfinsäure mit festem Kochsalz ausgefällt. Das in guter Ausbeute erhaltene saure Natriumsalz krystallisiert aus Wasser auf Zusatz von Alkohol in farblosen Nadeln, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0.1142 g Sbst.: 0.1901 g $BaSO_4$.
0.1518 g Sbst.: 0.0506 g Na_2SO_4.
0.4129 g Sbst. verloren 0.0164 g H_2O (8 St. auf 120°).

$$+ H_2O = C_{10}H_8S_3Na_2O_9.$$

Ber. S 23.19, Na 11.11, H_2O 4.35.
Gef. » 22.86, » 10.8, » 3.97.

Mercaptane.

Da die Sulfinsäuren sich in glatt verlaufender Reaction leicht zu Thiophenolen reduciren lassen, so ist die beschriebene Reaction indirect auch zur Darstellung von diesen sehr geeignet. Es erwies sich als am zweckmässigsten, die Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen. Wir verfuhren meistens derart, dass wir die rohe Sulfinsäure in Wasser lösten, mit einem Ueberschuss von Zinkstaub (für Sulfinsäuren der Benzolreihe durchschnittlich das Vier- bis Fünf-Fache der Säure) versetzten und dann unter Einleiten von Wasserdampf aus einem Tropftrichter etwas mehr, als die dem Zink äquivalente Menge von 30-procentiger Schwefelsäure allmählich hinzufliessen liessen. Die mit den Wasserdämpfen übergehenden Thiophenole wurden mit Aether aufgenommen, in ätherischer Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers der Rectification unterworfen. Auf diese Weise wurden in guter Ausbeute und in kurzer Zeit aus der Benzolsulfinsäure und den Toluolsulfinsäuren die schon bekannten entsprechenden Mercaptane gewonnen. Einige, noch unbekannte Mercaptane, sowie Derivate derselben mögen im Nachfolgenden beschrieben werden.

m-Xylylmercaptan. (O.)

Dasselbe wurde aus der oben beschriebenen *m*-Xylolsulfinsäure durch Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure gewonnen. Es bildet eine unangenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 207—208° (unc.)

0.2479 g Sbst.: 0.4174 g $BaSO_4$.

$C_6H_3-\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\SH\end{matrix} = C_8H_{10}S$. Ber. S 23.18. Gef. 23.11.

p-Xylylmercaptan. (O.)

Dasselbe wurde aus der oben beschriebenen *p*-Xylolsulfinsäure erhalten. Es siedet bei 205—206°.

0.1976 g Sbst.: 0.3304 g $BaSO_4$.

$C_8H_{10}S$. Ber. S 23.18. Gef. 22.93.

o-Methoxythiophenol (Thioguajacol). (Bb.)

Es bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmen Geruche, die bei 218—219° siedet.

0.1771 g Sbst.: 0.2924 g $BaSO_4$.

$o\text{-}C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\SH\end{matrix} = C_7H_8SO$. Ber. S. 22.85. Gef. 22.67.

Erhitzt man das Thioguajacol in einer Bombe mit alkoholischem Kali und Jodmethyl zwei Stunden auf 100°, so erhält man dessen

Methyläther, welcher ein bei 237° siedendes, farbloses Oel von schwach mercaptanartigem Geruch bildet.

0.2511 g Sbst.: 0.3844 g $BaSO_4$.

$o\text{-}C_6H_4<^{OCH_3}_{SCH_3} = C_8H_{10}SO$. Ber. S 20.78. Gef. 21.05.

Zur Charakterisirung wurde schliesslich noch nach der Methode von Hübner und Alsberg das entsprechende Disulfid dargestellt (Ann. d. Chem. 156, 330). Zu diesem Zwecke wurde das Thioguajacol in etwas mehr, als der berechneten Menge 10-procentiger Natronlauge gelöst und dann die theoretische Menge fein gepulverten Jods hinzugefügt, wobei sich das Disulfid in krystallinischer Form abscheidet. Nachdem dasselbe durch etwas schweflige Säure entfärbt war, wurde es aus Alkohol umkrystallisirt und so in Form langer, glänzender, farbloser Nadeln vom Schmp. 119—120° erhalten.

0.1544 g Sbst.: 0.203 g $BaSO_4$.

$C_6H_4<^{OCH_3}_{S}\ ^{CH_3O}_{S}>C_6H_4 = C_{14}H_{14}S_2O_2$. Ber. S 23.02. Gef. 23.39.

Das Disulfid löst sich in concentrirter Schwefelsäure beim gelinden Erwärmen mit schön dunkelgrüner Farbe auf. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe jedoch.

o-Aethoxythiophenol. (B.)

Sdp. 226—227°.

0.2142 g Sbst.: 0.329 $BaSO_4$.

$o\text{-}C_6H_4<^{OC_2H_5}_{SH} = C_8H_{10}SO$. Ber. S 20.78. Gef. 21.08.

Der durch Erhitzen mit Jodäthyl in alkalischer Lösung erhaltene Aethyläther siedet bei 248—250°.

0.2113 g Sbst.: 0.2675 g $BaSO_4$

$o\text{-}C_6H_4<^{OC_2H_5}_{SC_2H_5} = C_{10}H_{14}SO$. Ber. S. 17.58. Gef. 17.4.

Das wie oben dargestellte Disulfid bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, derbe Nadeln vom Schmp. 89-90°.

0.1348 g Sbst.: 0.208 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}S_2O_2$. Ber. S 20.91. Gef. 21.18.

p-Methoxythiophenol. (K.)

Sdp. 227°.

0.178 g Sbst.: 0.2956 $BaSO_4$.

$p\text{-}C_6H_4<^{OCH_3}_{SH} = C_7H_8SO$. Ber. S 22.85. Gef. 22.75.

Der neutrale Dimethyläther siedet bei 239—240°.

0.178 g Sbst.: 0.2678 g $BaSO_4$.

$p\text{-}C_6H_4<^{OCH_3}_{SCH_3} = C_8H_{10}SO$. Ber. S 20.78. Gef. 20.61.

Das Disulfid bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, derbe Nadeln vom Schmp. 44—45°.

0.149 g Sbst.: 0.249 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}S_2O_2$. Ber. S. 23.02. Gef. 22.94.

p-Aethoxythiophenol. (K.)

Sdp. 238°.

0.181 g Sbst.: 0.2752 g $BaSO_4$.

$p\text{-}C_6H_4<^{OC_2H_5}_{SH} = C_8H_{10}SO$. Ber. S 20.78. Gef. 20.82.

Der neutrale Diäthyläther hat einen Siedepunkt von 259—260°.

0.194 g Sbst.: 0.246 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{14}SO$. Ber. S 17.58. Gef. 17.4.

Das Disulfid krystallisirt aus Alkohol in Form derber, glänzender Nadeln vom Schmp. 48—49°.

0.0718 g Sbst.: 0.109 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}S_2O_2$. Ber. S 20.91. Gef. 20.8.

Methoxythiokresol. (Bd.)

Dasselbe wurde durch Reduction der oben beschriebenen Methoxytoluolsulfinsäure gewonnen. Sdp. 244—245°.

0.205 g Sbst.: 0.3086 g $BaSO_4$.

$C_6H_3<^{OCH_3}_{CH_3}_{SH} = C_8H_{10}SO$. Ber. S 20.78. Gef. 20.67.

Der Methyläther krystallisirt aus Alkohol, in welchem er leicht löslich ist, in Form langer farbloser Nadeln vom Schmp. 31.5°.

0.1168 g Sbst.: 0.1607 g $BaSO_4$.

$C_6H_3<^{OCH_3}_{CH_3}_{SCH_3} = C_9H_{12}SO$. Ber. S 19.05. Gef. 18.89.

Das Disulfid bildet glänzende Tafeln (aus Alkohol) vom Schmp. 64.5°.

0.1217 g Sbst.: 0.1839 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}S_2O_2$. Ber. S 20.91. Gef. 20.71.

Thiosalicylsäure. (Bd.)

In eine Lösung von 20 g *o*-Benzoësulfinsäure in 200 g Wasser, welche mit 100 g concentrirter Salzsäure versetzt war, wurden ca. 100 g Zinkstaub eingetragen, wobei sich eine reichliche Menge eines flockigen Niederschlages bildete. Nach dem Abfiltriren wurde sowohl Niederschlag wie Filtrat ausgeäthert. Da der nach dem Verdampfen des Aethers verbleibende Rückstand offenbar aus einem Gemisch der gewünschten Thiosalicylsäure mit der unten zu beschreibenden Dithiosalicylsäure bestand, so wurde derselbe zum Zweck vollständiger Reduction in 100 g Alkohol gelöst, in die Lösung etwa 30 g gasförmige Salzsäure geleitet und dann unter Kühlung 50 g Zinkstaub eingetragen. Nach dem Abfiltriren wurde der grösste Theil des Alkohols bei etwa 50° verdampft und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich ziemlich reine Thiosalicylsäure (10 g) abschied. Durch Umkrystallisiren aus viel Wasser wurde dieselbe in Form gelber, pris-

matischer Krystalle vom Schmp. 164—165° erhalten. Die gleiche Substanz ist bereits von Gräbe und Aulich durch Reduction der sogenannten Dithiosalicylsäure, sowie von List und Stein (diese Berichte 31, 1666) durch Reduction des labilen Chlorides der *o*-Sulfobenzoësäure erhalten worden. Das von uns erhaltene Präparat zeigte den Angaben der erstgenannten Forscher entsprechend einen scharfen Schmelzpunkt.

0.1945 g Sbst.: 0.2961 g $BaSO_4$.

$o\text{-}C_6H_4{<}^{COOH}_{SH} = C_7H_6SO_2$. Ber. S 20.8. Gef. S 20.91.

Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Gefrierpunktsmethode:

Subst.: 0.2584 g bezw. 0.259 g.
Lösungsmittel: 16.706 g Eisessig.
Depression: 0.408° bezw. 0.448°.
Mol.-Gew. Ber. 154. Gef. 149 bezw. 140.

Das Natriumsalz wurde durch gelindes Erwärmen äquivalenter Mengen von Säure und Natriumbicarbonat unter Zusatz von etwas Wasser erhalten. Es scheidet sich beim Stehen der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in Form grosser, gelblich gefärbter, rautenförmiger Tafeln ab.

0.198 g Sbst.: 0.2598 g $BaSO_4$.
0.1834 g Sbst.: 0.0736 g Na_2SO_4.

$o\text{-}C_6H_4{<}^{COONa}_{SH} = C_7H_5SNaO_2$. Ber. S 18.0, Na 13.1.
Gef. » 18.02, » 13.0.

Der Methyläther entsteht beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine siedende, methylalkoholische Lösung der Säure. Er siedet bei 252° und bildet ein farbloses Oel, welches einen angenehmen, nur sehr schwach an Thiophenole erinnernden Geruch besitzt.

0.211 g Sbst.: 0.2906 g $BaSO_4$.

$o\text{-}C_6H_4{<}^{COOCH_3}_{SH} = C_8H_8SO_2$. Ber. S 19.05. Gef. S 19.04.

Sogenannte Dithiosalicylsäure. (Bd. u. O.)

Sowohl bei der Darstellung der *o*-Benzoësulfinsäure wie der Thiosalicylsäure entsteht stets nebenher in geringer Menge eine schwer lösliche Säure vom Schmp. 289°, welche früher als die wahre Thiosalicylsäure angesehen wurde, jedoch neuerdings als Dithiosalicylsäure oder besser als *o*-*o*-Dicarbonsäure des Phenyldisulfides bezeichnet wird. Kocht man z. B. die bei der Darstellung der Sulfinsäure vom Kupferniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit einige Zeit, so scheiden sich reichliche Mengen der Dithiosalicylsäure ab, indem die noch vorhandene schweflige Säure die Sulfinsäure zu dem entsprechenden Disulfid reducirt.

Zweckmässiger erhält man die Säure auf folgende Weise: 6 g *o*-Benzoësulfinsäure werden in 50 g Wasser unter Erwärmen gelöst und heiss mit einer Lösung von 15 g Zinnchlorür in 20 g concentrirter Salzsäure versetzt. Die in reichlicher Menge abgeschiedene Dithiosalicylsäure wird aus Alkohol umkrystallisirt und so in Form derber Prismen vom Schmp. 289° erhalten.

0.1446 g Sbst.: 0.288 g CO_2, 0.0476 g H_2O.
0.1818 g Sbst.: 0.2754 g $BaSO_4$.
$S_2(C_6H_4 . COOH)_2 = C_{14}H_{10}S_2O_4$. Ber. C 54.9, H 3.26, S 20.9.
Gef. » 54.32, » 3.65, » 20.8.

Da die Molekulargewichtsbestimmung mit der freien Säure Schwierigkeiten bereitete, so haben wir deren Aethyläther dargestellt, welcher leicht durch Erhitzen der Säure mit alkoholischer Salzsäure zu erhalten ist und, aus Ligroïn umkrystallisirt, lange Nadeln vom Schmp. 118° bildet. (List und Stein 119—120°.)

0.1012 g Sbst.: 0.221 g CO_2, 0.0476 g H_2O.
0.1176 g Sbst.: 0.1532 g $BaSO_4$.
$C_{18}H_{18}S_2O_4$. Ber. C 59.6, H 4.97, S 17.65.
Gef. » 59.56, » 5.22, » 17.89.

Eine nach der Gefrierpunktsmethode ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab die folgenden Werthe:

Subst.: 0.159 g; Lösungsmittel: 10 g Benzol; Depression: 0.215°.
» 0.4434 g; » 10 g » » 0.56°.
$C_{18}H_{18}S_2O_4$. Mol.-Gew. Ber. 362. Gef. 369, 387.

Es folgt daraus mit Sicherheit, dass die Dithiosalicylsäure die oben angenommene Formel besitzt.

Die Beziehungen zur monomolekularen Thiosalicylsäure folgen fernerhin noch aus den folgenden Versuchen: Oxydirt man den oben beschriebenen Methylester der wahren Thiosalicylsäure in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid, so erhält man den Dimethylester der bimolekularen Dithiosalicylsäure. Derselbe Körper wird erhalten, wenn man die Dithiosalicylsäure mit methylalkoholischer Salzsäure erhitzt. In beiden Fällen erhält man einen Ester, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, derbe Prismen vom Schmp. 134° bildet (nach Aulich 130.7°).

0.249 g Sbst.: 0.3572 g $BaSO_4$.
$C_{16}H_{14}S_2O_4$. Ber. S 19.16. Gef. S 19.4.

Mol.-Gewichtsbestimmung: Sbst.: 0.2706 g: Lösungsmittel: 16.918 g Eisessig; Depression: 0.205°.
Mol.-Gew. Ber. 334. Gef. 311.

m-m-Dicarbonsäure des Phenyldisulfides. (B.)

Reducirt man die oben beschriebene *m*-Benzoësulfinsäure mit Zinkstaub und Salzsäure, so erhält man die sogen. *m*-Dithiooxybenzoësäure vom Schmp. 242°. Um die bimolekulare Natur der bereits bekannten

Säure zu erweisen, haben wir das Molekulargewicht derselben bestimmt.

Substanz	1. 0.2054 g;	2. 0.62 g;	3. 1.623 g.
Lösungsmittel	1. 12.606 g;	2. 17.76 g;	3. 14.46 g Eisessig.
Depression	1. 0.212°	2. 0.455°	3. 1.455°.
Mol.-Gew. Ber. 306. Gef.	1. 299.6	2. 299.5	3. 302.

1-Thionaphtol-4-sulfosäure. (P.)

Erhitzt man das oben beschriebene naphtalin-1-sulfin-4-sulfosaure Natrium mit Zinn und Salzsäure, so erhält man durch Aussalzen mit Kochsalz das saure Natriumsalz der 1-Thionaphtol-4-sulfosäure, welches, aus Wasser umkrystallisirt, gelblich gefärbte Nadeln bildet.

0.2062 g Sbst.: 0.3646 g $BaSO_4$.

0.2124 g Sbst.: 0.056 g Na_2SO_4.

$$1,4\text{-}C_{10}H_6{<}^{SH}_{SO_3Na} = C_{10}H_7S_2NaO_3. \quad \text{Ber. S 24.43, Na 8.77.}$$
$$\text{Gef. » 24.28, » 8.53.}$$

Versetzt man die alkalische Lösung des Salzes mit Diazobenzolchlorid, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Da derselbe beim Erhitzen Stickstoff abgiebt, so liegt in demselben kein Azofarbstoff vor; die Combination ist vielmehr am Schwefel eingetreten.

Führt man die Reduction in concentrirter Lösung aus, so erhält man beim längeren Erhitzen einen in der Wärme sich abscheidenden citronengelben Niederschlag, welcher das Zinnoxydulsalz der Thionaphtolsulfosäure darstellt und aus verdünnter Salzsäure in Form gelber Blätter krystallisirt.

0.171 g Sbst.: 0.0402 g SnS.

$$\left(C_{10}H_6{<}^{S}_{SO_3Na}\right)_2Sn. \quad \text{Ber. Sn 18.44. Gef. Sn 18.53.}$$

1-Thionaphtol-2-sulfosäure. (E.)

Das Zinnsalz dieser Säure wurde aus der Naphtalin-1-sulfin-2-sulfosäure genau wie soeben beschrieben dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser, in welchem es in der Kälte schwer löslich ist, in Form gelber Nadeln.

0.0670 g Sbst.: 0.0986 g $BaSO_4$.

0.3048 g Sbst.: 0.0703 g SnO_2.

$$C_{20}H_{12}S_4O_6Na_2Sn. \quad \text{Ber. S 20.0, Sn 18.44.}$$
$$\text{Gef. » 20.21, » 18.14.}$$

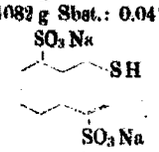
2-Thionaphtol-4-8-disulfosäure. (E.)

Erhitzt man die oben erhaltene Naphtalin-2-sulfin-4-8-disulfosäure mit Zinn und Salzsäure, so scheidet sich nach dem Einengen ein Zinnsalz ab, aus dem durch Lösen in Wasser und Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn entfernt wurde. Nach dem Abfiltriren vom Schwefelzinn scheidet sich beim Eindampfen das reine Natrium-

salz der Thionaphtoldisulfosäure ab, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde.

0.1358 g Sbst.: 0.256 g $BaSO_4$.

0.1082 g Sbst.: 0.0419 g Na_2SO_4.



$= C_{10}H_6S_2Na_2O_6$. Ber. S 26.87, Na 12.64.
Gef. » 26.0, » 12.54.

Dass in dem Körper ein Derivat des Thionaphtols vorliegt, ergiebt sich daraus, dass die Substanz sich mit Diazoverbindungen combinirt. Die Combination findet jedoch nicht am Kern, sondern am Schwefel statt.

Sulfosäuren.

Einen Theil der oben beschriebenen Sulfinsäuren haben wir in alkalischer Lösung einer Oxydation mit Permanganat unterworfen, um einerseits sich widersprechende Literaturangaben richtig zu stellen, sowie andererseits, um besonders in der Reihe des Naphtalins Sulfosäuren darzustellen, welche bislang nur schwierig oder garnicht zu gewinnen waren. Zum Zweck der Oxydation wurde eine Lösung der reinen Sulfinsäure in reiner Pottasche mit einem geringen Ueberschuss von Permanganat auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem der Ueberschuss des Permanganates durch Zusatz von etwas Alkohol entfernt war, wurde vom Braunstein abfiltrirt und das Filtrat bis zur Krystallisation eingeengt. Die Sulfochloride wurden in bekannter Weise aus dem Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid dargestellt. Die Amide, Anilide und Phenylhydrazide wurden durch Erhitzen der Chloride mit Ammoniumcarbonat, Anilin bezw. Phenylhydrazin erhalten.

o-Anisolsulfosäure. (K.)

Das Kaliumsalz bildet, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln.

0.109 g Sbst.: 0.112 g $BaSO_4$.

0.2355 g Sbst.: 0.09 g K_2SO_4.

$o\text{-}C_6H_4{<}^{OCH_3}_{SO_3K} = C_7H_7SKO_4$. Ber. S 14.15, K 17.25.
Gef. » 14.1, » 17.15.

Das Amid krystallisirt aus Wasser in prächtigen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 169—170° (Shober[1]) giebt 169° an; die früheren Angaben von 108 bezw. 113° sind unrichtig).

0.1536 g Sbst.: 10.5 ccm N (27°, 754.5 mm).

0.138 g Sbst.: 0.1642 g $BaSO_4$.

$o\text{-}C_6H_4{<}^{OCH_3}_{SO_2 . NH_2} = C_7H_9NSO_3$. Ber. N 7.48, S 17.11.
Gef. » 7.49, » 16.95.

[1]) Amer. Chem. Journ. 18, 858.

Das Anilid scheidet sich aus Alkohol in Form glänzender Tafeln vom Schmp. 161° ab.

0.1154 g Sbst.: 5.65 ccm N (23°, 756 mm).

0.1148 g Sbst.: 0.1014 g $BaSO_4$.

$o\text{-}C_6H_4{<}^{OCH_3}_{SO_2 . NH . C_6H_5} = C_{13}H_{13}NSO_3$. Ber. N 5.32, S 12.16.
Gef. » 5.48, » 12.1.

o-Phenetolsulfosäure. (K.)

Kaliumsalz. Farblose, glänzende Nadeln aus Alkohol.

0.135 g Sbst.: 0.13 g $BaSO_4$.

0.204 g Sbst.: 0.074 g K_2SO_4.

$o\text{-}C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{SO_3K} = C_8H_9SKO_4$. Ber. S 13.33, K 16.25.
Gef. » 13.25, » 16.29.

Chlorid. Aus Ligroïn perlmutterglänzende Tafeln vom Schmp. 65—66°.

0.1704 g Sbst.: 0.1798 g $BaSO_4$, 0.1118 g AgCl.

$o\text{-}C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{SO_2Cl} = C_8H_9SClO_3$. Ber. S 14.51, Cl 16.09.
Gef. » 14.5, » 16.19.

Amid: Aus Wasser lange Nadeln vom Schmp. 163°. Die von Lagai (diese Berichte 25, 1837) bezüglich des Chlorides und Amides gemachten Angaben können wir nicht bestätigen.

0.153 g Sbst.: 9.8 ccm N (28°, 757 mm).

0.161 g Sbst.: 0.1861 g $BaSO_4$.

$o\text{-}C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{SO_2 . NH_2} = C_8H_{11}NSO_3$. Ber. N 6.96, S 15.92.
Gef. » 7.0, » 15.9.

Anilid: Aus Alkohol grosse Tafeln vom Schmp. 158°.

0.1264 g Sbst.: 5.8 ccm N (22°, 760 mm).

0.144 g Sbst.: 0.1208 g $BaSO_4$.

$o\text{-}C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{SO_2 . NH . C_6H_5} = C_{14}H_{15}NSO_3$. Ber. N 5.05, S 11.55.
Gef. » 5.19, » 11.45.

Phenylhydrazid: Aus Alkohol seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 132—133°.

0.1396 g Sbst.: 12.4 ccm N (28°, 756 mm).

0.137 g Sbst.: 0.109 g $BaSO_4$.

$o\text{-}C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{SO_2 . NH . NH . C_6H_5} = C_{14}H_{16}N_2SO_3$. Ber. N 9.58, S 10.95.
Gef. » 9.69, » 10.94.

p-Anisolsulfosäure. (K.)

Kaliumsalz: Aus Alkohol büschelförmig gruppirte Nadeln.

0.1347 g Sbst.: 0.1388 g $BaSO_4$.

0.1891 g Sbst.: 0.0723 g K_2SO_4.

$C_7H_7SKO_4$. Ber. S 14.15, K 17.25.
Gef. » 14.18, » 17.17.

Amid: Aus Wasser centimeterlange, glänzende Nadeln vom Schmp. 116°.

0.142 g Sbst.: 9.8 ccm (26°, 748 mm).
0.1336 g Sbst.: 0.1653 g $BaSO_4$.

$C_7H_9NSO_3$. Ber. N 7.48, S 17.11.
Gef. » 7.53, » 16.99.

Anilid: Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 110—111°.

0.1344 g Sbst.: 6.65 ccm N (25°, 748 mm).
0.152 g Sbst.: 0.184 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{13}NSO_3$. Ber. N 5.32, S 12.16.
Gef. » 5.42, » 12.1.

p-Phenetolsulfosäure. (K.)

Kaliumsalz: Aus Alkohol glänzende Nadeln.

0.167 g Sbst.: 0.161 g $BaSO_4$.
0.19 g Sbst.: 0.0685 g K_2SO_4.

$C_8H_9SKO_4$. Ber. S 13.33, K 16.25.
Gef. » 13.3, » 16.18.

Die bezüglich des Chlorides, Amides und Anilides von Lagai gemachten Angaben (36.5°, 149°, 84° Schmp.) können wir bestätigen.

Methoxytoluolsulfosäure. (Bd.)

Dieselbe wurde aus der oben beschriebenen Sulfonsäure durch Oxydation erhalten.

Kaliumsalz: Aus Wasser, unter Zusatz von Alkohol, glänzende Blätter.

0.1674 g Sbst.: 0.1621 g $BaSO_4$.
0.1467 g Sbst.: 0.0536 g K_2SO_4.

C_6H_3(—CH_3, —OCH_3, —SO_3K) = $C_8H_9SKO_4$. Ber. S 13.33, K 16.25.
Gef. » 13.22, » 16.09.

Chlorid: Aus Ligroïn flache Nadeln vom Schmp. 67—67.5°.

0.1485 g Sbst.: 0.1563 g $BaSO_4$.
0.1352 g Sbst.: 0.0878 g AgCl.

C_6H_3(—CH_3, —OCH_3, —SO_2Cl) = $C_8H_9SClO_3$. Ber. S 14.51, Cl 16.1.
Gef. » 14.4, » 15.85.

Amid: Aus Alkohol seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 138°.

0.1769 g Sbst.: 10.2 ccm N (16°, 760 mm).

C_6H_3(—CH_3, —OCH_3, —$SO_2.NH_2$) = $C_8H_{11}SNO_3$. Ber. N 6.97. Gef. N 6.72.

Anilid: Aus Alkohol flache breite Nadeln vom Schmp. 163°.

0.1596 g Sbst.: 7 ccm N (16°, 760 mm).

C_6H_3(—CH_3, —OCH_3, —$SO_2.NH.C_6H_5$) = $C_{14}H_{15}SNO_3$. Ber. N 5.05. Gef. N 5.11.

1.4-Naphtalindisulfosäure. (P.)

1-4-Naphtalindisulfosäure, welche nicht durch Sulfuriren des Naphtalins erhalten werden kann, ist von Armstrong und Wynne (diese Berichte 27, Ref. 81) aus der Diazoverbindung der α-Naphtionsäure nach der Leuckart'schen Methode erhalten worden. Viel leichter gelangt man zu der Säure, indem man die oben beschriebene Naphtalin-1-sulfin-4-sulfosäure mit Permanganat oxydirt. Beim Sättigen mit Kochsalz fällt das Natriumsalz in kleinen Krystallen in guter Ausbeute aus. Das daraus dargestellte Chlorid schmolz, wie von den obengenannten Forschern angegeben, bei 160°.

Das Amid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form kleiner Nadeln vom Schmp. 273°.

0.1946 g Sbst.: 15.9 ccm N (13.5°, 761.5 mm).

$$1.4\text{-}C_{10}H_6\left<\begin{matrix}SO_2 . NH_2\\SO_2 . NH_2\end{matrix}\right. = C_{10}H_{10}N_2S_2O_4. \quad \text{Ber. N 9.79. Gef. N 9.74.}$$

Anilid: Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 179°.

0.1626 g Sbst.: 8.6 ccm N (14°, 760 mm).

$$1.4\text{-}C_{10}H_6\left<\begin{matrix}SO_2 . NH . C_6H_5\\SO_2 . NH . C_6H_5\end{matrix}\right. = C_{22}H_{18}N_2S_2O_4. \quad \text{Ber. N 6.59. Gef. N 6.22.}$$

1.2-Naphtalindisulfosäure. (P.)

Dieselbe entsteht in guter Ausbeute durch Oxydation der oben beschriebenen Naphtalin-1-sulfin-2-sulfosäure. Mit Phosphorpentachlorid erhält man, den Angaben Armstrong's entsprechend, kein Chlorid, sondern das Anhydrid, welches, aus Benzol umkrystallisirt, wohlausgebildete, farblose Prismen vom Schmp. 198—199° bildet.

0.1496 g Sbst.: 0.2604 g $BaSO_4$.

$$1.2\text{-}C_{10}H_6\left<\begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}\right>O = C_{10}H_6S_2O_5. \quad \text{Ber. S 23.7. Gef. S 23.9.}$$

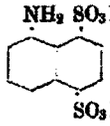
1.4.8-Naphtalintrisulfosäure. (E.)

Um zu zeigen, wie man mit Hülfe der Sulfinsäure-Reaction in der Reihe des Naphtalins die verschiedensten Sulfosäuren aufbauen kann, haben wir noch den folgenden complicirteren Fall untersucht:

20 g des wie oben dargestellten sauren naphtalin-1-4-disulfosauren Natriums wurden mit 120 g concentrirter Schwefelsäure angerieben, worauf wir langsam unter beständigem Umrühren 12 g concentrirte Schwefelsäure, die 25 pCt. rauchende Salpetersäure enthielt, zufliessen liessen und zwar so, dass die Temperatur 10—15° nicht überstieg. Das Reactionsgemisch liessen wir an einem kühlen Ort einen Tag lang stehen und fügten dann so viel Wasser hinzu, bis klare Lösung eintrat, wozu etwa das doppelte Volumen Wasser nöthig war. Um den in der schwefelsauren Lösung sich befindenden Nitrokörper zu dem betreffenden Amin zu reduciren, wurde Salzsäure und die berechnete Menge Zinnchlorür (20 g) zugesetzt und auf dem Wasser-

bade ca. eine Stunde lang erwärmt. Der schwer lösliche Amidokörper schied sich nach einiger Zeit schon in der Wärme in reichlicher Menge in glänzenden Krystallen ab. Er wurde abgesaugt, mit Wasser mehrmals ausgewaschen und auf Thon gepresst. Aus Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt waren, wurde er umkrystallisirt. Das so erhaltene saure naphtalin-8-amido-1-4-disulfosaure Natrium krystallisirt mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser in schön ausgebildeten, etwas bräunlich gefärbten Würfeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

0.1894 g Sbst.: 6.5 ccm N (23°, 750 mm).
0.189 g Sbst.: 0.2478 g $BaSO_4$.
0.2962 g Sbst.: 0.0572 g Na_2SO_4.
0.2002 g Sbst. verloren 0.0158 g H_2O (5 Stunden auf 120° erhitzt).



$+ 1^1/_2 H_2O = C_{10}H_8S_2NNaO_6 + 1^1/_2 H_2O.$

Ber. N 3.97, S 18.18, Na 6.53, H_2O 7.67.
Gef. » 3.82, » 18.00, » 6.24, » 7.89.

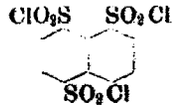
Um die Stellung der Amidogruppe zu bestimmen, wurde die Säure nach den Angaben Friedländer's (diese Berichte 26, 3028; 30, 51) mit Natriumamalgam reducirt.

5 g des Amidokörpers wurden unter Zusatz von neutralem, schwefligsaurem Natrium in Wasser gelöst und unter fortwährendem Einleiten von schwefliger Säure mit 120 g 5-procentigem Natriumamalgam, das allmählich zugesetzt wurde, auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde mit Soda neutralisirt und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der noch braune Rückstand mit Wasser versetzt und das Naphtylamin mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das aus Ligroïn in schönen Nadeln krystallisirende Naphtylamin zeigte den Schmelzpunkt 50° und wurde, um es noch weiter zu charakterisiren, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in α-Acetnaphtalid umgewandelt, das den Schmelzpunkt 159° ergab, womit bewiesen ist, dass die Nitrogruppe in α-Stellung eingetreten ist.

Um zur Trisulfosäure zu gelangen, wurde das naphtylamindisulfosaure Natrium in salzsaurer Lösung diazotirt und wie oben mit schwefliger Säure und Kupferpulver behandelt. Es trat hierbei eine lebhafte Stickstoffentwickelung ein, ein Beweis, dass der Diazorest durch die Sulfingruppe SO_2H ersetzt wurde.

Das vom Kupfer abgesaugte Filtrat wurde mit fein gepulvertem Kochsalz ausgesalzen, wobei sich das sulfinsaure Salz nach längerer

Zeit ausschied. Dasselbe war in Wasser so leicht löslich, dass es für die Analyse nicht genügend rein erhalten werden konnte. Ebenso verhielt sich die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellte Trisulfosäure, die mit Phosphorpentachlorid ein Trisulfochlorid lieferte, das in schönen, drusenartig gruppirten Nadeln vom Schmp. 156–157° krystallisirte und der Analyse nach der Formel



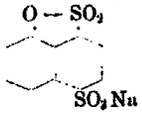
entsprach.

Da es uns nur darauf ankam, die Durchführbarkeit der Reaction nachzuweisen, so haben wir die einzelnen Körper nicht näher untersucht.

8.1-Naphtosulton-4-sulfosäure. (P.)

4 g naphtalin-8-amido-1.4-disulfosaures Natrium wurden in 60 g Wasser unter Zufügen von 3 g concentrirter Schwefelsäure gelöst. Nach dem Erkalten wurde unter Kühlung eine Lösung der zur Diazotirung erforderlichen Menge von 1 g Natriumnitrit in 10 g Wasser zugefügt. Der in Lösung sich befindende Diazokörper wurde auf dem Wasserbade verkocht, bis keine Stickstoffentwickelung mehr zu beobachten war. Hierauf wurde die Lösung filtrirt und eingeengt, wobei sich das 8.1-naphtosulton-4 sulfosaure Natrium in schönen langen Nadeln abschied, welche nochmals aus Wasser umkrystallisirt wurden. Das Salz enthält ½ Molekül Krystallwasser und verwittert beim Liegen an der Luft.

0.161 g Sbst.: 0.241 g $BaSO_4$.
0.1682 g Sbst.: 0.038 g Na_2SO_4.
0.1996 g Sbst. verloren 0.0044 g Wasser (5 Std. auf 120° erhitzt).



$+ \frac{1}{2} H_2O = C_{10}H_5S_2NaO_6 + \frac{1}{2} H_2O$:

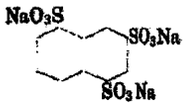
Ber. S 20.18, Na 7.25, H_2O 2.83 pCt.
Gef. » 20.5, » 7.31, » 2.2 »

Bei der Reduction mit Natriumamalgam wurde α-Naphtol erhalten.

Naphtalin-2.4.8(=1.3.5)-trisulfosäure. (E.)

Dieselbe wurde durch Oxydation der oben erhaltenen Naphtalin-2-sulfin-4.8-disulfosäure gewonnen. Das Natriumsalz bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne farblose Nadeln.

0.1028 g Sbst: 0.1599 g $BaSO_4$.
0.3192 g Sbst.: 0.1602 g Na_2SO_4.



$= C_{10}H_5S_3Na_3O_9$. Ber. S 22.12, Na 15.92.
Gef. » 21.94, » 15.76.

Das Sulfochlorid krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn in wohlausgebildeten Krystallen vom Schmp. 146°.

0.1888 g Sbst.: 0.3106 g $BaSO_4$, 0.1911 g AgCl.

$C_{10}H_5(SO_2Cl)_3 = C_{10}H_5S_3Cl_3O_6$. Ber. S 22.67, Cl. 25.15.
Gef. » 22.6, » 25.0.

Die in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Versuche wurden von den HHrn. Bamberg (Bb.), Beck (B.), Berendes (Bd.), Eger, Feurstein, Kreuder, Oberländer und Paradeis ausgeführt. Aus den hinter den einzelnen Ueberschriften befindlichen Buchstaben ist zu ersehen, wer von den genannten Herren den betreffenden Versuch ausgeführt hat.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

171. Eug. Bamberger: Erwiderung.

Dialkylaniline lassen sich nach Ermittelung von Tschirner und mir[1]) durch Wasserstoffhyperoxyd in Oxyde, $C_6H_5.N\begin{smallmatrix}R_2\\O\end{smallmatrix}$, verwandeln. Wolffenstein, welcher früher gemeinsam mit Wernick[2]) nachgewiesen hatte, dass die von Merling aus gewissen Piperidin- (und anderen, aliphatisch functionirenden) Basen erhaltenen Oxydationsproducte Aminoxyde sind, betrachtet unsere Publication als einen Eingriff in seine Rechte[3]). Wie mir scheint — mit Unrecht:

Ich habe die Versuche mit Tschirner vollständig unabhängig von W. und unbeeinflusst von ihm — eigene Wege gehend — ausgeführt; ohne Causalzusammenhang mit dem Arbeitsgebiet des genannten Forschers sind dieselben aus unseren früheren Studien über Anilinoxydation hervorgegangen, welche wir im gleichen Heft[4]) wie W. und ohne Kenntniss seiner Experimente veröffentlicht haben.

---

[1]) Diese Berichte 32, 342. [2]) Diese Berichte 31, 1553.
[3]) Diese Berichte 32, 688.
[4]) Wolffenstein-Wernicke's Arbeit erschien diese Berichte 31, 1553, unsere diese Berichte 31, 1552. Zu welcher Zeit W. die seinige in Berlin vortrug (er führt das Datum an), ist doch gleichgültig, da mir dieselbe erst durch den Druck bekannt wurde. Ebenso belanglos ist (nach den Dar-

Diese Studien hatten mich nämlich auf die Vermuthung gebracht, dass als erstes Oxydationsproduct des Anilins das Anilinoxyd, $C_6H_5 . N\begin{smallmatrix}H_2\\O\end{smallmatrix}$, auftritt, welches ich seit vielen Jahren als desmotrope Nebenform des Phenylhydroxylamins berücksichtigt habe[1]). Zur Prüfung dieser Hypothese setzte ich dann Versuche an, Dimethylanilin in das Oxyd, $C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N}(CH_3)_2$, zu verwandeln. Die Versuche waren im Gange, als Wolffenstein's Publication über Piperidinoxyde erschien.

Eine Veranlassung zur Unterbrechung war dadurch für mich nicht gegeben, denn ich konnte nicht annehmen, dass W. aus seinen, auf dem Gebiet des Piperidins erzielten Resultaten das Recht ableitet, sämmtliche organischen Basen allein der Wasserstoffhyperoxyd-Oxydation unterwerfen zu dürfen.

Dass die Alkylpiperidinoxydation, wie W. sagt, »allgemeine typische Bedeutung« besitzt, finde ich garnicht »selbstverständlich«; verhalten sich aromatische Basen doch gerade gegen Oxydantien principiell anders als Fettamine, zu welch' letzteren auch die Piperidine ihrem Wesen nach gehören — ebenso wie das von W. in nicht berechtigtem Sinn in seinem Protest citirte Dihydrobenzyldimethylamin, $C_6H_5, H_2 . CH_2 . N(CH_3)_2$.

Dass sich Dimethylanilin gegen Wasserstoffhyperoxyd analog dem Methylpiperidin verhalten würde, war meiner Ansicht nach durchaus nicht vorauszusehen; meine Hoffnung, das Oxyd $C_6H_5 . N\begin{smallmatrix}(CH_3)_2\\O\end{smallmatrix}$ herstellen zu können, war denn auch nicht nur zu Beginn meiner Versuche, sondern (bei dem verschiedenen Verhalten tertiärer Piperidin- und Anilin-Basen) auch nach Erscheinen der Publication Wolffenstein's eine recht bescheidene, zumal schon vor langer Zeit[2]) von Leeds erfolglose Versuche über das Verhalten von Dimethylanilin gegen Wasserstoffhyperoxyd angestellt sind. Diese und ebenso manche andere, ältere Versuche über Wasserstoffhyperoxydoxydation des Anilins von

legungen in obigem Text), wieviel Monate später Tschirner's und meine Publication über Dimethylanilinoxyd nach der Publication Wolffenstein's über Piperidinoxyde erschien. Ich hatte — nebenbei bemerkt — das Dimethylanilin oxyd bereits im Juli 1898 erhalten; die Veröffentlichung ist durch Patentschwierigkeiten lange verzögert worden.

[1]) Vergl. die durch mich in diesem Sinne im Jahre 1896 veranlassten spectrometrischen Messungen Brühl's, welche das Phenylhydroxylamin betreffen, und die Discussion der Anilinoxyd-Formel: Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 398 (1897) und 26, 52 (1898, März).

[2]) Diese Berichte 14, 1383.

[3]) V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch II, 170.

Schunck, Marchlewski und Prud'homme[3]) wieder aufzunehmen und auch nach W.'s Piperidinarbeit fortzusetzen, halte ich für mein unbestreitbares Recht.

W. sagt: »es ist völlig unbegreiflich, dass Bamberger für sich Prioritätsrechte herleiten will, wie er dies dadurch thut, dass er sich die weitere Untersuchung über Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf alkylirte Anilinbasen vorbehält«. Das wäre in der That unbegreiflich. Ich habe mir aber thatsächlich nichts »vorbehalten«, sondern nur mitgetheilt, »dass die Untersuchung über Oxydation alkylirter Anilinbasen fortgesetzt wird«. Ein derartiges Schlusswort bedeutet kein Reservatrecht, sondern soll nur diejenigen, welche sich auf ein ähnliches Arbeitsgebiet begeben wollen, rechtzeitig über den Gegenstand meiner demnächstigen Thätigkeit unterrichten, damit sie sich mit mir verständigen und Collisionen vermeiden können.

Hätte übrigens W. in seinen zahlreichen Publicationen jemals angedeutet, dass er auch die schon vor ihm mit dem gleichen Agens von Anderen bearbeiteten Anilinbasen in sein Programm aufnehmen wolle, so hätte ich mich rechtzeitig mit ihm in's Einvernehmen gesetzt.

Zürich, 10. April 1899.

172. Arnold Reissert: Berichtigung.

(Eingegangen am 14. April.)

Wie mir Hr. Professor Gräbe freundlichst mittheilt, ist die jüngst von König und mir[1]) als Diphenylamin-*o*-carbonsäure beschriebene Verbindung bereits vor mehreren Jahren von Gräbe und Lagodzinski[2]) dargestellt und unter der Bezeichnung Phenylanthranilsäure beschrieben worden. Die Eigenschaften der beiden, auf verschiedenen Wegen erhaltenen Säuren stimmen, soweit die Angaben darüber erkennen lassen, auf das Beste überein.

[1]) Diese Berichte 32, 790.

[2]) Diese Berichte 25, 1734; Ann. d. Chem. 276, 43.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 15/16.

Sitzung vom 24. April 1899.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Der Vorsitzende ist wiederum in der Lage, den Tod mehrerer Fachgenossen der Gesellschaft anzeigen zu müssen.

Am 15. April starb zu Karlsruhe im Alter von 81 Jahren der frühere ordentliche Professor der Chemie in der medicinischen Facultät der Universität Freiburg i. B., Hofrath Dr.:

Lambert Freiherr von Babo.

Die Arbeiten dieses Forschers sind den verschiedensten Disciplinen unserer Wissenschaft zu Gute gekommen. Die physikalische Chemie zunächst verdankt ihm wichtige Untersuchungen über die Spannkraft des Wasserdampfes in Salzlösungen, sowie über den Zusammenhang zwischen Dichte und Viscosität von Gasen, welch' letztere Arbeit in Gemeinschaft mit Warburg ausgeführt wurde. Ferner beschäftigte er sich mit photochemischen Versuchen, und dabei gelang es ihm zuerst, den grossen Reichthum der Stickoxyd-Schwefelkohlenstoff-Flamme an chemisch wirksamen Strahlen nachzuweisen.

Auf anorganischem Gebiete sind vor Allem seine theilweise mit Claus ausgeführten schönen Versuche über das Ozon hervorzuheben. Die »Babo'sche Röhre« hat vielfach in den Laboratorien zur Ozongewinnung gedient, bis sie später durch andere Apparate verdrängt wurde. Der Chemie des Ozons erwuchsen aus diesen Arbeiten wichtige Beiträge, so der Nachweis, dass Sauerstoff bei Gegenwart von Jodkalium vollständig in Ozon übergeführt werden kann, und ferner vielfache Argumente gegen die Existenz des Antozons.

Eine der frühesten und bekanntesten Arbeiten Babo's galt der gerichtlichen Ermittelung des Arsens. Mit Fresenius zusammen arbeitete er jene bekannte Methode aus, nach welcher es so bequem gelingt, das Schwefelarsen durch Erhitzen mit einer Mischung von Soda und Cyankalium im Wasserstoff- oder Kohlensäure-Strom in die Form des Arsenspiegels überzuführen. Der analytischen Chemie gehören noch einige weitere Untersuchungen Babo's an, unter denen die volumetrische Bestimmung der Harnsäure durch alkalische Kupferoxydullösung (gemeinsam mit Meissner) hervorgehoben sei.

Auf dem Gebiete der organischen Chemie wandte v. Babo namentlich einigen Alkaloïden seine Aufmerksamkeit zu. Mit Hirschbrunn charakterisirte er das Sinapin, welches als Sulfocyanat aus dem weissen Senf gewonnen wurde, und lehrte seine Spaltung in Sinapinsäure und »Sinkalin« kennen, dessen Identität mit Cholin später von Baeyer vermuthet und von Claus und Keesé nachgewiesen wurde. Die Exactität dieser Untersuchung ist erst neuerdings bei Gadamer's Studien über das Sinapin, welches dieser neuen Arbeit zufolge nicht für sich, sondern in Form des leicht spaltbaren Glucosids Sinalbin im weissen Senfsamen vorkommt, hervorgehoben worden. Mit Keller verfolgte v. Babo die Spaltung des Piperins durch alkoholisches Kali und entdeckte hierbei als stickstofffreies Spaltungsstück die Piperinsäure.

Mit einer Untersuchung über das Vermögen der Ackererde, Wasserdampf aus der Luft zu absorbiren, berührte Babo das Gebiet der Agricultur-Physik.

Mit besonderer Vorliebe hat sich endlich der Verstorbene der Construction zweckmässiger Laboratoriums-Apparate gewidmet. Seiner Ozonröhre wurde bereits oben gedacht, daran schliesst sich ein Gasentwickelungsapparat, eine besondere Form des Retortenhalters, ein Glasventil u. A. Als das Leuchtgas in den Laboratorien die Heizung mit Kohlen und Spiritus zu verdrängen begann, construirte Babo einen Gasofen für die Elementar-Analyse; auch findet man in unseren »Berichten« die Beschreibung eines Explosionsofens für das Erhitzen zugeschmolzener Röhren. Ferner ist zu erwähnen, dass Babo der erste war, welcher die Centrifugalmaschine im chemischen Laboratorium zur raschen Absetzung von Niederschlägen verwandte. Endlich muss auf seine vortreffliche Wasserquecksilberluftpumpe — eine sinnreiche Combination der gewöhnlichen Wasserluftpumpe mit der Quecksilberpumpe — hingewiesen werden, besonders da sie als Vorbild zu manchen, in den letzten Jahren construirten, ähnlichen Vorrichtungen gedient hat.

v. Babo war am 25. November 1818 zu Ladenburg in Baden geboren. Durch seinen Heimgang ist der Kreis der wenigen Ueberlebenden, welche Liebig's Schülerschaar in Giessen angehört hatten, wieder verengert worden. Die akademische Thätigkeit des Verstorbenen war ausschliesslich der Freiburger Hochschule gewidmet, an welcher er während eines Zeitraumes von etwa 25 Jahren als erfolgreicher Lehrer wirkte. Seinen Freunden und Schülern wird die Güte und das ungemein anziehende Wesen, welches ihn auszeichnete, immer in Erinnerung bleiben. Unserer Gesellschaft hat er durch lange Zeit als Mitglied angehört und war von ihr für das Jahr 1884 zum auswärtigen Vicepräsidenten erwählt worden.

Einen zweiten schweren Verlust hat die Gesellschaft erlitten durch den am 20. April erfolgten Tod unseres Ehrenmitgliedes, des Herrn:

CHARLES FRIEDEL,

Membre de l'Institut und Professor an der Sorbonne in Paris.

Der Verewigte hat zu unserer Gesellschaft seit ihrer Begründung in naher Beziehung gestanden; er war der erste Correspondent, welcher über die in Frankreich ausgeführten chemischen Arbeiten berichtete, und hat ihr zu allen Zeiten Wohlwollen und Freundschaft bewahrt.

Dass Friedel zu den hervorragendsten Chemikern Frankreichs gehörte, wissen alle Fachgenossen. Seine Arbeiten auf den Gebieten der Mineralogie, der anorganischen und besonders aber der organischen Chemie sind so zahlreich, dass sich in Kürze kein Ueberblick derselben geben lässt. Es möge hier nur erinnert werden an die interessanten Untersuchungen über die organischen Siliciumverbindungen, zum Theil in Gemeinschaft mit Ladenburg ausgeführt, durch welche die völlige Analogie in dem chemischen Verhalten der Elemente Silicium und Kohlenstoff nachgewiesen wurde. Wie ausserordentlich bedeutungsvoll ist ferner die bekannte Reaction von Friedel und Crafts sowohl in wissenschaftlicher wie technischer Beziehung geworden!

Friedel's Thätigkeit umfasste aber ausser den eigenen Arbeiten noch viele andere Richtungen. Sein Laboratorium war das besuchteste in Paris, der chemische Unterricht wurde darin nach den nämlichen Grundsätzen geleitet wie in Deutschland, und zahlreiche Schüler sind aus demselben hervorgegangen. Nicht minder hat er sich viele Verdienste erworben als Präsident der internationalen Nomenclatur-Commission, sowie als Vorsitzender des chemischen Comités zur Vorbereitung der Pariser Weltaustellung vom Jahre 1900.

Friedel war am 12. März 1832 zu Strassburg i. E. geboren und hat seine ganze Lebenszeit in Paris zugebracht. Er starb im Alter von 67 Jahren zu Montauban bei einem Besuche seiner dort weilenden Tochter.

Nur diese wenigen Worte kann der Vorsitzende heute bei der Kürze der Zeit dem Hingeschiedenen nachrufen. Er spricht aber die Hoffnung aus, dass die zahlreichen Freunde und Schüler Friedel's es sich nicht nehmen lassen werden, einen ausführlichen Nekrolog des hervorragenden Forschers und liebenswürdigen Menschen, dessen Umgang sie genossen haben, für unsere Berichte zu liefern.

Endlich theilt der Vorsitzende mit, dass am 10. April das Mitglied der Gesellschaft,

SIDNEY AUGUSTUS SWORN,

in Gravesend bei London in Folge eines Unfalls verschieden ist.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der Verstorbenen von ihren Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende, auswärtige Mitglied, Herrn Privatdocent Dr. D. Vorlaender aus Halle a. S.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Kerkovius, Leo, Riga;
Deusch, Dr. L., Brasso;
Hirsch, S., Basel;
Milch, A., Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Katz, Dr. Ernst, Brugg (Schweiz) } (durch
Enzenauer, Joseph, Chem. Univ.-Laborat. Basel } I. Piccard und F. Fichter);
Hinsenkamp, Otto, p. A. Ganz & Co., Budapest (durch M. von Recklinghausen und P. Jacobson);
Browning, Kendall Colin, St. Johns College Cambridge (durch S. Ruhemann und P. Jacobson);
Harbeck, Dr. Ernst, Brugg (Schweiz) (durch G. Lunge und R. Zimmermann);
Köbner, Dr. M., Kurfürstenstr. 163, Berlin (durch W. Hinrichsen und F. Sachs),
Dietrich, Prof. Dr. Th., Director der landwirthschaftl. Versuchsstation, Marburg (durch E. Schmidt und P. Fritsch);
Poppenberg, Otto, Göthestr. 20, Charlottenburg (durch S. Gabriel und F. Sachs);
Smith, Walton Henry, Chem. Inst., } Genf (durch
Kramer, Otto, Boul. de Plainpalais 16, } C. Graebe und
Wolff, Hugo, Chem. Inst., } F. Ullmann);
Guggenheim, Bernhard, Rondpoint de Plainpalais, } Genf (durch
Oser, Adam, Chem. Inst., } Genf (durch
Steinhäuser, Siegfr., Wilsnackerstr. 17, Berlin N.W. (durch A. Rosenheim und L. Spiegel).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

965. Reychler, A. Outlines of physical chemistry. Translated by John McCrae. New York 1899.

966. Friedr. Vieweg & Sohn. Verlagskatalog 1799 — 1899. Braunschweig 1899.

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

Mittheilungen.

173. W. Sernow: Brom-hexahydro-ortho-toluylsäure und ihre Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 8. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor einiger Zeit, als ich die Hexahydro-meta-toluylsäure in Gegenwart von rothem Phosphor im offenen Gefässe bromirte, beobachtete ich die Bildung zweier isomerer Bromsäuren, die sich leicht trennen liessen[1]). Wahrscheinlich dieselben Säuren wurden auch von A. Einhorn erhalten[2]). Die isomere Hexahydro-*p*-toluylsäure, obwohl selbst in zwei physikalisch-isomeren Modificationen existirend, giebt nur ein einziges Bromsubstitutionsproduct; überdies ist zu bemerken, dass sie schwerer als das *m*-Isomere bromirt wird, sodass das obenerwähnte Verfahren bei ihr keine Anwendung finden konnte, wie dies Einhorn gezeigt hat[3]). Das Verhalten der *o*-Säure gegen Brom war bisher noch unerforscht.

Hexahydro-*o*-toluylsäure wurde nach Prof. W. Markownikow's Verfahren bereitet[4]). Sie wurde aber nicht durch Dephlegmation, wie in der eben erwähnten Abhandlung beschrieben ist, vom Nebenproduct (Valeriansäure) getrennt, sondern man krystallisirte das Rohproduct aus kleinen Quantitäten Petroläther um, dessen letzte Spuren durch Abpressen entfernt wurden. Dieses Verfahren erhöht etwas die Ausbeute (fast bis 60 pCt.), ohne die Reinheit und folglich den Schmelzpunkt der Hydrosäure (50 — 52°) herabzudrücken.

---

[1]) Journ. d. Russischen Phys.-Chem. Gesell. 29, 482.

[2]) A. Einhorn und R. Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 106.

[3]) Einhorn und Willstätter, ibid. 161.

[4]) W. Markownikow, Journ. d. Russischen Phys.-Chem. Ges. 25, 631.

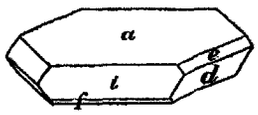
Die Säure digerirte man in einem Kölbchen am Rückflusskühler in Gegenwart von rothem Phosphor mit der theoretischen Menge Brom; im Anfang verläuft die Reaction unter Selbsterwärmung, am Ende muss man im Wasserbade etwas erhitzen und noch kleine Mengen Brom zufügen, um die Reaction zu Ende zu führen.

Das Bromsäurebromid kann mit kaltem Wasser und auch mit Alkali gewaschen werden, ohne Verseifung zu erleiden; wenn nicht das ganze Bromanhydrid bromirt ist, wird es beim Waschen mit Alkali verseift und gelöst. Beim Erhitzen mit Wasser findet neben dem Verseifen auch die weitere Zerstörung der Bromsäure statt. Um diese unzerlegt zu gewinnen, benutzte ich das vorsichtige Erhitzen des Bromsäurebromids mit der zwei- bis dreifachen Menge concentrirter Ameisensäure auf dem Sandbade, anfangs 15 — 20 Minuten in einem Kölbchen, später in einer Schale, bis der grösste Theil der Ameisensäure verdampft war. Das ausgeschiedene Oel erstarrt ganz beim Erkalten; indem man das Product aus heisser Ameisensäure und dann aus heissem Petroläther umkrystallisirt, erhält man die Bromsäure in gut ausgebildeten, fast undurchsichtigen Krystallen. Die regelmässigsten Krystalle werden aus einer Mischung von Petroläther mit wasserfreiem Aceton im Exsiccator über Schwefelsäure ausgeschieden. Sie sind leicht in Aceton, Aether, Alkohol löslich, schwerer in Benzol, Petroläther, Ameisensäure, unlöslich in Wasser, concentrirter Bromwasserstoffsäure; sie schmelzen bei 97°.

0.2167 g Sbst.: 0.1854 g AgBr.

$C_8H_{13}BrO_2$. Ber. Br 36.19. Gef. Br 36.22.

Die Krystalle wurden unter dem Beistand von Hrn. Prof. W. Wernadsky untersucht. Sie gehören zu der prismatischen Klasse des monosymmetrischen Krystallsystems.



a : b : c = 1.2560 : 1 : 1.4593.

β = 113° 8'

Combination: 100 = i, 001 = a, 111 = e, $11\bar{1}$ = d, selten $10\bar{1}$ = f.

	gemessen	berechnet
100 : 001	66° 54'*	—
001 : $\bar{1}01$	62° 53'	63° 0'
$\bar{1}01$: $\bar{1}00$	49° 59'	50° 6'
100 : 111	46° 19'*	—
111 : $\bar{1}11$	68° 46'	68° 59'
$\bar{1}11$: $\bar{1}00$	64° 44'	64° 42'
111 : 001	49° 41'	—
001 : $\bar{1}\bar{1}1$	72° 27'	72° 24'
111 : $11\bar{1}$	57° 44'	57° 55'

Die optische Axenebene ist 010; durch die Fläche a (001) ist im convergenten polarisirten Licht eine der Axen sichtbar.

Kalter Petroläther bringt Aetzfiguren hervor, die auf beiden 001 die Gestalt gleichschenkliger Dreiecke haben, deren beide gleiche Seiten hineingepresst sind, während die dritte convex ist; sie sind symmetrisch nach der Symmetrieebene und der Symmetrieaxe gelagert. Die meisten Krystalle sind mit Einschliessungen (wahrscheinlich Petrolätherdampfblasen) gefüllt, weswegen sie fast undurchsichtig erscheinen.

Specifisches Gewicht der schwersten Krystalle, in wässriger Bromwasserstoffsäure bei 19° bestimmt:

$$\text{I. } D_0 = 1.574; \quad \text{II. } D_0 = 1.5744.$$

Als Bromirungsproduct kommt nur die einzige Bromsäure vor, denn 1. auch Krystalle, welche ihrem Aussehen nach sich scharf von einander unterschieden, erwiesen sich bei näherer Untersuchung als ganz identisch; 2. krystallisirte man die Rückstände, welche bei der Reinigung der rohen Bromsäure zurückblieben, um, so war kein anderes chemisches Individuum bemerkbar: auch die aus der letzten, fast öligen Fraction ausgeschiedenen Krystalle hatten, aus Ameisensäure, dann aus Petroläther umkrystallisirt, einen Schmelzpunkt von etwa 95° und unterschieden sich in keiner Weise von der reineren Bromsäure der ersten Fraction.

Die Beimengungen in dem rohen Product bestehen aus einer ungesättigten Säure, die beim Erwärmen der Bromsäure mit Ameisensäure entsteht (siehe unten), und aus einer geringen Quantität des unverseiften Säurebromids.

Oxy-1-hexahydro-ortho-toluylsäure. Die Bromsäure giebt gar keine Salze: sie wird durch wässrige Alkalien in Oxysäure verwandelt; diese Reaction verläuft so schnell und vollkommen, dass, wenn man die alkoholische Lösung einer gewogenen Menge der Bromsäure in Gegenwart von Phenolphtaleïn mit Aetznatronlauge titrirt, man den Neutralisationspunkt nicht bemerkt; schon die ersten Tropfen Alkali, die eine bleibende Färbung geben, entsprechen fast dem Ende der Reaction:

$$C_8H_{12}Br \,.\, CO_2H + 2\,NaOH = C_8H_{12}(OH) \,.\, CO_2Na + NaBr + H_2O.$$

Bei einem Versuch wurden auf 0.4082 g der Bromsäure 13.95 ccm Aetznatronlösung (im ccm 0.00603 g metallisches Natrium) anstatt der zur Neutralisation der abgewogenen Säure erforderlichen 7.04 ccm, verbraucht. Da die Chamäleonprobe die Entstehung einer ungesättigten Säure nicht andeutet, beweist die verbrauchte Aetznatronmenge, dass ungefähr 98 pCt. der Bromsäure in Oxysäure verwandelt worden sind. Aus der angesäuerten Flüssigkeit extrahirt gewöhnlicher Aether ein neues Product, das nur Spuren Brom enthält und bromfrei ist, wenn die Lösung vor dem Ansäuern erwärmt wird.

Die Oxysäure, aus heissem Benzol umkrystallisirt, schmilzt bei 109°.

0.1734 g (im Sauerstoffstrome verbrannt): 0.1389 g H_2O, 0.3878 g CO_2.
0.1608 g » » » : 0.1298 g » 0.3878 g »

$C_8H_{14}O_3$. Ber. H 8.86, C 60.75.
Gef. » 8.90, 8.96, » 60.99, 61.01.

Dieselbe Oxysäure entsteht auch beim Kochen der Bromsäure oder ihres Bromanhydrids mit Wasser, Alkalien und in kleinen Mengen sogar mit alkoholischen Alkalien.

Die Oxysäure ist leicht löslich in Aceton, Aether, schwerer in kaltem Petroläther, Benzol; ihre Löslichkeit in Wasser, vermittelst Titriren der gesättigten Lösungen mit verdünnter Aetznatronlauge bestimmt, beträgt bei 19°1'20 g für 1 L; mit Temperaturerhöhung nimmt auch die Löslichkeit rasch zu.

Die Salze der Oxysäure sind gut krystallisirbar.

Das Natriumsalz ($C_8H_{13}O_3Na + 5\,H_2O$), durch Neutralisation der wässrigen Säurelösung mit reiner Aetznatronlauge erhalten, krystallisirt ausgezeichnet im Exsiccator aus concentrirten, wässrigen Lösungen in langen, durchsichtigen, an der Luft verwitternden Nadeln oder Prismen; in Wasser sind sie äusserst leicht löslich.

0.2189 g Salz, auf 100° erhitzt, verloren 0.0731 g oder 33.39 pCt. Wasser, berechnet 33.21 pCt.; 0.1453 g entwässertes Salz, mit Schwefelsäure geglüht, gaben 0.0567 g Natriumsulfat, d. h. 12.63 pCt. Natrium anstatt 12.71 pCt.

Das Silbersalz ist schwer in kaltem Wasser löslich; etwas leichter in heissem; beim Abkühlen der heissen Lösungen scheidet es sich in Form eines wenig charakteristischen, krystallinischen Niederschlages aus; beim langsamen Abdunsten der wässrigen Salzlösung bilden sich lange, seidenglänzende, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln.

Eine schwach saure Natriumsalzlösung, die in 100 ccm ungefähr 0.75 g Oxysäure enthält, giebt sogleich Niederschläge, welche mit Salzen des Zinks, Mangans und Bleis weiss, des Kupfers fast weiss, des Kobalts hell rosenroth erscheinen.

In der Flüssigkeit aufbewahrt, wandeln sich einige dieser Niederschläge in deutliche Krystalle um. Die Salze des Quecksilberoxyds, Silbers, Baryums und Calciums geben keine Fällungen. Mit Nickel und Cadmium bilden sich langsam deutlich krystallinische Niederschläge.

Aethoxy-1-hexahydro-ortho-toluylsäure. Wird die Bromsäure mit 10-procentiger Aetznatronlösung in Alkohol erwärmt, so erscheint schon um 40° ein Bromkalium-Niederschlag. Die aus der alkalischen Flüssigkeit ausgeschiedene Säure entfärbte Permanganat und erstarrte zur Hälfte nur nach langem Stehen im Exsiccator; abgepresst und aus Benzol umkrystallisirt, schmolz sie ungefähr bei 80°.

Dem Schmelzpunkt nach, welcher dem der unten beschriebenen ungesättigten Säure nahe ist, konnte man erwarten, hier dieselbe Säure, mit einem flüssigen Isomeren verunreinigt, erhalten zu haben; aber stellt man mittels der Lösung frisch geschmolzenen Alkalis in absolutem Alkohol das reinere, leichter krystallisirbare Product dar, so gelingt es nicht, sogar nach wiederholten Krystallisationen aus concentrirter Ameisensäure und aus wässrigem Aceton, den Schmelzpunkt über 81° zu heben. Beim Verbrennen wurden folgende Zahlen erhalten:

0.136 g Sbst.: 0.1210 g H_2O, 0.3254 g CO_2.

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. H 9.67, C 64.51.
Gef. » 9.82, » 64.82.

Diese Zahlen stimmen genügend mit der Formel der Aethoxysäure: $C_8H_{13}(OC_2H_5)CO_2H$ überein, die augenscheinlich nach der Gleichung sich gebildet hat:

$$KOH + C_2H_5 . OH = H_2O + C_2H_5 . OK$$
$$C_2H_5 . OK + C_8H_{11}Br . CO_2H = C_8H_{12}(OC_2H_5) . CO_2H + KBr.$$

(Vergl. O. Aschan, Ann. d. Chem. 271, 251).

Die Reaction verläuft ebenso leicht mit einer Lösung von Natriumalkoholat in absolutem Alkohol, wird aber auch hier von ungesättigten Producten begleitet.

Aethoxy-1-hexahydro-ortho-toluylsäure vereinigt sich in reinem Zustande mit Brom garnicht und wird von kaltem Permanganat nicht angegriffen; sie ist leicht in Aceton und Petroläther löslich; von 1 L Wasser werden bei 15.5° 3.4 g der Säure aufgelöst, in heissem Wasser ist die Löslichkeit etwas bedeutender. Beim langsamen Krystallisiren aus concentrirter Ameisensäure werden grosse, gut ausgebildete Tafeln erhalten, die bei 81° schmelzen.

Δ^6-Tetrahydro-ortho-toluylsäure.

Werden die Bromsäurekrystalle in siedendes wässriges Alkali eingetragen oder mit Wasser gekocht, so wird neben der Oxysäure noch eine krystallinische ungesättigte Säure gebildet. Diese zwei Substanzen trennt man leicht, indem man ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und Petroläther benutzt: vorwiegend die ungesättigte Säure geht beim Ausschütteln der angesäuerten Lösung der Säuren mit Petroläther in letzteren über, und die Oxysäure bleibt im Wasser gelöst. Die ungesättigte Säure ist leicht löslich in Petroläther, Aceton, Alkohol, schwerer in concentrirter Ameisensäure und Wasser. (Die Löslichkeit in einem Liter Wasser bei 15.5° beträgt 0.73 g.) Beim Abkühlen der heissen Lösungen in diesen letzten Lösungsmitteln wird sie leicht in gut ausgebildeten, langen Nadeln erhalten, die bei 87° schmelzen. Die Analyse gab Zahlen, die der Tetrahydrosäure entsprechen:

0.1426 g Sbst.: 0.113 g H_2O, 0.3581 g CO_2.

$C_8H_{12}O_2$. Ber. C 68.57, H 8.57.
Gef. » 68.49, » 8.80.

Die Säure entfärbt schnell Permanganat; in alkalischer Lösung, addirt sie leicht Brom und Bromwasserstoff. Um das Bromadditionsproduct zu erhalten, löst man die Säure in Schwefelkohlenstoff und fügt trocknes Brom im Ueberschuss hinzu; wenn man nach einigen Stunden den Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Brom der freiwilligen Verdunstung überlässt, hinterbleibt ein krystallinisches Dibromid, das, aus Benzol umkrystallisirt, bei 155—156° unter Gasenentwickelung schmilzt.

0.1807 g Sbst.: 0.2256 g AgBr.

$C_8H_{12}Br_2O_2$. Ber. Br 53.33. Gef. 53.11.

Mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoff-Lösung giebt die Tetrahydrosäure in der Kälte ein krystallinisches Hydrobromid, das einen unbestimmten Schmelzpunkt (etwa 100—104°) hat und wahrscheinlich ein Gemenge der Isomeren ist, deren Trennung aus Mangel an Material nicht gelungen ist.

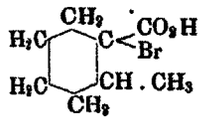
Wird die Bromsäure mit Chinolin $1^1/_2$ Stunden auf 150° erhitzt, so entsteht dieselbe ungesättigte Säure; fast vollständige Bromwasserstoffsäureabspaltung findet auch beim Erwärmen mit Ameisensäure auf 100° statt; das nach Abdampfen der Ameisensäure zurückbleibende ungesättigte Product schmilzt ebenfalls bei 87°.

Cis-hexahydro-ortho-toluylsäure.

Man durfte erwarten, durch Austausch des Broms in der Bromsäure gegen Wasserstoff zur ursprünglichen Hydrosäure zu gelangen. Das gewöhnliche Reductionsmittel für Bromsäuren — Natrium-Amalgam in alkalischer Lösung in der Kälte — durfte hier keine Anwendung finden, da die Bromsäure sich leicht mit wässrigen Alkalien umsetzt, während die dabei entstehende Oxysäure von Natriumamalgam unter den gegebenen Bedingungen nicht reducirt wird. Bequem genug erschien folgendes Verfahren: Sorgfältig zerkleinerte Bromsäure wurde mit überschüssigem Zinkstaub gemengt und in einem Kölbchen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen; im Anfang erfordert die Reaction eine Abkühlung; schüttelt man das Gemenge von Zeit zu Zeit, so ist die Reduction in 1—$1^1/_2$ Stunden beendet. Das in dieser Weise erhaltene Product enthält weder Brom noch ungesättigte Producte. Die reducirte Säure wurde mit Petroläther extrahirt; nachdem der Petrolätherauszug getrocknet und verdunstet worden war, blieb eine ölige Säure zurück, die weder im Exsiccator noch durch

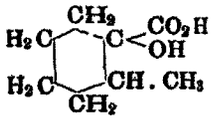
Abkühlen bis zu —15° in krystallinische Form gebracht werden konnte[1]). Um die Säure näher zu charakterisiren, stellte ich ihr Anilid, ebenso zum Zwecke des Vergleichs, auch das Anilid der ursprünglichen Säure dar; die Säuren wurden in Petrolätherlösung mit Phosphorpentachlorid in Chloranhydride umgewandelt und, nachdem das Phosphoroxychlorid verdampft worden war, mit trocknem Anilin behandelt. Die Anilide, mit verdünnter Salzsäure und Alkali gewaschen und aus wässrigem Alkohol, dann aus einer Mischung von Petroläther und Aceton umkrystallisirt, zeigten eine sehr bedeutende Schmelzpunktdifferenz: das Anilid der krystallinischen (ursprünglichen) Säure schmilzt scharf bei 153°, das der flüssigen (bei der Reduction erhaltenen) bei 109—111°. Die beiden Anilide sind unmittelbar nach dem Waschen mit Alkali und Säure fast rein; sie brauchen nur einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt zu werden, um einen Schmelzpunkt zu zeigen, der bei weiterem Umkrystallisiren fast nicht mehr verändert wird. Das höher schmelzende Anilid krystallisirt aus Petroläther und Aceton in langen seidegläuzenden Nadeln, das niedrigschmelzende in kleinen Blättchen, die in Form unregelmässiger sternförmiger Aggregate gruppirt sind. Dieses letztere Anilid ist anscheinend leichter, als das höher schmelzende, in einigen Lösungsmitteln löslich; es wird bisweilen aus Lösungen als dickes Oel ausgeschieden.

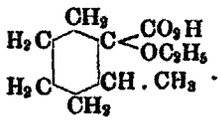
Da beim Bromiren nur die eine Bromsäure entsteht, wird man ihr die Constitutionsformel:



zuschreiben dürfen.

Dem entsprechend erhalten die Oxysäure, in welche die Bromsäure durch Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt wird, und die Aethoxysäure die Formeln:

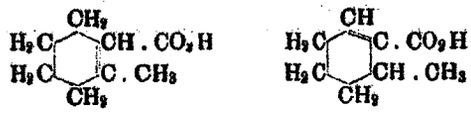




---

[1]) Für die Reductionsversuche benutzte ich das reinste, wiederholt umkrystallisirte Präparat der Bromsäure.

Die ungesättigte Säure dürfte die Constitution einer Δ^1-Tetrahydro- oder Δ^6-Tetrahydro-Toluylsäure besitzen:



Denn, wie Ad. Baeyer für die Hydrophtalsäuren gezeigt hat, und wie bei ungesättigten Fettsäuren wiederholt beobachtet worden ist, sind diejenigen Isomeren die beständigsten, welche die Doppelbindung nächst dem Carboxyl enthalten. Welche von den beiden Formeln zu wählen ist, kann man nicht ganz sicher entscheiden, jedoch würde die Analogie mit Hydrophtalsäure benützt werden können, wenn man die zweite Formel (Δ^6-Tetrahydro-Säure) vorzieht. Denn die Δ^1-Tetrahydrophtalsäure geht in die Δ^2- oder, was dasselbe ist, in die Δ^6-Tetrahydrosäure über, wenn man die Δ^1-Säure mit überschüssiger Aetzkalilösung, bis ihr Salz ausgeschieden wird, was eine grosse Concentration und folglich eine sehr hohe Temperatur erfordert, eindampft[1]. Als ich meine Säure unter denselben Bedingungen dreimal erhitzt hatte (zuletzt schieden sich Tropfen des geschmolzenen Salzes aus), konnte ich keine Schmelzpunktsveränderung bemerken; demnach muss die Säure, als gegen Aetzkali beständigste, eine asymmetrische, mit Δ^2-Tetrahydrophtalsäure übereinstimmende Constitution besitzen, wie es durch die zweite der gegebenen Formeln ausgedrückt ist.

Was die Isomerie der beiden Hexahydrosäuren, der krystallinischen und der anderen, flüssigen, bei der Reduction erhaltenen betrifft, so sind dieselben augenscheinlich physikalisch isomer:

krystallinische	flüssige
CH_2	CH_2
$H.C.CO_2H$	$H.C.CO_2H$
$CH_3.C.H$	$H.C.CH_3$
CH_2	CH_2

Hiernach muss bei der Bromirung und der darauffolgenden Reduction das beständige Isomere sich in das unbeständige fast vollständig umwandeln. Aehnliche Umwandlungen führen gewöhnlich zu den beständigen Modificationen (z. B.: Brommaleïnsäure giebt bei der Reduction Fumarsäure[2]); Brom- (oder Chlor-) Isocrotonsäure geben wechselnde

[1]) Ad. Baeyer, Reductionsproducte der Phtalsäure, Ann. d. Chem. 258, 209.

[2]) Fittig, Petri, Ann. d. Chem. 195, 64; A. Michael, Journ. f. pr. Chem. 52, 317.

Quantitäten fester Crotonsäure[1]). Aber in den angeführten und in anderen gleichen Fällen ist das erste Isomere unbeständig und geht im Allgemeinen leicht in das andere über; dagegen ist die Hexahydro-ortho-toluylsäure sehr beständig und wird beim Erhitzen bis 200° weder durch concentrirtes Alkali noch durch conc. Chlorwasserstoffsäure verändert. Die Literaturangaben über dergleichen Umwandlungsfälle sind sehr spärlich, obwohl solche Fälle ebenfalls bisweilen beobachtet worden sind, z. B.: beim Bromiren der Hexahydrophtalsäure, und auch bei der Reduction ihres 1.4-Dibromderivats erhielt Baeyer[2]) eine gewisse Quantität der weniger beständigen Isomeren.

Perkin hat eine Säure, welche eine mit der Hexahydro-ortho-toluylsäure identische Constitution besitzen soll, jedoch flüssig ist, synthetisch dargestellt; im Laufe der weiteren Untersuchung, führte er diese Säure in das Anilid über, das, mit Thierkohle gereinigt und sorgfältig umkrystallisirt, einen Schmelzpunkt von 66—68° hatte. Nachdem die synthetische Säure mit Chinolin und concentrirter Chlorwasserstoffsäure einige Tage erhitzt worden war, gab sie ein Anilid mit dem Schmelzpunkt 143—144°, welcher dem des Anilids aus Hexahydro-*o*-toluylsäure nahe ist. Deswegen hält er seine synthetische Säure für das maleïnoide Isomere der Hexahydro-*o*-toluylsäure, also sollte das Anilid der cis-Hydrosäure, der Darstellungsart gemäss, um 40° höher oder niedriger schmelzen. Es ist schwer anzunehmen, das die bei der Reduction erhaltene Säure ein Gemenge gleicher Quantitäten der Isomeren darstellt. Obwohl beim Krystallisiren ihres Anilids aus den Mutterlaugen ein etwas höher schmelzendes Product abgeschieden werden kann, besitzt das Anilid doch eine bestimmte Schmelztemperatur. Wenn den Reductionsproducten überhaupt etwas von dem krystallinischen Isomeren beigemengt ist, kann es demnach nur in sehr untergeordneten Mengen vorhanden sein.

Es wäre wünschenswerth, die flüssige Säure, welche bei der Reduction der Brom-hexahydro-*o*-toluylsäure entsteht, näher zu untersuchen, und ich beabsichtige, diese Untersuchung in möglichst kurzer Zeit durchzuführen.

Moskau, März 1899.

---

[1]) Michael, Journ. f. prakt. Chem. 46, 266; vergl. J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 248, 290.

[2]) Ad. Baeyer, Ann. d. Chem. 245, 172.

174. E. A. Kehrer und P. Igler: Ueber ein einfaches Verfahren zur Darstellung einbasischer 4.7-Diketonsäuren, R.CO.CH₂.CH₂.CO.CH₂.CH₂.COOH.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie der technischen Hochschule in Stuttgart.][1]

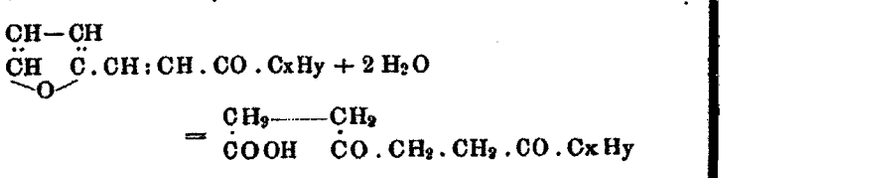
(Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Zur Darstellung von 1.4-Diketonen stehen dem Chemiker verschiedene Methoden zur Verfügung, dagegen fehlt, wie wir glauben, ein einfaches Verfahren zur Gewinnung einbasischer γ-Diketonsäuren mit endständiger Carboxylgruppe. Die zwischen den γ-Diketonen und den cyklischen Atomcomplexen des Furans, Pyrrols und Thiophens bestehenden, nahen, genetischen Beziehungen machen es wünschenswerth, diese Lücke auszufüllen.

In Gemeinschaft mit E. Hofacker[2]) hat der Eine von uns früher festgestellt, dass einbasische, den Furankern enthaltende γ-Ketonsäuren in zweibasische 4.7-Diketonsäuren übergehen, wenn man den Furankern nach dem von W. Marckwald[3]) aufgefundenen Verfahren öffnet.

Der oben erwähnte Zweck — eine einfache Synthese einbasischer 1.4- oder 4.7-Diketonsäuren — liess es darnach geboten erscheinen, als Ausgangsmaterial die Condensationsproducte gewisser Ketone mit Furfurol zu wählen.

Nach dem Schema[4]):



$$\begin{array}{l} CH-CH \\ CH \quad C.CH:CH.CO.CxHy + 2\,H_2O \\ \quad\ \ O \end{array}$$

$$= \begin{array}{ll} CH_2 & CH_2 \\ COOH & CO.CH_2.CH_2.CO.CxHy \end{array}$$

müssen diese ungesättigten cyklischen Verbindungen in die entsprechenden γ-Diketonsäuren übergehen, und sich aus letzteren neue Furan-, Thiophen- und Pyrrol-Derivate gewinnen lassen. γ-Diketone werden 4.7.10-Triketonsäuren liefern, wie denn die Reaction einer vielseitigen Anwendung fähig ist.

---

[1]) Vorgetragen vor der Gesellchaft deutscher Naturforscher und Aerzte, Abtheilung Chemie, am 21. September 1898, zu Düsseldorf.

[2]) Ann. d. Chem. 294, 165. [3]) Diese Berichte 20, 2811; 21, 1398.

[4]) Ueber die Constitution 5-gliedriger Ringsysteme, vergl. auch diese Berichte 24, 1347, 1758, 2122; Ann. d. Chem. 273, 373. An dieser Stelle sei nur auf die relative Leichtigkeit hingewiesen, mit welcher die Sprengung des Furankerns erfolgt.

Vorläufig haben wir die Synthese zweier Säuren, der Octan-4.7-diensäure oder Acetonyllävulinsäure, $C_8H_{12}O_4$, und der Phenheptan-4.7-diensäure oder Phenacyllävulinsäure, $C_{13}H_{14}O_4$, ausgeführt.

I. Säure $C_8H_{12}O_4 = CH_3 . CO . (CH_2)_2 . CO . (CH_2)_2 . COOH$.

Als Ausgangsmaterial diente der unter vermindertem Druck (22—24 mm) bei 122—140° übergegangene Antheil des nach Claisen und Ponder[1]) bereiteten Furalacetons, $C_4H_3O . CH : CH . CO . CH_3$; auf frühere Erfahrungen gestützt, arbeiteten wir auf directe Gewinnung der freien Säure — nicht des Esters — hin.

Zu diesem Zwecke erhitzten wir 10 g des Ketons mit 20 g 95-procentigem Alkohol und 10 g concentrirter reiner Salzsäure 2 Std. am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und verfuhren im Uebrigen nach den von Kehrer und Hofacker[2]) zur Darstellung der 4.7-Dekandiondisäure gemachten Angaben. Im vorliegenden Falle erwies es sich als zweckmässig, die aus der sehr stark concentrirten, wässrigen Lösung beim Stehen über Schwefelsäure ausgeschiedenen grossen Tafeln von einer anhaftenden, öligen, am Licht nachdunkelnden, die Haut intensiv braunroth färbenden Substanz durch sorgfältiges Abpressen zu befreien und das dann nur noch schwach gefärbte Product zweimal aus siedendem Aether umzukrystallisiren.

Die neue Säure bildet farblose, glänzende, stark lichtbrechende, sechsseitige Blättchen vom Schmp. 75 — 76°, schmeckt stark sauer, kühlend, mit schwach bitterem Nachgeschmack.

$C_8H_{12}O_4$.	Ber.	C 55.79,	H 7.02.
	Gef.	» 55.84, 55.83,	» 7.14, 6.96.

Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser, Chloroform, Aceton, leicht in Alkohol, schwer in kaltem Aether und Benzol, leichter in der Wärme, kaum in kaltem und heissem Ligroïn.

Mit Jod-Jodkalium-Lösung und Alkali giebt sie reichlich Jodoform, reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Bildung eines schönen Silberspiegels.

Von alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch oxydirt. Ihre wässrige Lösung ist ganz farblos, die der Alkalisalze deutlich gelb.

Concentrirte Schwefelsäure färbt ein Kryställchen der Säure schön rothgelb und löst es dann zu einer gelben Flüssigkeit, die in dünner Schicht einen grünlichen Stich zeigt; an der Luft oder durch wenig Wasser wird die Lösung zart himbeerroth und nach Zusatz von etwas concentrirter Kalilauge violet. Diese Reaction erinnert an die mancher Alkaloïde.

---

[1]) Ann. d. Chem. 223, 137. [2]) Ann. d. Chem. 294, 167.

Mit 0.5-procentiger Nitroprussidnatrium-Lösung [1]) nimmt die wässrige Lösung der Säure auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge eine schön rothe, ziemlich beständige Farbe an, die beim Ansäuern mit Essigsäure langsam, durch verdünnte Schwefelsäure rascher, in Hellgelb übergeht.

Da die Constitution der Säure wegen Mangel an Material auf andere Weise vorerst nicht festgestellt werden konnte, bedienten wir uns zu diesem Zwecke der Knorr'schen Reaction [2]): Ueberführung von 1.4- oder γ-Diketonen in Körper der Pyrrolreihe, welche durch die Fichtenspahnreaction leicht erkannt werden. Im vorliegenden Falle genügte es, eine ganz geringe Menge der neuen Säure mit etwas concentrirtem (zerflossenem) Ammoniumacetat bis zu eintretender Gelbfärbung — wenige Secunden — zu kochen, einen Fichtenspahn in die Lösung zu tauchen und dann mit concentrirter Salzsäure zu befeuchten. Die bekannte Färbung trat sofort ein. Von Salzen haben wir bis jetzt nur das gut krystallisirende Calciumsalz dargestellt.

II. Säure $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 . CO . (CH_2)_2 . CO . (CH_2)_2 . COOH$.
Phenheptan-4.7-dion-(Phenacyllävulin-)säure.

Um die Brauchbarkeit der Reaction auch für die aromatische Reihe darzuthun, und in der Erwartung, dass die betreffenden Körper leichter krystallisiren und zu reinigen sein würden, haben wir auch das zuerst von v. Kostanecki und L. Podrajansky [3]) dargestellte Furfuralacetophenon, $C_4H_3O . CH : CH . CO . C_6H_5$, welches wir nach der Methode von Claisen und Ponder [4]) bereiteten, in der oben beschriebenen Weise, aber unter Anwendung von etwas mehr Alkohol, der Aufschliessung unterworfen. Zur Verarbeitung gelangte der bei 195—197° (Druck 22 mm) übergegangene Antheil.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterblieb ein aromatisch riechendes Oel, der Hauptmenge nach wohl aus dem Ester der neuen Säure bestehend. Durch zweistündiges Erhitzen mit Salzsäure (1 : 3) am Rückflusskühler und mehrmaliges Umkrystallisiren der aus der decantirten siedenden Lösung [5]) ausgerührten Krystalle aus siedendem Wasser erhielten wir fast farblose Nadeln [6]), Spiesse oder Prismen

---

[1]) Ann. d. Chem. 267, 372. [2]) Diese Berichte 19, 46.

[3]) Diese Berichte 29, 2248.

[4]) Statt die Mischung 24 Stunden stehen zu lassen, kann man dieselbe 5 Minuten auf 56—60° erhitzen und dann sofort wieder abkühlen. Vergl. diese Berichte 28, 918.

[5]) Die Mutterlauge benützt man von Neuem zum Auskochen, so lange noch Säure in Lösung geht und bis das Harz (in der Kälte) ganz spröde wird.

[6]) Bei langsamem Erkalten verdünnter Lösungen sind die Nadeln zuweilen mehrere Centimeter lang; concentrirte heisse Lösungen trüben sich beim Erkalten rasch milchig.

mit ganz schwach grünlichem Stich. Der Dampf der vom Harz abgegossenen Lösung riecht sehr lieblich, an Lindenblüthen erinnernd, die heissen Lösungen der reinen Säure sind geruchlos.

$C_{13}H_{14}O_4$. Ber. C 66.64, H 6.03.
Gef. » 66.32, 66.33, » 6.07, 6.05.

Die Säure schmilzt bei 115—116°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und verhält sich gegen organische Lösungsmittel ähnlich der ersten Säure, ebenso gegen Silber- und Fehling'sche Lösung, Jod-, Jodkalium und Nitroprussidnatrium.

Sie schmeckt, wohl wegen ihrer geringen Löslichkeit, kaum sauer, deutlich bitter und verbrennt, wie die Säure $C_8H_{12}O_4$, mit stark leuchtender Flamme.

Concentrirte Schwefelsäure färbt die Krystalle rothbraun und löst sie zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, die durch Wasser schwach grünlich wird und einen festen, noch nicht näher untersuchten Körper abscheidet.

Kaliumpermanganat oxydirt in warmer alkalischer Lösung sofort. (Unterschied von Benzoësäure, mit der die neue Säure in unreinem Zustande verwechselt werden kann).

Auch bei dieser mussten wir wegen Mangel an Material zum Nachweis der Constitution die Knorr'sche Reaction zu Hülfe nehmen, der Fichtenspahn färbte sich in diesem Falle nicht roth, sondern violet.

Die durch Kochen der Säure mit Ammoniumacetat und Eisessig erhaltene klare Lösung hat im durchfallenden Licht eine schön weinrothe Farbe, im auffallenden fluorescirt sie prächtig und intensiv blauviolet.

Aus der mit etwas Wasser verdünnten Flüssigkeit schieden sich nach längerem Stehen braungefärbte kleine Krystalle ab, die im durchfallenden Licht dieselbe Farbe, im auffallenden die oben erwähnte blaue Fluorescenz besassen.

Nach ganz ähnlichen Beobachtungen, welche S. Kapff[1]) bei der Ueberführung des Phenacylbenzoylessigesters in α-α'-Diphenylpyrrol-β-carbonsäureester (mittels Ammonacetat und Eisessig) gemacht hat, besteht unser brauner Körper wohl aus einem entsprechenden Pyrrolderivat. Hierauf bezügliche und andere Versuche zum Zweck der, wie es scheint, mit Schwierigkeit verbundenen Rückverwandlung der neuen Säuren in Furanderivate sind in Angriff genommen.

Die Ausbeute an Diketonsäure betrug aus 10 g Furfuralaceton ca. 2.5 g, aus 10 g Furfuralacetophenon ca. 3 g reiner Säure.

[1]) Ueber das Diphenacyl und seine Derivate, Inaugural-Dissertation (Erlangen) S. 35; vergl. auch diese Berichte 21, 1485, 3053 (S. Kapff und C. Paal).

Die beiden neuen Säuren liessen sich, wie L. Knorr[1]) dies in Bezug auf die eine schon früher hervorgehoben hat, wohl auch durch *Einwirkung eines δ-Monobromlävulinsäureesters* auf die Natriumderivate des Acet- und Benzoyl-Essigesters und darauf folgende Abspaltung der einen CO_2-Gruppe darstellen, wenn ein derartiger Ester zur Verfügung stände.

---

175. N. Lepeschkin: Ueber die Linksdrehung der Rechtsweinsäure in concentrirten wässrigen Lösungen.

(Eingeg. am 11. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.)

Die zahlreichen Versuche, welche über das Drehungsvermögen der gewöhnlichen sogen. Rechtsweinsäure angestellt worden sind, haben bekanntlich gezeigt, dass die specifische Rotation dieser Substanz sich vermindert:

1. mit zunehmender Concentration der *wässrigen Lösungen*,
2. mit abnehmender Temperatur,

und dass ferner der Betrag der auftretenden Aenderungen mit kleiner werdender Wellenlänge der Lichtstrahlen zunimmt.

Wie weiter bekannt, treten bei Lösungen, welche mehr als 20 pCt. Weinsäure enthalten, Anomalien in der Rotationsdispersion auf, indem die Drehung mit abnehmender Wellenlänge der Strahlen nicht stetig wächst, sondern für eine gewisse Farbe ein Maximum zeigt, dessen Lage von der Concentration und Temperatur der Lösungen abhängt. Diese zuerst von Biot beobachtete Erscheinung wurde 1858 genauer verfolgt von Arndtsen[2]), welcher fand, dass bei constant gehaltener Temperatur (24°), das Maximum sich vom violetten Ende des Spectrums nach dem rothen verschiebt, wenn die Concentration allmählich vergrössert wird (von 20 pCt. Weinsäure auf 60 pCt.). Dieses Verhalten hat neuerdings G. V. Wendell[3]) bestätigt, und ferner ergaben andere, von diesem Beobachter angestellte Versuchsreihen, dass bei constant gehaltener Concentration (angewandt 18.66 und 41.18 pCt. Weinsäure) mit steigender Temperatur (0° bis 50°) das Maximum der Drehung vom rothen Ende des Spectrums nach dem violetten wandert.

---

[1]) Diese Berichte 19, 46.

[2]) Arndtsen, Ann. chim. phys. [3] 54, 403. — Landolt, Optisches Drehungsvermögen. II. Aufl. S. 136.

[3]) Wendell, Wiedemann's Ann. d. Phys. und Chem. 66, 1149, (1898).

Arndtsen hat die Abhängigkeit der specifischen Drehung $[\alpha]$ von der Zusammensetzung der Lösungen durch Interpolationsformeln von der Form:

$$[\alpha] = A + Bq \text{ oder } [\alpha] = a + bp$$

ausgedrückt, in welchen q den Gehalt an Wasser, p den Gehalt an Weinsäure in 100 Gew.-Th. Lösung bedeutet. Diejenigen, welche sich auf die den Fraunhofer'schen Linien b', F, e entsprechenden Strahlen beziehen, lauten:

$$[\alpha]_{b'} = 18.32 - 0.1915\,p$$
$$[\alpha]_F = 20.38 - 0.2398\,p$$
$$[\alpha]_e = 21.78 - 0.3144\,p$$

und es gelten dieselben für die Temperatur 24°, sowie bis zu dem Weinsäuregehalt p = 60. Im Falle diese Formeln auch noch für grössere Concentrationen Gültigkeit behalten sollten, folgt aus denselben, dass durch genügende Vermehrung des Weinsäuregehaltes die Rechtsdrehung jener Strahlen sich bis auf Null erniedrigen und sodann in Linksdrehung übergehen muss. Wie aus der Gleichung $a + bp = 0$ sich berechnet, ist die Inactivität bei folgenden Concentrationen zu erwarten:

Für den Strahl	b'	F	e
mit der Wellenlänge . . .	518.3	486.1	438.3 $\mu\mu$
Weinsäure in 100 Th. Lösung	95.7	85.0	69.3 pCt.

Eine directe Beobachtung des inactiven Zustandes, sowie der bei noch stärkerem Weinsäuregehalt zu erwartenden Linksdrehung hat sich bis jetzt nicht erreichen lassen. Wendell experimentirte nur mit Lösungen bis zum Gehalte von 49 pCt., und in den von Arndtsen bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten konnten nicht mehr als etwa 60 pCt. Weinsäure vorkommen. Es hat zwar Biot[1]), welcher schon das Auftreten der Linksdrehung vermuthete, eine solche wahrnehmen können, als er durch Schmelzen von Weinsäure mit wenig Wasser durchsichtige Platten herstellte und dieselben abkühlen liess. Hierbei ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Säure bereits chemische Veränderungen erlitt. Ferner haben Arndtsen[2]), Landolt[3]) und Přibram[4]) durch Lösen von Weinsäure in Alkohol, Aceton, sowie in Gemengen von Alkohol mit Aethylbromid, Benzol, Toluol u. s. w. linksdrehende Flüssigkeiten erhalten, wobei jedoch die Wirkungsweise dieser Substanzen nicht aufgeklärt ist. In Rücksicht auf diese Verhältnisse sowie auch den Umstand, dass die Annahme

[1]) Biot, Ann. chim. phys. [3] 28, 351.
[2]) Arndtsen, Ann. chim. phys. [3] 54, 415.
[3]) Landolt, diese Berichte 13, 2332.
[4]) Přibram, diese Berichte 22, 6.

einer möglichen Linksdrehung reiner wässriger Weinsäurelösungen auf einer sehr starken Ueberschreitung des Gültigkeitsbereiches der Interpolationsformeln beruht, schien es wünschenswerth, die Frage durch neue Versuche zu prüfen.

Weinsäurelösungen von der erforderlichen hohen Concentration habe ich durch Uebersättigung darzustellen versucht. Eine mit seitlicher Eingussöffnung versehene Polarisationsröhre, welche mit Wassermantel umgeben war, wurde, indem man durch den letzteren heisses Wasser durchfliessen liess, auf 65 bis 68° erwärmt, und sodann mit einer vorher bei der nämlichen Temperatur gesättigten Lösung von Weinsäure gefüllt. Nachdem die Oberfläche der Flüssigkeit in der Eingussöffnung mit einer Schicht Petroleum bedeckt und ein Thermometer eingesetzt worden war, liess man sehr langsam erkalten, und es gelang hierbei, die Temperatur bis 20° zu erniedrigen, ohne dass Krystallisation erfolgte. Zur Bestimmung der Drehungswinkel diente der Landolt'sche Polarisationsapparat [1]) und die Landolt'schen Strahlenfilter [2]) für rothes, grünes, hellblaues und dunkelblaues Licht; gelbes Licht wurde mittels der Natriumflamme erzeugt. Die Ablenkungswinkel sind die Mittel aus je 10 Beobachtungen. Der Procentgehalt an Weinsäure ergab sich durch Eindampfen einer abgewogenen Menge der heiss gesättigten Lösung zu 66.48 pCt.; das specifische Gewicht der Flüssigkeit wurde aus einigen oberhalb 20° gemachten Bestimmungen zu 1.3796 berechnet. Die Länge der Polarisationsröhre betrug 2.000 dm.

Die Beobachtungen ergaben folgende Zahlen [3]):

Farbe des Lichtes	Optischer Schwerpunkt. (Wellenlänge)	Beobachteter Drehungswinkel α bei 20°	Specifische Drehung $[\alpha]$ 20°
roth	665.9 $\mu\mu$	+ 7.14°	+ 3.89°
gelb (Na) . . .	591.9 » = D	+ 7.47	+ 4.07
grün	533.0 »	+ 6.39	+ 3.48
hellblau . . .	488.5 »	+ 3.76	+ 2.05
dunkelblau . .	448.2 »	— 2.23	— 1.22

Wie ersichtlich, wurde für dunkelblaues Licht Linksdrehung von über 2° beobachtet, wonach erwiesen ist, dass bei reinen wässrigen Weinsäurelösungen in der That von einer gewissen Concentration an Uebergang der Rotationsrichtung von rechts in links auftritt. Bei welcher Lichtart der Wechsel vor sich geht, hängt nach dem früher

[1]) Siehe Landolt, Optisches Drehungsvermögen. II. Aufl. S. 320.

[2]) Ebendaselbst S. 387.

[3]) Die Zahlen lassen sich mit den aus den Arndtsen'schen Formeln für den Weinsäuregehalt 66.48 berechneten nicht vergleichen, weil die letzteren sich auf andere Strahlen und eine andere Temperatur (24°) beziehen.

Gesagten ausser von der Concentration noch von der Temperatur ab, und hätte man die letztere niedriger als 20° halten können, so würde ohne Zweifel schon für hellblaue Strahlen die Linksdrehung eingetreten sein.

Die obigen Beobachtungen lassen ferner die Anomalie in der Dispersion erkennen, indem die Drehung den höchsten Werth in der Gegend der gelben Strahlen annimmt.

Bestimmt man die Drehung concentrirter, in der Wärme hergestellter Weinsäurelösungen bei höheren Temperaturen, so gelingt es nicht, den Wechsel in der Rotationsrichtung zu beobachten, weil die Verschiebung der Drehung in der Richtung von rechts nach links, welche die Zunahme des Weinsäuregehaltes bewirkt, aufgehoben wird durch den viel stärkeren entgegengesetzten Einfluss, den die Erhöhung der Temperatur ausübt. So wurden bei den folgenden Versuchen noch sehr starke Rechtsdrehungen erhalten.

Temperatur		40°		50°		60°	
Weinsäuregehalt pCt.		63.17		62.26		62.26	
Dichte d_4^c		1.3394		1.3223		1.3161	
Farbe . .	Wellenlänge	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
roth . . .	665.9 $\mu\mu$	+ 11.31°	+ 6.68°	+ 12.84	+ 7.79°	+14.09°	+ 8.60°
gelb (D) .	591.9 »	13.26	7.83	15.14	9.19	16.63	10.14
grün . .	533.0 »	13.97	8.25*	16.69	10.13	18.73	11.43
hellblau .	488.5 »	13.48	7.97	16.97	10.37*	19.66	11.99*
dunkelblau	448.2 »	10.39	6.14	15.13	9.19	18.78	11.46

Länge der Röhre 2.000 dm.

Man sieht hier wiederum das Auftreten der anomalen Rotationsdispersion, sowie die Erscheinung, dass mit zunehmender Temperatur das Drehungsmaximum (mit * bez.) sich von den grünen Strahlen auf die blauen verschiebt. Wie Wendell fand, ist die anomale Dispersion bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr zu beobachten, im Falle der Weinsäuregehalt der Lösungen mehr als 40 pCt. beträgt, weil das Maximum der Drehung dann in die intrarothen Strahlen fällt. Wie die obigen Versuche zeigen, tritt die Erscheinung aber noch bei weit höheren Concentrationen auf, wenn zugleich Erwärmung angewandt wird.

Was die Erklärung des Wechsels der Rotationsrichtung bei der Weinsäure betrifft, so kann diese nach Landolt[1]) darin gesucht werden, dass in den concentrirten Lösungen Molekularaggregate von linksdrehendem Bau vorkommen, welche beim Verdünnen sowie Erwärmen der Lösung immer mehr in Einzelmoleküle, welche Rechts-

[1]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen. II. Aufl. §. 63, S. 205.

drehung besitzen, dissociiren. Auch Wendell[1]) hat sich dieser Auffassung zugewandt.

Schliesslich ist noch darauf hinzuweisen, dass während bei der Weinsäure dem Obigen zufolge die Umkehrung der Drehungsrichtung sich nur schwer erreichen lässt, dies bei der schwächer activen Aepfelsäure bekanntlich sehr leicht gelingt. Hier spielt sich der Uebergang der Rechtsdrehung concentrirter Lösungen in die Linksdrehung verdünnter für die verschiedenen Lichtstrahlen innerhalb einer Abnahme des Gehaltes an Aepfelsäure von 35 auf 25 pCt. ab, wenn die Temperatur 20° beträgt[2]).

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

176. Franz Fleischer: Digitoflavon, ein neuer Körper aus der Digitalis purpurea. (Mitgetheilt von E. Fromm.)

[Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 21. April.)

Nach Kiliani[3]) kann Digitoxin aus den Digitalisblättern dadurch gewonnen werden, dass man die entsprechend vorbereiteten Extracte der Blätter mit Aether ausschüttelt. Bei wiederholter Benutzung dieser Gewinnungsmethode hat Kiliani gefunden, dass das so bereitete Glukosid regelmässig von einer krystallisirenden Substanz begleitet ist. Dieser Substanz wurde aus Gründen, die sich im Verlauf der vorliegenden Arbeit ergeben, der Name Digitoflavon gegeben. Man gewinnt Digitoflavon auf die folgende Art.

Die zerkleinerten Blätter werden mit der dreifachen Gewichtsmenge 50-procentigen Alkohols 24 Stunden lang stehen gelassen; dann wird das Extract durch Auspressen gewonnen und zur Entfernung der Hauptmenge des Alkohols auf ein kleines Volumen verdampft. Die concentrirte Lösung schüttelt man viermal mit Aether aus; dieser färbt sich ganz dunkel; behufs Reinigung schüttelt man ihn mit ein Drittel Volumen 1-procentiger Sodalösung, die dabei unter kaum merkbarer Kohlensäureentwickelung sehr viel schmierige Substanz und ausserdem auch etwas Digitoflavon aufnimmt. Die Hauptmenge des letzteren bleibt jedoch im Aether gelöst. Wird nun dieser sowie der in der ätherischen Lösung noch vorhandene Alkohol abdestillirt, so verbleibt ein dicker Krystallbrei, den man kurze Zeit mit wenig frischem Aether stehen lässt, um die noch anhaftenden, grünen, amorphen Stoffe zu

[1]) a. a. O.

[2]) Siehe Landolt, Opisches Drehungsvermögen, II. Aufl. S. 138.

[3]) Arch. Pharm. 238, 313.

lösen. Dann wird abgesaugt, mit wenig Aether nachgewaschen und die lufttrocken gewordene Krystallmasse mit Chloroform extrahirt, in welchem Digitoxin leicht, Digitoflavon dagegen nur spurenweise löslich ist.

Da nur geringe Mengen von Digitoflavon aus den Blättern zu erhalten sind, so wäre die vorliegende Untersuchung der neuen Verbindung wohl kaum möglich geworden, wenn nicht die Firma C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof die grosse Güte gehabt hätte, das Material zur Verfügung zu stellen, welches sich als Nebenproduct bei der Verarbeitung grösserer Mengen von Digitalisblättern auf Digitoxin ergeben hat. Aber auch mit dieser wirksamen Unterstützung war nicht hinreichend Material zu erlangen, um die Untersuchung in allen Punkten zum erwünschten Ende zu führen; man musste sich vielmehr damit begnügen, mit einiger Sicherheit festgestellt zu haben, in welche Klasse von Verbindungen das Digitoflavon gehört.

Das Rohproduct wurde zur Entfernung anhaftenden Digitoxins und anderer Verunreinigungen anhaltend mit Chloroform extrahirt. Krystallisirt man den Rückstand aus 96-procentigem Alkohol, so erhält man ein amorphes Product, benutzt man aber 70-procentigen Alkohol als Lösungsmittel, so resultiren Krystalle, welche Krystallwasser enthalten. Das reine Digitoflavon ist im Aether wenig, in siedendem Eisessig oder Aceton mässig, in siedendem Wasser äusserst wenig löslich. Die gelbe Farbe des Productes ist dem Digitoflavon eigen; alle Versuche dasselbe zu entfärben, waren ohne Erfolg. Bei langsamem Erhitzen verkohlt das Digitoflavon gegen 300°, bei raschem Erhitzen gelingt es, das Product bei ca. 320° zum Schmelzen zu bringen. Das Krystallwasser verliert das Digitoflavon zum Theil schon bei 100—110°, vollständig jedoch erst gegen 150°. Die Folge dieses spät erkannten Umstandes war, dass die Analysen dieser ohnehin schwer verbrennlichen Substanz längere Zeit hindurch übereinstimmende und zufriedenstellende Resultate nicht liefern wollten. Da Digitoflavon ferner nicht flüchtig und in allen Mitteln schwer löslich ist, so war die Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung nicht möglich, und es wäre wohl nicht gelungen, über die Bruttoformel der neuen Verbindung ins Klare zu kommen, wenn nicht die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen der Digitoflavonderivate zweifellose Schlüsse auf die Formel des Ausgangsmaterials erlaubt hätten. Unter Verwendung aller dieser, weiter unten näher erörterten Daten ergiebt sich für das Digitoflavon die Summenformel $C_{15}H_{10}O_6$, auf welche eine beträchtliche Anzahl von Analysen des Ausgangsmaterials stimmen.

$C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$. Ber. C 59.21, H 3.95.
Gef. » 59.27, 59.41, 59.36, 59.12 » 4.28, 3.97, 3.83.

$C_{15}H_{10}O_6$. Ber. C 62.94, H 3.50.
Gef. » 63.10, 62.83, 62.47 » 3.95, 4.06, 3.85.

Das Digitoflavon ist kein Glukosid wie die anderen aus der Digitalis isolirten Producte. Dies zeigte sich alsbald durch eigens daraufhin angestellte Spaltungsversuche, welche stets negativ verliefen, es kann aber auch aus dem ausserordentlich niederen Gehalt an Wasserstoff, wie er sich aus den oben erwähnten Analysen ergiebt, geschlossen werden.

Positive Anhaltpunkte über die Natur des Digitoflavons können aus seinem Verhalten gegen Alkalien gewonnen werden. In Laugen, kohlensauren Alkalien und Ammoniak ist Digitoflavon mit mehr oder weniger intensiver Färbung löslich, in Ammoniumcarbonat unlöslich. Aus der Ammoniaklösung wird das unveränderte Product schon durch Kohlensäure, aus den übrigen Alkalien durch verdünnte Mineralsäuren wieder abgeschieden. Im Ganzen verhält sich das Digitoflavon demnach etwa wie ein mehrwerthiges Phenol.

Als solches, und zwar als dreiwerthiges Phenol, kann die Substanz denn auch durch Acidylirungen scharf charakterisirt werden; denn dasselbe liefert sowohl ein Tribenzoat, als auch ein Triacetat, als auch endlich ein Tribenzolsulfonat.

Digitoflavontribenzoat.

Man schüttelt Digitoflavon mit Benzoylchlorid und Natronlauge, oder besser mit viel Sodalösung, filtrirt die wenig gefärbte Ausscheidung des Benzoates ab, wäscht mit Wasser und trocknet das gewonnene Rohproduct. Die trockene Substanz wird in Chloroform gelöst, in dieser Lösung mit Blutkohle entfärbt und dann aus derselben durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol niedergeschlagen. So erhält man kleine, farblose Nädelchen vom Schmp. 219°, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr wenig löslich sind. Dass in diesem Falle ein Tribenzoat vorliegt, ergiebt sich zweifellos aus der Analyse und aus den in Naphtalin ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen:

$C_{15}H_7O_6(C_7H_5O)_3$. Ber. C 72.00, H 4.00.
Gef. » 72.19, 72.04, 71.85, 71.77, » 4.37, 4.00, 4.33.
Molekulargew. Ber. 600. Gef. 590, 572, 600.

Ein Tetrabenzoat hätte 73.5 pCt. C, 3.7 pCt. H enthalten müssen und einem Molekulargewicht von 702 entsprochen. Um festzustellen, ob nicht auf anderem Wege mehr als drei Benzoylgruppen in das Molekül des Digitoflavons eingeführt werden könnten, wurde das Ausgangsmaterial mit Benzoësäureanhydrid erhitzt. Indessen auch bei diesem Verfahren treten nur drei Benzoylreste in Reaction, es entsteht ein mit dem oben beschriebenen durchaus identisches Product.

Digitoflavontriacetat.

Man kocht Digitoflavon mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat 10 Minuten lang, zersetzt das überschüssige An-

hydrid mit Wasser und erhält so quantitativ das gewünschte Acetat. Aus Alkohol, unter Verwendung von Blutkohle umkrystallisirt, bildet das Digitoflavontriacetat weisse Nadeln vom Schmp. 221—222°, welche in Alkohol und Eisessig, Aether und Chloroform löslich sind.

$C_{15}H_7O_6(C_2H_3O)_3$. Ber. C 61.16, H 3.88.
Gef. » 61.10, 61.18, » 4.15, 4.06.

Digitoflavontribenzolsulfonat.

Dieses Product wird wie das Tribenzoat mittels Benzolsulfochlorid hergestellt; es krystallisirt aus Chloroform-Aether in feinen, weissen Nädelchen vom Schmp. 189°.

$C_{15}H_7O_6(C_6H_5SO_2)_3$. Ber. S 13.6. Gef. 13.8.

Ein Tetrasulfonat würde 15 pCt. Schwefel enthalten. — Aus der eben beschriebenen Darstellung der Triacidylverbindungen, aus ihren Analysen und den Molekulargewichtsbestimmungen ergeben sich nun mit Sicherheit einmal die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ für das Ausgangsmaterial und ferner die Anwesenheit von drei Hydroxylgruppen im Molekül des Digitoflavons. Es sind nun eine ganze Reihe von Verbindungen bekannt, welche der allgemeinen Formel $(C_{15}H_{10}O)x$ entsprechen. Dies sind die sogenannten Flavone oder Phenyl-Pheno-γ-Pyrone. Hierher rechnen das Chrysin, das Luteolin, das Fisetin, das Quercetin, das Morin und das Myricetin. Alle diese Verbindungen sind gelbe Pflanzenfarbstoffe, alle diese Verbindungen sind mehrwerthige Phenole, alle krystallisiren in feinen Nädelchen und sind in Wasser kaum löslich, alle zeigen ungefähr gleich hohe Schmelz- und Zersetzungs-Punkte.

Da nun auch das Digitoflavon Eigenschaften zeigt, welche mit denen der Flavone übereinstimmen, so lag es nahe, zu vermuthen, dass der Digitalisfarbstoff gleichfalls in die Gruppe der Flavone gehöre, und die weitere Verarbeitung des Materials müsste darauf gerichtet sein, die Zugehörigkeit zu dieser Gruppe möglichst sicher zu stellen oder auszuschliessen. Alle daraufhin angestellten Versuche haben nun stets positive Resultate ergeben, sodass wohl das Hauptergebniss dieser Arbeit der Nachweis sein dürfte, dass Digitoflavon in der That in die Gruppe der Flavone gehört. Mit Rücksicht auf diese Auffassung ist auch die Wahl des Namens der neuen Verbindung erfolgt.

Zunächst wurde durch einen nach dem Verfahren von Zeisel geleiteten Versuch festgestellt, dass das Digitoflavon keine Methoxylgruppen enthält.

Alle Flavone werden durch Alkalien zum Theil schon in der Kälte, sicher aber beim Schmelzen in mehrwerthige Phenole und ev. Säuren gespalten. So liefert bei der Alkalispaltung das Chrysin [1]),

[1]) Piccard, diese Berichte 6, 1884.

Phloroglucin und Benzoësäure neben Essigsäure und Acetophenon, das Fisetin [1]), Resorcin und Protocatechusäure, das Luteolin [2]), Phloroglucin und Protocatechusäure, das Quercetin [3]) gleichfalls Phloroglucin und Protocatechusäure, das Morin [4]), Phloroglucin und β-Resorcylsäure, das Myricetin [5]) endlich Gallussäure und Phloroglucin.

Digitoflavon verhält sich nun ganz analog gegen Aetzalkalien. Schon beim Durchleiten von Luft durch seine Lösung in Alkalien wird das Digitoflavon zersetzt, besser durch halbstündiges Erhitzen mit der 10-fachen Menge Aetzkali und wenig Wasser auf 170°. Wird die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether erschöpft, so gewinnt man ein in den Aether übergehendes Gemenge eines Phenols und einer Säure. Durch Auflösen in Soda und Erschöpfen dieser Lösung mit Aether kann das Phenol gewonnen und als Phloroglucin, durch den Schmelzpunkt 218°, Geschmack, Form und Analyse charakterisirt werden.

$C_6H_3(OH)_3$. Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. » 57.29, » 5.18.

Die mit Aether erschöpfte Sodalösung enthält nun noch eine Säure, welche nach der Eisenchlorid- und Ammoniak-Reaction wohl für Protocatechusäure gehalten werden könnte, aber mit Sicherheit wegen Materialmangel nicht identificirt worden ist.

Wie Perkin [6]) gezeigt hat, bilden die Körper der Quercetinreihe mit Mineralsäuren krystallisirte Additionsproducte, welche durch Wasser wieder zerlegt werden. Digitoflavon verhält sich durchaus ebenso; löst man dasselbe in wenig siedendem Eisessig und setzt eine concentrirte Mineralsäure zu, so scheiden sich beim Erkalten orangerothe Nädelchen ab, welche abfiltrirt und mit Eisessig gewaschen werden können. Sobald man die so gewonnenen Krystalle mit Wasser zusammenbringt, wechseln dieselben sofort ihre Farbe und in der wässrigen Lösung lässt sich die verwendete Mineralsäure sofort nachweisen. Diese Additionsproducte hat Perkin benutzt, um mit ihrer Hülfe die Molekulargrösse der Körper der Quercetinreihe zu bestimmen. Im vorliegenden Falle konnte füglich davon abgesehen werden, da durch die mit dem Tribenzoat vorgenommene Molekulargewichts-Bestimmung

---

[1]) Schmid, diese Berichte 19, 1734.

[2]) Perkin, Journ. Chem. Soc. Transact. 69, I, 206 und 799: Herzig, Wien. Ac. Berichte 105, II, 420.

[3]) Herzig, Mon. Chem. 5, 77; 6, 869 und 884; 9, 537; 12, 172; 15, 683: diese Berichte 17, 1680.

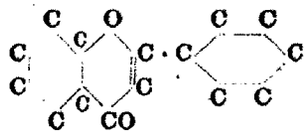
[4]) Mon. Chem. 5, 165; Wien. Ac. Berichte 89, II, 329 und 650; Journ. Chem. Soc. Transact. 69, 792.

[5]) Journ. Chem. Soc. Transact. 69, 1287.

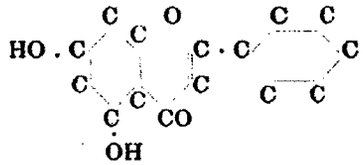
[6]) Journ. Chem. Soc. Transact. 67, 645 und 69, 1439.

diese Frage bereits in befriedigender und bequemer Weise gelöst worden ist.

Durch die eben angeführten Reactionen ist nach Möglichkeit erwiesen, dass der Digitoflavon zur Quercetinreihe, d. h. zu den Flavonen, zu rechnen ist. Die Spaltungen der Flavone, insbesondere des Chrysins [1]) haben zu der Annahme geführt, dass diesen Körpern der Kern:



zu Grunde liegt, eine Annahme die bisher von keiner Seite Widerspruch gefunden hat. Versuche, Flavone synthetisch darzustellen, sind zuerst von P. Friedländer und dann von v. Kostanecki unternommen worden. Die bis in die neueste Zeit fortgesetzten Versuche des letztgenannten Forschers [2]) scheinen auch synthetisch jene Annahme zu bestätigen. Es möge daher wohl erlaubt sein, auch für das Digitoflavon den oben gegebenen Flavon-Kern zu Grunde zu legen und an demselben die Unterbringung der einzelnen Sauerstoffatome zu versuchen. Die Bildung von Phloroglucin bezw. Protocatechusäure weist wohl darauf hin, dass zwei Hydroxylgruppen im Sinne der folgenden Formel



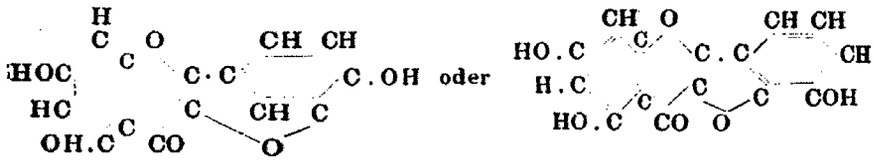
untergebracht sein müssen. Da sich ausser diesen Hydroxylgruppen noch zwei Sauerstoffatome im Flavon-Kern befinden, so sind 4 von den 6 Sauerstoffatomen des Digitoflavons festgelegt, und es erübrigt nur die Stellung von weiteren zwei Sauerstoffatomen zu ermitteln. Beide Sauerstoffatome können nicht wohl mehr mit dem Kern, welcher bereits zwei Hydroxyle trägt, verkettet sein, eines der Sauerstoffatome muss noch in Gestalt einer Hydroxylgruppe, das andere in irgend einer anderen Bindung vorhanden sein.

Zahlreiche Versuche, durch Oxydationen oder Reductionen einen Abbau und damit vielleicht die Lösung der eben erwähnten Frage zu erreichen sind, ohne Erfolg geblieben, da wohl charakterisirbare Producte bei diesen Experimenten nicht erhalten worden sind. Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid blieben ohne Wirkung auf

[1]) v. Kostanecki, diese Berichte 26, 2901.
[2]) Vergl. z. B. diese Berichte 32, 309—332.

das Digitoflavon, woraus man schliessen darf, dass das sechste Sauerstoffatom nicht als Carbonylsauerstoff gebunden ist; erfahrungsgemäss reagirt die Carbonylgruppe des Flavon-Kernes nicht mit den Ketonreagentien. Nur eine Reaction des Digitoflavons, welche noch im Folgenden beschrieben werden soll, ist vielleicht im Stande, etwas Licht über die Stellung und Function der letzten zwei Sauerstoffatome zu verbreiten, wenn auch nicht verkannt werden soll, dass bei der hohen Temperatur, welche die Reaction erfordert, Atomverschiebungen nicht ganz ausgeschlossen sein dürften.

Erhitzt man nämlich Digitoflavon mit concentrirter Salzsäure im Rohre eine halbe Stunde auf 350°, so lässt sich aus dem Product der Reaction neben anderen, nicht krystallisirenden Substanzen eine krystallisirte Verbindung in geringen Mengen isoliren, welche nach Löslichkeit, Schmelzpunkt und nach ihren Reactionen mit Eisenchlorid und Ammoniak und mit Eisenchlorid und Natriumacetat als Brenzcatechin anzusehen ist. Eine Bestätigung dieses Befundes durch eine Analyse wäre ohne Frage erwünscht, ist indessen infolge von Materialmangel zur Zeit nicht ausführbar. Betrachten wir indessen Brenzcatechin als das Spaltungsproduct, welches die zweite Hälfte des Digitoflavons repräsentirt, während Phloroglucin der ersten Hälfte entsprechen soll, so würden sich für das Digitoflavon unter Zugrundelegung des Flavon-Kernes die folgenden zwei Formelmöglichkeiten ergeben:



Sobald neues Material zur Verfügung stehen wird, soll die Untersuchung des Digitoflavons im hiesigen Laboratorium wieder aufgenommen werden.

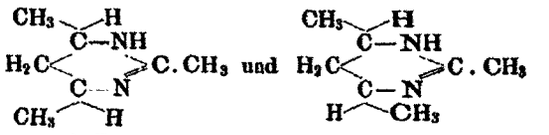
177. C. Harries und Tamemasa Haga: Beiträge zur Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen von Hrn. C. Harries in der Sitzung vom 12. December 1898; eingegangen am 19. April.)

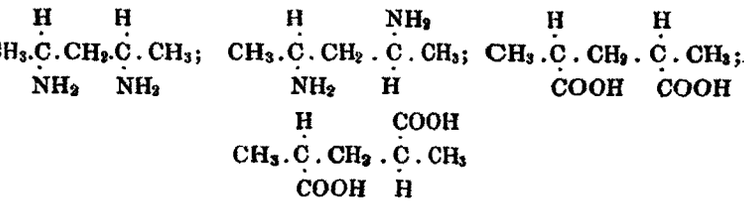
In einer vorläufigen Notiz[1]) zu Anfang des vergangenen Jahres haben wir mitgetheilt, dass es uns gelungen sei, aus Acetylacetondioxim durch verschieden geleitete Reductionsbedingungen die beiden inactiven Diaminopentane darzustellen. Dieselben entsprechen der racemischen Weinsäure und der Mesoweinsäure. Wir haben nun untersucht, ob diese Basen bei ihrer Ueberführung in cyclische Derivate, wie z. B. Anhydrobasen, sich von einander abweichend verhalten. Es hätte nämlich die eine Form leicht eine Anhydrobase, die andere kein solches Product geben oder doch hierbei durch Umlagerung in dasjenige der ersteren Form übergehen können. Der Versuch hat nun gezeigt, dass beide Diamine deutlich von einander unterschiedene Anhydrobasen derselben Molekulargrösse liefern.

Nach der Formel der Anhydrobase kann natürlich bei derselben cis-trans-Isomerie auftreten, indem sich das eine Mal die Methylgruppen beide auf derselben Seite, das andere Mal je auf der einen und der anderen Seite der Ringebene befinden:



cis-Form und trans-Form.

Hierin unterscheiden sich die beiden Diaminopentane wesentlich von den beiden entsprechenden Pentandicarbonsäuren, den $\alpha\alpha_1$-Dimethylglutarsäuren:



von denen nach den eingehenden Untersuchungen von Auwers und Thorpe[2]) die maleïnoïde Form leicht, die fumaroïde schwer ein und dasselbe innere Anhydrid geben.

---

[1]) Diese Berichte 31, 550. [2]) Ann. d. Chem. 285, 322.

Zur Darstellung der Anhydrobasen aus den Diaminen bewährte sich das v. Hofmann'sche[1]) Verfahren — Erhitzen der Diacetylverbindungen im Salzsäurestrom — gar nicht, ausgezeichnet dagegen die von Ladenburg[2]) zur Darstellung des Lysidins (Aethenyläthylendiamins) empfohlene Methode (Destillation der salzsauren Salze mit Natriumacetat). Die bei der Reduction des Acetylacetondioxims mit Natrium und Alkohol gewonnene Base kann durch längeres Kochen mit Natriumalkoholat in dasjenige Diaminopentan umgelagert werden, welches man als Hauptproduct bei der Reduction des Acetylacetondioxims in saurer Lösung erhält.

Dieses Verhalten gleicht genau demjenigen der beiden Aminopiperidine aus Vinyldiacetonaminoxim[3]). Hier konnte zwar eine solche Umlagerung direct nicht bewirkt werden; es ergab sich indessen bei der Zersetzung dieser beiden Basen mit salpetriger Säure, dass das Aminopiperidin, aus Vinyldiacetonaminoxim mit Natrium und Amylalkohol gewonnen, dem labilen Vinyldiacetonalkamin, das andere, bei der sauren Reduction entstandene, dem stabilen Vinyldiacetonalkamin entsprach. Es wurde damals daraus gefolgert, dass das erstere Aminopiperidin der labilen, letzteres der stabilen Reihe angehöre. Merkwürdigerweise sind die von Willstätter und Müller[4]) bei den Tropylaminen gesammelten Erfahrungen grade entgegengesetzt.

Experimenteller Theil. I.

Zur Darstellung des Acetylacetondioxims müssen ganz bestimmte Bedingungen eingehalten werden, da Acetylaceton sonst nur mit einem Molekül Hydroxylamin unter Bildung von Dimethylisoxazol[5])

$$CH_3 . \underset{\underset{N}{\|}}{C} - CH = \underset{\underset{O}{|}}{C} . CH_3$$

reagirt. Man muss das Acetylaceton immer zu einem Ueberschuss von Hydroxylamin fliessen lassen, nicht umgekehrt. 207 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol.) werden in 400 g Wasser gelöst mit 208.5 g Kaliumcarbonat neutralisirt und hierzu unter Umschütteln 100 g Acetylaceton gegeben. Nach einigem Stehen scheidet sich das Acetylacetondioxim in langen weissen Prismen ab. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen der Rest gewonnen werden. Man trennt vom Kaliumchlorid durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser. Ausbeute ca. 90 g. Schmelzpunkt und Eigenschaften sind die von Combes[6]) angegebenen.

---

[1]) Diese Berichte 21, 1888, 2332. [2]) Diese Berichte 27, 1894.
[3]) Ann. d. Chem. 294, 336.
[4]) Diese Berichte 30, 2679 und 31, 1202.
[5]) Zedel, diese Berichte 21, 2178. [6]) Ann. d. Chim. (6) 12, 215.

1. Reduction des Acetylacetondioxims mit Natrium und Alkohol. Labiles Diaminopentan (α-Base).

$$CH_3 . \underset{NH_2}{CH} . CH_2 . \underset{NH_2}{CH} . CH_3$$

30 g Dioxim werden in 4000 ccm Alkohol gelöst und dazu 420 g Natrium in kleinen Stücken gegeben. Unter diesen Bedingungen ist zwar noch nicht alles Dioxim vollständig reducirt, man muss sich aber hüten, zu viel Natrium zu gebrauchen und das Diamin zu lange mit dem Natriumäthylat zu kochen, weil sonst mehr und mehr von dem labilen in das stabile Diamin umgelagert wird.

Das Diamin wird mit Wasserdampf übergetrieben und die wässrigen Destillate mit Salzsäure eingedampft. Man erhält so ca. 30 g rohes Hydrochlorat oder 70 pCt. der Theorie. Aus diesem Salz wurde die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt und über Baryumoxyd im Vacuum destillirt. Wir erhielten 16 g Oel oder 68 pCt. der Theorie. Weiterhin wurde das rohe wasserfreie α-Diaminopentan zur Reinigung in sein Diacetylderivat übergeführt. Zu dem Zwecke wurde es mit der vierfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid behandelt, eingedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und mit Aether gefällt. Der umkrystallisirte Diacetylkörper wird zur Gewinnung der freien Base mit der doppelten Gewichtsmenge rauchender Salzsäure drei Stunden auf 150—160° im Einschlussrohr erhitzt. Aus der Reactionsmasse wird die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt, abgehoben und über Baryumoxyd im Vacuum gesotten. Das farblose Liquidum siedet bei 46—47° unter 20 mm Druck, besitzt schwach ammoniakalischen Geruch, raucht an der Luft und ist in jedem Verhältniss mischbar mit Wasser. Bei 760 mm Druck siedet die Base unter geringer Zersetzung von 120—140°, an der Luft zieht sie begierig Kohlensäure an und erstarrt dabei zu einem krystallinischen Carbamat.

α-Diaminopentandichlorhydrat. Wird erhalten durch Eindampfen der Base mit Chlorwasserstoffsäure als weisses Salz und gereinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether. Dasselbe reagirt auf Lakmus neutral und ist nicht zerfliesslich. 1 g löst sich in 18.3 ccm siedendem 95-procentigem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in Prismen wieder aus. Der Körper hat keinen Schmelzpunkt. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0.1318 g Sbst.: 0.2154 g AgCl.
0.1881 g Sbst.: 0.2364 g CO_2 und 0.1542 g H_2O.
0.1347 g Sbst.: 19 ccm N (19.5°, 747 mm).

$C_5H_{16}N_2Cl_2$. Ber. C 34.29, H 9.14, Cl 40.57, N 16.00.
Gef. » 34.38, » 9.11, » 40.42, » 15.89.

α-Diaminopentandinitrat wird durch Eindampfen der Base mit verdünnter Salpetersäure im Vacuum in weissen Prismen erhalten,

die bei 165° schmelzen. Dieselben lösen sich in Wasser, aber nicht in Alkohol.

α-Diaminopentanchloroplatinat krystallisirt in grossen goldgelben Säulen, die in Wasser leicht löslich sind.

α-Diacetyldiaminopentan,

$CH_3.CH.NH(COCH_3).CH_2.CH.NH(COCH_3).CH_3$.

Die Bereitungsweise dieser Substanz ist bereits zu Anfang beschrieben worden. Sie wird gereinigt durch Lösen in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit Aether oder Umkrystallisiren aus Wasser. Der Körper krystallisirt in dicken, etwas zerfliesslichen Prismen. Aus der wässrigen Lösung wird er durch starkes Alkali als Oel abgeschieden. Im wasserfreien Zustande schmilzt er bei 167—168°, im wasserhaltigen sintert er bei 115° und schmilzt bei 163°. 10 g lösen sich in 4 g siedendem Wasser. Der aus Wasser umkrystallisirte Körper enthält 1 Molekül Krystallwasser wie folgende Bestimmung zeigte:

0.1743 g im Vacuum getrocknet, darauf bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, gaben 0.1607 g Wasser.

$C_9H_{18}N_2O_2 + H_2O$. Ber. H_2O 8.82. Gef. H_2O 7.80.

Analyse des wasserfreien Körpers:

0.1607 g Sbst.: 0.3401 g CO_2, 0.1425 g H_2O.

0.2155 g Sbst.: 28.6 ccm N (758 mm, 25°).

$C_9H_{18}N_2O_2$. Ber. C 58.07, H 9.68, N 15.05.
Gef. » 57.72, » 9.85, » 14.85.

α-Dibenzoyldiaminopentan,

$CH_3.CH(NH.COC_6H_5).CH_2.CH(NH.COC_6H_5).CH_3$.

Der Körper wird nach der Baumann-Schotten'schen Methode gewonnen und krystallisirt aus verdünntem Alkohol (2 Vol. Alkohol, 1 Vol. Wasser) in kleinen länglichen Blättchen. Er ist sehr leicht in Alkohol, nicht in Aether und Wasser löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 190—191°. Analyse der bei 110° getrockneten Substanz.

0.1685 g Sbst.: 0.4519 g CO_2, 0.1106 g H_2O.

0.2094 g Sbst.: 17.2 ccm N (758 mm, 24°).

$C_{19}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 73.55, H 7.10, N 9.03.
Gef. » 73.14, » 7.29, » 9.18.

α-Aethenylbase, (*cis*-(?)-Trimethyltetrahydropyrimidin),

$$\begin{array}{l} CH_3.CH-NH \\ H_2C< \qquad >C.CH_3 = C_7H_{17}N_2. \\ CH_3.CH-N \end{array}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wird 1 Mol.-Gew. (28.5 g) des Chlorhydrats mit 2 Mol.-Gew. (27.5 g) geschmolzenem Natriumacetat vermengt. Darauf erhitzt man die Mischung zuerst im Oelbad und zum Schluss, wenn die Base zu destilliren anfängt, über freier Flamme

im Vacuum unter 20 mm Druck. Das Destillat wird mit concentrirter Natronlauge behandelt und mit Aether mehrfach durchgeschüttelt. Die Anhydrobase geht in den Aether und hinterbleibt nach dem Verdunsten desselben als syrupöse Masse. Zur weiteren Reinigung wird sie unter 20 mm Druck im Vacuum destillirt. Die über 100° siedende Fraction wird gesondert aufgefangen, ca. 12.9 g oder 62.8 pCt. der Theorie. Zur Reinigung der Anhydrobase hat sich das salpetersaure Salz am besten bewährt. Um dasselbe zu bereiten, wird das Rohproduct mit verdünnter Salpetersäure sehr sorgfältig neutralisirt und eingedampft. Aus Alkohol krystallisirt das Nitrat in kleinen Prismen, welche in Aether unlöslich sind und constant bei 194° schmelzen.

Analyse des bei 110° getrockneten Körpers:

0.1811 g Sbst.: 0.2132 g CO_2, 0.0975 g H_2O.
0.0942 g Sbst. 19.1 ccm (28°, 761 mm).

$C_7H_{15}N_3O_3$. Ber. C 44.44, H 7.94, N 22.22.
Gef. » 44.35, » 8.26, » 22.19.

Die Aethenylbase wird aus dem Nitrat durch Uebersättigen mit concentrirtem Alkali in Freiheit gesetzt, durch mehrfach wiederholtes Ausziehen mit Aether isolirt und darauf im Vacuum destillirt. Der genaue Siedepunkt konnte wegen Mangel an Material nicht bestimmt werden, sie siedet etwas über 100° bei 20 mm. Das syrupöse Destillat erstarrt im Vacuumexsiccator in schönen dünnen Platten, welche sehr hygroskopisch sind und begierig Kohlensäure aus der Luft absorbiren. Die Krystalle schmelzen bei ca. 73°, nachdem sie bei 61° zu sintern anfangen. Die Reaction ist stark alkalisch. Das vorher beschriebene Nitrat krystallisirt von den Salzen am besten, aber auch Sulfat und Chlorhydrat liefern gute Krystalle.

Die Substanz wurde zur Analyse über Baryumoxyd und concentrirter Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

0.246 g Sbst.: 0.5981 g CO_2, 0.2544 g H_2O.
0.1368 g Sbst.: 26.7 ccm N (761 mm, 25°).
0.1182 g Sbst.: 22.4 ccm N (764 mm, 18°).

$C_7H_{14}N_2$. Ber. C 66.67, H 11.11, N 22.22.
Gef. » 66.30, » 11.49, » 21.81, 22.00.

Umlagerung des (alkalilabilen) α-Diaminopentan in das (alkalistabile) β-Diaminopentan.

Kocht man die Lösung von 10 g α-Diaminopentan mit 60 g Natrium und 500 g Alkohol ca. 20 Stunden am Rückflusskühler, so wird es umgelagert in das Diamin, welches man als Hauptproduct bei der Reduction des Acetylacetondioxims mit Natriumamalgam und Essigsäure erhält. Die Isolirung ergiebt sich aus dem Folgenden.

II. Reduction des Acetylacetondioxims mit Natriumamalgam und Essigsäure.

Stabiles Diaminopentan (β-Base),

$$CH_3 . \overset{H}{\underset{NH_2}{C}} . CH_2 . \overset{NH_2}{\underset{H}{C}} . CH_3.$$

Je 5 g Acetylacetondioxim werden mit 340 g 5-procentigem Natriumamalgam und 100 g 75-procentiger Essigsäure reducirt. Die reducirten Portionen werden vereint mit concentrirter Salzsäure eingedampft, der Rückstand mit concentrirter Natronlauge übersättigt und die freie Base mit Wasserdampf abgetrieben. Die wässrigen Destillate, abermals mit Salzsäure eingedampft, hinterlassen von 20 g zur Reduction angewandtem Acetylacetondioxim 23 g rohes Chlorhydrat (Theorie 26.9 g). Zur weiteren Reinigung wird die Base aus dem Chlorhydrat mit Alkali in Freiheit gesetzt, abgehoben, über Baryumoxyd im Vacuum destillirt und dann zur Trennung von etwas beigemengtem labilem Diamin mit vier Theilen ihres Gewichts Essigsäureanhydrid eingedampft und im Vacuum getrocknet. Der syrupöse Rückstand wird darauf der fractionirten Krystallisation unterworfen, indem er in einer ganz geringen Menge absoluten Alkohols aufgenommen und mit viel absolutem Aether gefällt ward. Nach 24-stündigem Stehen hat sich eine kleine Menge von krystallisirtem labilem Acetylkörper abgeschieden, worauf der Aether abdestillirt und der syrupöse Rückstand mit 2 Theilen concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150—160° 3 Stunden erhitzt wird. Die Base wird mit Alkali aus der Reactionsflüssigkeit abgeschieden und mit Wasserdampf destillirt.

Die wässrigen Destillate wurden mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt und im Vacuum eingedampft. Das zurückbleibende, in Prismen krystallisirende Nitrat lässt sich durch wiederholtes Umlösen aus verdünntem Alkohol in reinem Zustande gewinnen, es schmilzt dann constant bei 196°[1]). Aus diesem reinen Nitrat wurde nun die Base in Freiheit gesetzt und über Baryumoxyd getrocknet. Sie siedet im Vacuum bei 11—12 mm Druck constant zwischen 43 und 44°.

Die Substanz ist ein wasserklares, an der Luft rauchendes Liquidum von schwach ammoniakalischem Geruch. Sie absorbirt begierig

---

[1]) Diese umständliche Reinigungsmethode des stabilen Diamins habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Lücke wie folgt umgearbeitet. Das bei der Reduction gewonnene Basengemisch, in welchem der Hauptantheil stabiles Diamin ist, wird in das Nitrat übergeführt, dasselbe umkrystallisirt und dann mit der sechsfachen Menge Natriumäthylat 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit kann man sich mittels des Benzoylkörpers überzeugen, dass kein labiles Diamin mehr vorhanden ist. C. Harries.

Kohlensäure aus der Luft, erstarrt aber nicht dabei zu einem festen Carbaminat wie das α-Diamin.

β-Diaminopentandinitrat,
$CH_3.CH(NH_2.HNO_3).CH_2.CH(NH_2.HNO_3).CH_3$.

Die Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes sind bereits vorher beschrieben worden. Es reagirt auf Lakmus neutral; der Schmelzpunkt liegt bei 196°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:
0.2029 g Sbst.: 0.1941 g CO_2, 0.1316 g H_2O.
0.1449 g Sbst.: 31.7 ccm N (25°, 760.5 mm).
$C_5H_{16}N_4O_6$. Ber. C 26.31, H 7.02, N 24.56.
Gef. » 26.08, » 7.21, » 24.43.

Das β-Diaminopentanchlorhydrat wird erhalten in dicken, prismatischen Krystallen beim Eindampfen einer Lösung der Base mit Salzsäure. Dieselben sind wenig löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Aether. Die Substanz ist sehr zerfliesslich an der Luft.

β-Diaminopentanhydrobromid,
$CH_3.CH(NH_2.HBr).CH_2.CH(NH_2.HBr).CH_3$.

Durch Eindampfen der Base mit Bromwasserstoffsäure bereitet und durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether gereinigt. Farblose, dicke Prismen, welche in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich sind. Die Reaction des Salzes ist sauer.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:
0.1955 g Sbst.: 0.2793 g AgBr.
0.2186 g Sbst.: 0.3128 g AgBr.
$C_5H_{16}N_2Br_2$. Ber. Br 60.61.
Gef. » 60.77, 60.89.

Das β-Chloroplatinat krystallisirt in regelmässigen gelben Würfeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

Das Acetylderivat des β-Diaminopentans ist, wie schon erwähnt wurde, ein dicker Gummi bei 15°, bei 100° ein dünnflüssiges Liquidum, löslich in Wasser, Alkohol und absolutem Aether. Bei der Destillation erhält es durch partielle Zersetzung alkalische Reaction.

Dibenzoylderivat des β-Diaminopentans,
$CH_3.CH(NH.COC_6H_5).CH_2.CH(NH.COC_6H_5).CH_3$.

Diese Substanz gewinnt man nach der Schotten-Baumann-schen Methode; aus verdünntem Alkohol, 1 Vol. Alkohol : 1 Vol. H_2O, krystallisirt sie in kurzen, dicken Prismen, aus stärkerem Alkohol in langen, feinen Nadeln, die sich sehr charakteristisch von dem gleichen Derivat des α-Diaminopentans unterscheiden. Vermittelst dieser Benzoylkörper wurde die Verschiedenheit der beiden Basen zuerst festgestellt. Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Aether. Der

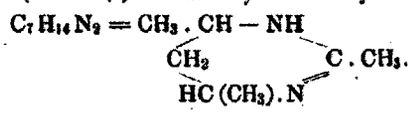
Schmelzpunkt liegt bei 189—190°, sehr ähnlich wie derjenige des α-Derivats, reibt man aber gleiche Mengen dieser beiden Verbindungen zusammen, so erhält man eine Schmelzpunktserniedrigung bis zu 153°.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

0.1245 g Sbst.: 0.3348 g CO_2, 0.0823 g H_2O.
0.2513 g Sbst.: 19.8 ccm N (21°, 764 mm).

$C_{19}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 73.55, H 7.10, N 9.03.
Gef. » 73.34, » 7.34, » 9.02.

β-Anhydrobase (trans-(?)-Trimethyl-tetrahydropyrimidin),



$C_7H_{14}N_2 = CH_3 . CH - NH$
CH_2 $C . CH_3$.
$HC(CH_3) . N$

Die Bereitung dieser Verbindung findet genau nach der bei α-Base gegebenen Vorschrift statt. Das rohe Aethenylderivat siedet unter 18 mm Druck zwischen 120—150°. Die syrupöse Masse wird dann mit Salpetersäure neutralisirt, eingedampft und der Rückstand aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Nitrat in dünnen Prismen oder netzförmig angeordneten, feinen Nadeln. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 250—251°, dabei bräunt es sich stark unter Zersetzung. Die Reaction ist neutral.

Analyse des Nitrates bei 110° getrocknet:

0.1807 g Sbst.: 0.294 g CO_2, 0.1363 g H_2O.
0.1277 g Sbst.: 25 ccm N (23.3°, 755.7 mm).
0.1779 g Sbst.: 0.2871 g CO_2, 0.131 g H_2O.

$C_7H_{15}N_3O_3$. Ber. C 44.44, H 7.94, N 22.22.
Gef. » 44.37, 44.01, » 8.38, 8.18, » 22.03.

Die freie β-Aethenylbase wird aus diesem Nitrat genau nach der früher angegebenen Methode gewonnen. Beim Trocknen im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Baryumoxyd erstarrt der zunächst erhaltene Syrup alsbald zu sternförmig angeordneten Nadeln oder Prismen. Dieselben sind sehr hygroskopisch, stark alkalisch und ziehen begierig Kohlensäure aus der Luft an, indem sich dabei ein festes Carbaminat bildet.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist wegen ihrer zerfliesslichen Eigenschaften schwer zu bestimmen. Wir haben denselben schliesslich zu 102° gefunden, doch beginnt der Körper bereits bei 98° zu sintern. Wir führten die Base im geschmolzenen Zustande in ein Capillarröhrchen und trockneten sie im Vacuumexsiccator mehrere Tage, bis sie wieder krystallisirt war. Bei der Destillation unter 20 mm Druck sublimirt dieselbe schon zwischen 60—80°. Einen genauen Siedepunkt zu nehmen, verhinderte Mangel an Material. In absolutem Aether ist sie schwer löslich.

Zur Analyse wurde die Substanz frisch über Baryumoxyd sublimirt.

0.1199 g Sbst.: 0.2913 g CO_2, 0.1215 g H_2O.

0.1518 g Sbst.: 29.8 ccm N (25.5°, 762.5 mm).

$C_7H_{14}N_2$. C 66.67, H 11.11, N 22.22.

» 66.26, » 11.26, » 21.97.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

---

178. M. Conrad und K. Hook: Ueber 4-4-Dimethyl-3-Keto-5-pyrrolidon und dessen Derivate.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der forstlichen Hochschule Aschaffenburg.)

[Eingegangen am 22. April.]

Nachdem das Halogen der Bromdialkylacetessigester durch Hydroxyl, Cyan und andere Radicale ersetzbar ist, konnte man erwarten, dass durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen:

γ-Amidodialkylacetessigester, $NHR.CH_2.CO.CX_2.COOX$,

entstünden, denen die Fähigkeit zukommen muss, unter Abspaltung von Alkohol in cyclische Säureamide:

γ-Lactame oder Dialkylketopyrrolidone,

$$R.N\begin{cases}CH_2.CO\\CO.CX_2\end{cases},$$

überzugehen. Aus diesen Verbindungen werden sich dann

α-Amidoketone, $R.NH.CH_2.CO.CHX_2$,

gewinnen lassen.

Da die Amidodialkylacetone durch Condensation zweier Moleküle bei gleichzeitiger Oxydation nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}NH_2\\CH_2 \diagup CO.CHX_2\\X_2HC.CO \diagdown CH_2\\NH_2\end{matrix} + O = 3H_2O + \begin{matrix}N\\HC \diagup C.CHX_2\\X_2HC.C \diagdown CH\\N\end{matrix}$$

in Pyrazine und diese wieder durch Reduction in Piperazine:

$$\begin{matrix}NH\\H_2C \diagup CH.CHX_2\\X_2HC.C \diagdown CH_2\\NH\end{matrix},$$

umgewandelt werden können, so sind die Bromdialkylacetessigester als schätzbares Ausgangsmaterial für die Darstellung einzelner Vertreter dieser verschiedenen Körpergruppen zu betrachten. Wir haben

deshalb den Bromdimethylacetessigester in dieser Richtung bearbeitet und theilen im Folgenden die gewonnenen Resultate mit.

1. 4-4-Dimethyl-3-Keto-5-pyrrolidon, $HN\begin{cases}CH_2-CO\\CO-C(CH_3)_2\end{cases}$.

Von den in der Literatur erwähnten Pyrrolidonen seien folgende als bemerkenswerth aufgeführt:

1. 2-Pyrrolidon (Butyrolactam)[1];
2. 2-Methyl-5-pyrrolidon[2];
3. 1-Phenyl-2-pyrrolidon[3];
4. 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrrolidon-2-carbonsäure[4];
5. 2-Methyl-5-pyrrolidon-2-carbonsäureamid[5];
6. 1-Aethyl-2-methyl-5-pyrrolidon-2-carbonsäure[6];
7. Succinimid und Succinanil;
8. 1.5-Diphenyl-3-keto-2-pyrrolidon-4-carbonsäure[7];
9. 1-Phenyl-3-ketosuccinimid (Oxalessigsäureanil)[8];
10. 4.4-Dimethyl-5-pyrrolidon[9].

Das 4.4-Dimethyl-3-keto-5-pyrrolidon, das zu dem früher beschriebenen Lacton der γ-Oxy-α-α-dimethylacetessigsäure[10] in naher Beziehung steht, bildet sich, wenn Bromdimethylacetessigester mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak oder mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumcarbonat längere Zeit zusammen stehen bleibt. Wir verfuhren meist in folgender Weise. Bromdimethylacetessigester wurde mit einer wässrigen Lösung der gleichen Menge Ammoniumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur oftmals geschüttelt. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde das Gemenge noch 5—10 Stunden auf etwa 40° erwärmt, bis die ölige Esterschicht vollständig verschwunden war. Aus der zur Syrupdicke eingeengten Flüssigkeit kam nach einigen Tagen eine grössere Menge Krystalle heraus. Diese wurden abgesaugt, gepresst und durch mehrmaliges Auskochen mit einem Gemisch von gleichen Theilen Benzol und Alkohol von dem beigemengten Bromammonium befreit und dann durch Umkrystallisiren aus siedendem Essigester, Methyl- oder Aethyl-Alkohol weiter gereinigt. Nach dieser Behandlung bekamen wir aus 100 Theilen Bromester etwa 50 Theile der neuen Verbindung.

Das Dimethylketopyrrolidon bildet farblose, grosse, gut ausgebildete Krystalle, die bei 144° schmelzen. Mehrmals, wenigstens

[1]) Diese Berichte 22, 3338.
[2]) Diese Berichte 19, 2414; 20, 250; 22, 1860; Beilstein 4, 24.
[3]) Diese Berichte 28, 59.
[4]) Diese Berichte 22, 2366.
[5]) Diese Berichte 23, 708.
[6]) Diese Berichte 23, 709.
[7]) Diese Berichte 30, 602.
[8]) Diese Berichte 24, 1251.
[9]) Chem. Centralblatt 70 (1899. I), 873.
[10]) Diese Berichte 31, 2726.

bei Versuchen im Kleinen, konnte die Beobachtung gemacht werden, dass die auf 148—150° erhitzte und dann durch rasches Abkühlen wieder erstarrte Substanz nunmehr bei 107° sich verflüssigte. Das Dimethyl-Ketopyrrolidon löst sich fast nicht in Aether und Petroläther, dagegen leicht in Wasser, Alkohol, Holzgeist, siedendem Benzol und Essigester. Die wässrige Lösung reagirt neutral, schmeckt schwach bitter, giebt mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid keine Niederschläge und mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung:

0.1010 g Sbst.: 0.2095 g CO_2, 0.0625 g H_2O.

0.1989 g Sbst.: 17.8 ccm N (20°, 752 mm).

Dimethylketopyrrolidonoxim. $HN<^{CH_2 . C : N . OH}$

in Kohlendioxyd und Amidodimethylacetonchlorhydrat. Dampft man die wässrige Lösung vollständig zur Trockne ein, kocht den Rückstand zur Entfernung von Spuren unzersetzten Ausgangsmaterials mehrmals mit Essigester aus und nimmt dann den Rückstand in wenig siedendem Alkohol auf, so erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels oder durch Fällung mit Aether das

Amidodimethylacetonchlorhydrat

in Form perlmutterglänzender, weisser Schuppen, die bei 165° schmelzen.

0.155 g Sbst.: 0.2485 g CO_2, 0.1165 g H_2O.
0.346 g Sbst.: 30.4 ccm N (10°, 747 mm).
0.350 g Sbst.: 0.368 g AgCl.

$C_5H_{11}ON.HCl$. Ber. C 43.64, H 8.72, N 10.18, Cl 25.79.
Gef. » 43.72, » 8.35, » 10.34, » 26.00.

Das Amidodimethylaceton setzt sich auf Zusatz von Kalilauge zu einer concentrirten Lösung des Chlorhydrats als ein dickflüssiges Oel ab. Es besitzt stark reducirende Eigenschaften und scheidet aus Fehling'scher Lösung sofort Kupferoxydul, aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber, aus Sublimat Quecksilber aus. Wegen seiner raschen Veränderlichkeit kann der Körper in reinem Zustande nicht isolirt werden.

Isopropylphenylglyoxalosazon,

$$(CH_3)_2CH.\underset{N_2H.C_6H_5}{\overset{\cdot\cdot}{C}}\text{———}\underset{N_2H.C_6H_5}{\overset{\cdot\cdot}{CH}}.$$

In ähnlicher Weise, wie durch Phenylhydrazin Glucosamin in Phenylglucosazon[1]), Amidoaldehyd in Glyoxalphenylosazon[2]) und Amidoaceton in Methylphenylglyoxalosazon[3]) verwandelt wird, lässt sich Amidodimethylacetonchlorhydrat in dasselbe Isopropylphenylglyoxalosazon überführen, das der Eine von uns schon früher[4]) aus Isobutyrylformaldehyd dargestellt hat.

Als wir eine Mischung von 1.2 g Amidodimethylacetonchlorhydrat, 1.2 g Natriumacetat, 2.8 g Phenylhydrazin, 2.8 g Eisessig und 40 ccm Wasser entsprechend der Vorschrift von Emil Fischer 5 Stunden auf 50° erwärmt hatten, bildeten sich hellgelb gefärbte Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 115° schmolzen.

0.1618 g Sbst.: 28.2 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{17}H_{20}N_4$. Ber. N 20.00. Gef. N 19.80.

Isopropylimidazolon,

$$(CH_3)_2HC.\overset{\cdot\cdot}{C}\text{—}\begin{matrix}CH.NH\\NH\end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Werden äquimolekulare Mengen Amidodimethylacetonchlorhydrat und Kaliumcyanat in wässriger Lösung erhitzt, so krystallisirt beim

[1]) Diese Berichte 19, 50.
[2]) Diese Berichte 26, 95.
[3]) Diese Berichte 26, 2202.
[4]) Diese Berichte 30, 862.

Erkalten eine weisse Substanz aus, die nach dem Auswaschen und Umlösen bei 220° schmilzt.

0.1064 g Sbst.: 0.2213 g CO_2, 0.0774 g H_2O.
0.1322 g Sbst.: 25 ccm N (14°, 748 mm).

$C_6H_{10}N_2O$. Ber. C 57.14, H 7.94, N 22.22.
Gef. » 56.74, » 8.08, » 22.02.

Die Analyse ergiebt, dass nicht der erwartete Harnstoff, sondern ein um ein Molekül Wasser ärmeres Condensationsproduct, dem wahrscheinlich die obige Formel zukommt, entstanden ist. Aehnliche Beobachtungen machten H. Rupe[1]) und S. Gabriel[2]) bei Amidoacetophenon und Amidopropylmethylketon.

3. Diisopropylpyrazin, 

Bekanntlich gehen alle Amidocarbonylverbindungen von dem Typus

$$R.CO.CH.NH_2.R^1,$$

durch Zusammentritt zweier Moleküle unter Austritt von Wasser und Wasserstoff in Pyrazine über. Einem eingehenden Studium ist diese Körpergruppe neuerdings von C. Stöhr[3]) unterzogen worden. Zur Darstellung des Diisopropylpyrazins schlugen wir den von S. Gabriel[4]) angegebenen Weg ein. Entsprechend der Gleichung:

$$2\,HCl.NH_2.CH_2.CO.CH(CH_3)_2 + 4\,NaOH + HgCl_2 = 4\,NaCl + 6\,H_2O + Hg + C_{10}H_{16}N_2,$$

versetzten wir eine Lösung von 65 g Amidodimethylacetonchlorhydrat in 500 ccm Wasser mit 250 ccm 33-procentiger Natronlauge und einer concentrirten Lösung von 150 g Quecksilberchlorid. Es wurde dann so lange mit Wasserdämpfen destillirt, bis das Destillat mit Quecksilberchlorid keine Trübung mehr zeigte. Erhitzt man in diesem Falle noch weiter, so erhält man im Kühlrohr eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers, der nicht weiter untersucht wurde. Zum Zweck stärkerer Concentration destillirten wir das übergegangene Wasser sammt Oeltröpfchen nochmals mit Wasserdämpfen und extrahirten dann das Destillat so lange mit Aether, bis die wässrige Schicht mit Quecksilberchlorid sich nicht mehr trübte. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel siedet glatt bei 206—207°.

---

[1]) Diese Berichte 27, 582. [2]) Diese Berichte 27, 1038.
[3]) Jour. für prakt. Chem. 47, 439: 48, 18; 49, 392; 51, 449; 53, 201; 54, 481: 55, 49, 281.
[4]) Diese Berichte 26, 2208; 27, 1037.

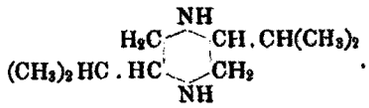
0.094 g Sbst.: 0.250 g CO_2, 0.0845 g H_2O.
0.245 g Sbst.: 35.6 ccm N (13°, 748 mm).

$C_{10}H_{16}N_2$. Ber. C 73.09, H 9.82, N 17.07.
Gef. » 72.55, » 10.06, » 16.98.

Das 2.5-Diisopropylpyrazin stellt eine wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit von jasminähnlichem Gemisch dar.

Das specifische Gewicht beträgt 0.924 bei 15°.

Es konnte durch Abkühlung mit Eis und Kochsalz nicht zum Erstarren gebracht werden. In Wasser ist die Substanz ziemlich löslich, die wässrige Lösung verhält sich gegen Lakmus neutral und giebt mit Sublimatlösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Diisopropylpyrazin liefert mit Bromwasser ein schwer lösliches, gelbes, krystallinisches Additionsproduct, das beim längeren Aufbewahren, rasch beim Lösen in Alkohol unter Abgabe von Brom wieder in den ursprünglichen Körper sich zurückverwandelt, wie dies von F. Treadwell[1]) beim 2.5-Dimethyl-3.6-Diäthylpyrazin beobachtet wurde.

4. 2.5-Diisopropylpiperazin, 

Die Pyrazine nehmen beim Behandeln ihrer alkoholischen Lösung mit metallischem Natrium leicht und quantitativ 6 Atome Wasserstoff auf und gehen in die Hexahydrogruppe — Piperazine — über[2]). So erhielten wir als Product der Reduction des Diisopropylpyrazins das Diisopropylpiperazin. Wir trugen in die heisse, alkoholische Lösung des Pyrazins etwa die sechsfache Menge des zur Reduction erforderlichen Metalls ein, versetzten dann die Lösung mit Wasser und schüttelten mit Chloroform aus. Der gröfste Theil des Chloroforms kann im Wasserbade abdestillirt werden, ohne dass eine nennenswerthe Menge der neuen Base übergeht.

Wird der letzte Rest des Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so bleibt eine feste, weisse Masse zurück, die durch Waschen mit Aether, in welchem sie sehr wenig löslich ist, und durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Chloroform gereinigt wird.

Das so gewonnene Diisopropylpiperazin schmilzt bei 58° zu einer farblosen Flüssigkeit, ist leicht sublimirbar und zieht aus der Luft Kohlensäure an. Es siedet glatt bei 234°. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch.

Diisopropylpiperazinchlorhydrat, $C_{10}H_{22}N_2 . 2HCl$.

Als wir eine Lösung von 1.7 g Diisopropylpiperazin in 5 ccm Wasser mit 3 ccm concentrirter Salzsäure versetzten, schied sich so-

[1]) Diese Berichte 14, 1468, 2161.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 47, 491: 55, 49.

fort das Chlorhydrat als weisse, krystallinische Substanz aus. In Wasser ist das Salz ziemlich leicht, in überschüssiger Salzsäure und absolutem Alkohol dagegen schwer löslich. Es schmilzt bei 220° unter gleichzeitiger Sublimation. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt.

0.1210 g Sbst.: 0.2175 g CO_2, 0.1055 g H_2O.
0.309 g Sbst.: 0.362 g AgCl.

$C_{10}H_{22}N_2.2HCl$. Ber. C 49.34, H 9.94, Cl 28.74.
Gef. » 49.00, » 9.75, » 28.96.

Harnsaures Diisopropylpiperazin bildet beim Eindunsten seiner wässrigen Lösung rautenförmige, farblose Krystalle. 100 g Lösung enthielten bei 20° 2.56 g Salz.

Behandelt man das Chlorhydrat des Diisopropylpiperazins nach dem von C. Stöhr angegebenen Verfahren[1]) mit Natriumnitrit, so bilden sich in der wässrigen Lösung sofort farblose Krystalle, die in Aether und Alkohol leicht löslich sind und glatt bei 136° schmelzen. Die Substanz, die nicht weiter untersucht wurde, ist jedenfalls Dinitrosodiisopropylpiperazin.

Die wässrige Lösung von Diisopropylpiperazinchlorhydrat giebt auf Zusatz von Bromwasser einen gelben Niederschlag, der sich in Alkohol löst und daraus in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten ist. Lässt man diese einige Tage an der Luft stehen, so werden sie unter Abgabe von Brom vollständig farblos; sie sind nun in Alkohol schwer und in Wasser leicht löslich und erwiesen sich als bromwasserstoffsaures Diisopropylpiperazin. Eine analoge Beobachtung haben A. Schmidt und G. Wichmann[2]) beim Piperazin gemacht.

5. Nitrosoimido-bisdimethylaceton, $NO.N[CH_2.CO.CH(CH_3)_2]_2$.

Wird die bei der Darstellung des Dimethylketopyrrolidons zurückbleibende syrupartige Mutterlauge so lange mit Salzsäure am Rückflusskühler erhitzt, als noch Kohlensäure entweicht, dann die Reactionsmasse mit Thierkohle behandelt und eingeengt, so bleibt ein krystallinisches Gemenge der Chlorhydrate des Amidodimethylacetons und des Imidobisdimethylacetons zurück. Das Chlorhydrat der letzteren Verbindung ist in Wasser und besonders in Weingeist schwerer löslich, als das der ersteren. Trotzdem konnte die Substanz nicht genügend analysenrein dargestellt werden. Dagegen gelang es leicht, die Nitrosoverbindung zu isoliren. Als die wässrige Lösung des Chlorhydrats von Imidobisdimethylaceton mit der äquimolekularen Menge Natriumnitrits zusammengebracht wurde, fiel die Nitrosoverbindung in Gestalt farbloser Nadeln aus. Dieselbe ist in heissem

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 47, 504.
[2]) Diese Berichte 24, 3244.

Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Auch in Aether, weniger leicht in Alkohol ist die Verbindung löslich. Sie schmilzt bei 112°.

0.1055 g Sbst.: 0.217 g CO_2, 0.0835 g H_2O.
0.3220 g Sbst.: 37.8 ccm N (16°, 745 mm).
$C_{10}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 56.02, H 8.47, N 13.16.
Gef. » 56.11, » 8.86, » 13.07.

Hierdurch ist der Nachweis geliefert, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromdimethylacetessigester, ausser Amidodimethylacetessigester bezw. Dimethylketopyrrolidon, als Nebenproduct noch Imidobisdimethylacetessigester auftritt.

6. 1-Phenyl-4.4-dimethyl-3-keto-5-pyrrolidon,

$$C_6H_5 . N < \begin{matrix} CH_2 . CO \\ CO . C(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Lässt man eine ätherische Lösung von 22.3 g Bromdimethylacetessigester und 18.6 g Anilin mehrere Tage stehen, so tritt eine vollständige Umsetzung ein. Die von Anilinbromhydrat abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers ein Oel, das auf Zusatz von Wasser alsbald erstarrt. Das noch etwas gelblich gefärbte Rohproduct wird aus warmem Methylalkohol in farblosen Krystallen erhalten und erwies sich als

Anilidodimethylacetessigester,

$$C_6H_5 . NH . CH_2 . CO . C(CH_3)_2 . COOCH_3.$$

0.110 g Sbst.: 0.267 g CO_2, 0.072 g H_2O
0.3231 g Sbst.: 16.5 ccm N (19°, 750 mm).
$C_{13}H_{17}O_3N$. Ber. C 66.35, H 7.28, N 5.92.
Gef. » 66.21, » 7.33, » 6.08.

Die Verbindung schmilzt bei 64°; sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und wässriger Salzsäure. Nach längerem Stehen an der Luft verflüssigen sich die Krystalle. Beim Erhitzen auf 160—180°, ebenso aber auch beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure spaltet der Anilidoester Methylalkohol ab und giebt

Phenyldimethylketopyrrolidon.

0.1028 g Sbst.: 0.2662 g CO_2, 0.0614 g H_2O.
0.204 g Sbst.: 12.5 ccm N (22°, 752 mm).
$C_{12}H_{13}O_2N$. Ber. C 70.84, H 6.45, N 6.91.
Gef. » 70.64, » 6.68, » 6.91.

Das Phenyldimethylketopyrrolidon schmilzt bei 104° und siedet unzersetzt bei 315—316°. Die farblosen Krystalle sind unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser, dagegen lösen sie sich reichlich in Chloroform, Essigester und siedendem Weingeist. Die alkoholisch-wässrige Lösung reagirt neutral, färbt sich nicht mit Eisenchlorid und giebt keine Fällung mit Platinchlorid. Derselbe

Körper entsteht auch unter Abspaltung von Blausäure und Methylalkohol, wenn Anilin mit Cyandimethylacetessigester auf 140—150° erhitzt wird.

0.2129 g Sbst.: 13.2 ccm N (25°, 752 mm).

$C_{19}H_{13}O_2N$. Ber. N 6.91. Gef. N 7.22.

Phenyldimethylketopyrrolidonoxim,

$$C_6H_5 . N < \begin{matrix} CH_2 . C : N . OH \\ CO . C(CH_3)_2 \end{matrix}.$$

Als 1.4 g Phenyldimethylketopyrrolidon mit 1.4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1.2 g Natriumbicarbonat in verdünnter alkoholischer Lösung etwa ½ Stunde am Rückflusskühler erhitzt wurden, fiel nach dem Verdunsten des Alkohols auf Wasserzusatz das Oxim in glänzend weissen Prismen (Schmp. 168°) aus.

0.1115 g Sbst.: 0.2687 g CO_2, 0.0662 g H_2O.

0.1266 g Sbst.: 0.3055 g CO_2, 0.0760 g H_2O.

0.1225 g Sbst.: 13.8 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{12}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 66.03, H 6.42, N 12.87.

Gef. » 65.74, 65.82, » 6.64, 6.72, » 12.84.

Phenylhydrazonverbindung, $C_6H_5 . N < \begin{matrix} CH_2 . CH : N_2H . C_6H_5 \\ CO . C(CH_3)_2 \end{matrix}$.

Erwärmt man gleiche Mengen Pyrrolidon und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, verdunstet dann den Alkohol und setzt verdünnte Essigsäure hinzu, so fällt das neue Reactionsproduct aus. Durch Auswaschen mit wenig Aether und Petroläther und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol lässt es sich leicht rein gewinnen. Es bildet farblose Blättchen, die bei 180° sich gelb färben und sintern, aber erst bei 196° vollständig schmelzen.

0.113 g Sbst.: 0.3044 g CO_2, 0.0701 g H_2O.

0.1268 g Sbst.: 16.5 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{18}H_{19}N_3O$. Ber. C 73.64, H 6.53, N 14.36.

Gef. » 73.56, » 6.89, » 14.52.

In gleicher Weise wie Anilin wirken auch Amidophenoläther auf Bromdimethylacetessigester ein. So wurde noch dargestellt:

o-Methoxyphenyldimethylketopyrrolidon,

$$o\text{-}CH_3O . C_6H_4 . N < \begin{matrix} CH_2 . CO \\ CO . C(CH_3)_2 \end{matrix},$$

aus *o*-Anisidin. Die Verbindung bildet farblose, bei 132° schmelzende Krystalle.

0.1117 g Sbst.: 0.2728 g CO_2, 0.0609 g H_2O.

0.3005 g Sbst.: 16 ccm N (9°, 743 mm).

$C_{13}H_{15}NO_3$. Ber. C 66.91, H 6.48, N 6.02.

Gef. » 66.62, » 6.10, » 6.26.

p-Aethoxyphenyldimethylketopyrrolidon,

$$p\text{-}C_2H_5O.C_6H_4.N<\begin{matrix}CH_2.CO\\CO.C(CH_3)_2\end{matrix},$$

dargestellt mittels *p*-Phenetidin, ist eine weisse, krystallinische, bei 130° schmelzende Substanz.

0.1565 g Sbst.: 0.3880 g CO_2, 0.1000 g H_2O.
0.4265 g Sbst.: 21 ccm N (10°, 750 mm).

$C_{14}H_{17}NO_3$. Ber. C 68.01, H 6.90, N 5.68.
Gef. » 67.70, » 7.09, » 5.81.

M. Scholtz und P. Friemehlt[1]) haben kürzlich constatirt, dass 1.4-Dibrompentan mit *p*-Toluidin und mit *m*-Nitranilin Pyrrolidinderivate liefern, dass dagegen bei den betreffenden *o*-Substitutionsproducten des Anilins eine Ringschliessung nicht möglich ist. Die Bildung des *o*-Methoxyphenyldimethylketopyrrolidons beweist, dass eine derartige Verhinderung der Ringschliessung durch einen Ortho-Substituenten bei der Einwirkung von aromatischen Aminen auf Bromdimethylacetessigester nicht stattfindet.

---

179. M. Conrad und K. Hock: Ueber die Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Bromdimethylacetessigester.

(Eingegangen am 22. April.)

O. Hinsberg hat nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von *α*-halogensubstituirten Ketonen auf aromatische *o*-Diamine die Reaction in folgender Weise verläuft:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}+\begin{matrix}Br.CH_2\\CO.R\end{matrix}=C_6H_4<\begin{matrix}N:CH\\N:C.R\end{matrix}+H_2O+H_2+HBr.$$

Dem entsprechend musste aus Bromdimethylacetessigester und *o*-Phenylendiamin nach der Gleichung:

$$3C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}+2\begin{matrix}CH_2Br\\CO.C(CH_3)_2.COOCH_3\end{matrix}$$
$$=2C_6H_4<\begin{matrix}N:CH\\N:C.C(CH_3)_2.COOCH_3\end{matrix}$$
$$+C_6H_4<\begin{matrix}NH_2.HBr\\NH_2.HBr\end{matrix}+2H_2O+2H_2,$$

ein Chinoxalindimethylessigester entstehen.

Um zu diesem Körper zu gelangen, wurde eine methylalkoholische Lösung von 32 g Phenylendiamin und 44.6 g Bromdimethylacetessigester etwa eine Stunde im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, dann der Methylalkohol verdunstet und der Rückstand mit Wasser

[1]) Diese Berichte 32, 849.

versetzt, wodurch das Phenylendiaminbromhydrat gelöst, der erwartete Ester aber ölförmig abgeschieden wurde.

Beim Einengen der wässrigen Lösung krystallisirte, ehe das Phenylendiaminbromhydrat sich ausschied, eine kleine Quantität eines anderen Körpers heraus. Derselbe zeigte die Tetrahydrochinoxalinreaction [1]), d. h. er gab mit Eisenchlorid Blaufärbung, die auf Zusatz von Salzsäure in Grün umschlug. Auf Zusatz von viel Wasser stellte sich die blaue Farbe wieder her.

Das als Hauptproduct erhaltene ölige Liquidum konnte durch Abkühlung nicht zum Erstarren gebracht werden. Es wurde deshalb durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure zersetzt. Nachdem keine Kohlensäureentwickelung mehr wahrnehmbar war, wurde die Reactionsmasse mit Natronlauge alkalisch gemacht und das hierbei entstandene Oel durch einen kräftigen Dampfstrom überdestillirt und so von dem Harze, das im Kolben zurückblieb, getrennt. Aus dem Harze liess sich nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Aether ein weisser krystallinischer Körper extrahiren. Die Quantität desselben reichte nicht zu einer genaueren Untersuchung aus. Die gelbgrüne Fluorescenz seiner Lösungen charakterisirt ihn als ein Dihydrochinoxalinderivat.

Das mit Wasserdämpfen übergegangene Oel siedet glatt zwischen 269—270°.

Es erwies sich bei der Analyse als das erwartete

Isopropylchinoxalin, $C_6H_4 < \begin{matrix} N : CH \\ N : C . CH(CH_3)_2 \end{matrix}$,

0.124 g Sbst.: 0.3472 g CO_2, 0.0805 g H_2O.
0.134 g Sbst.: 19.2 ccm N (11°, 736 mm).

$C_{11}H_{12}N_2$. Ber. C 76.67, H 7.02, N 16.31.
Gef. » 76.38, » 7.26, » 16.62.

Die Base bildet ein farbloses Oel von scharfem Geschmack und pfefferminzartigem Geruch; sie löst sich wenig in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Benzol. Die Salze der Mineralsäuren sind in Wasser ebenfalls leicht löslich. Mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat entstehen weisse Niederschläge, Bromwasser erzeugt ein krystallinisches Perbromid.

Isopropyltetrahydrochinoxalin, $C_6H_4 < \begin{matrix} NH . CH . CH(CH_3)_2 \\ NH . CH_2 \end{matrix}$.

Wird Isopropylchinoxalin in der zwanzigfachen Menge Alkohol gelöst und Natrium in grossem Ueberschuss eingetragen, so geht die Reduction glatt von Statten. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade eingeengt, mit Wasser versetzt und mit Aether extrahirt.

[1]) Diese Berichte 20, 1190; 21, 378.

Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrt die neue Verbindung zu warzenförmig gruppirten Krystallen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren, am besten aus Petroläther, schmilzt die Substanz bei 75°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Essigester, wenig in heissem, fast garnicht in kaltem Wasser. Das Isopropyltetrahydrochinoxalin lässt sich unverändert destilliren, durch seine Dämpfe werden die Schleimhäute heftig gereizt. Mit Eisenchlorid entsteht die charakteristische Blaufärbung, die auf Zusatz von Salzsäure in Grün umschlägt.

0.1328 g Sbst.: 0.363 g CO_2, 0.011 g H_2O.

0.2048 g Sbst.: 28.2 ccm N (11°, 750 mm).

$C_{11}H_{16}N_2$. Ber. C 74.87, H 9.15, N 15.94.
Gef. » 74.56, » 9.27, » 16.30.

---

180. Edmund O. von Lippmann: Ueber ein Vorkommen von Cholesterin in Producten der Rübenzucker-Fabrication.

(Eingegangen am 20. April.)

Vor zwölf Jahren[1]) isolirte ich aus einer Schaumdecke, die sich auf den eingekochten Nachproducten einer belgischen Rübenzuckerfabrik ausgeschieden hatte, ein Cholesterin, das, allen physikalischen Eigenschaften nach, und gemäss des von Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Landolt festgestellten Drehungsvermögens, mit dem Phytosterin von Hesse[2]) identificirt werden konnte. Die Vermuthung einiger Forscher, dieses Phytosterin sei nicht in den Rübensäften selbst, sondern in den, während der Verarbeitung zugesetzten Fetten oder Oelen enthalten gewesen, stützte sich auf keinerlei Versuche, und wurde schon von Herzfeld[3]) als unbegründet zurückgewiesen; die Annahme Rümpler's[4]), die Substanz habe sich erst während der Gährung des fraglichen Nachproductes aus dem Plasma der hierbei thätigen Pilze abgeschieden, ist gleichfalls unerwiesen, und auch insofern ganz unwahrscheinlich, als die sog. »Schaumgährung« der Nachproducte nur fälschlich als »Gährung« bezeichnet wird, während sie in der That auf Zersetzungsvorgängen beruht, die mit Mikroorganismen in keinerlei ursächlichem Zusammenhange stehen. Ferner habe ich aber seiner Zeit (was übrigens Rümpler zum Theile auch erwähnt) ausdrücklich angegeben, dass ich Phytosterin der nämlichen Eigenschaften auch unmittelbar aus dem Fette der Rüben und des Rübensamens erhielt, sowie aus dem fettigen Rückstande im Grossen

---

[1]) Diese Berichte 20, 3201.

[2]) Ann. d. Chem. 192, 175.

[3]) Zeitschr. für Rübenzuckerindustrie 48, 616.

[4]) »Die Nichtzuckerstoffe der Rüben« (Braunschweig 1898), 243.

dargestellter Rübenextracte, wobei die angeführten Einwände offenbar überhaupt nicht in Frage kommen konnten.

In späterer Zeit begegnete ich dem Phytosterin vom Schmp. 134° und der Rotation $\alpha_D^{20} = -34.8°$ nochmals in einem, von Hrn. Director Siegert sen. an mich gesandten Scheideschlamme, der bei Verarbeitung sog. nothreifer Rüben zu Anfang der Campagne erhalten worden war, hatte aber seitdem keine Gelegenheit mehr, mich mit einem Körper dieser Art zu befassen, bis im vorigen Jahre eine eigenthümliche Schaumbildung auf dem Ablaufsyrupe von einem, in der hiesigen Zuckerraffinerie verarbeiteten Rohzucker, abermals zur Suche nach Cholesterin-ähnlichen Substanzen anregte. Die Isolirung des vermutheten Stoffes, die Hr. Chemiker A. Bos vornahm, geschah auf die schon früher beschriebene Weise, erwies sich jedoch im vorliegenden Falle als sehr langwierig und schwierig, sodass erst nach zahlreichen, mit grossem Zeit- und Geduld-Aufwande verbundenen Ausschüttelungen und Krystallisationen das gewünschte Ziel erreicht wurde.

Der reine Körper krystallisirte in weissen, fettglänzenden Blättern, war in Wasser unlöslich, in Alkohol-Aether und Chloroform leicht löslich, zeigte aber einen höheren Schmelzpunkt und eine höhere Rotation, als das früher erhaltene Phytosterin, und liess daher vermuthen, dass hier ein anderes, isomeres Glied aus der Reihe der Cholesterine vorliege. Um hierüber eine Entscheidung herbeizuführen, bat ich einen besonderen Kenner dieser Gruppe, Hrn. Prof. Dr. E. Schulze in Zürich, die Substanz einer Prüfung zu unterwerfen, und er hatte die Güte, diese Arbeit zu übernehmen, und mir nachstehenden Bericht zu senden, wofür ich ihm gerne auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen möchte:

»Nach der von E. Winterstein und mir ausgeführten Untersuchung stimmt das von Ihnen übersendete Cholesterin in seinen Eigenschaften mit dem gewöhnlichen thierischen Cholesterin überein. Es krystallisirte aus Weingeist in breiten, glänzenden Blättern vom Schmp. 145°, es gab sehr schön die Liebermann'sche Cholestilreaction, auch färbte sich seine Lösung in Chloroform beim Durchschütteln mit Schwefelsäure vom spec. Gewichte 1.76 nach Verlauf von einigen Minuten purpurroth. Die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens ergab folgendes Resultat: eine Lösung in Chloroform, die in 10 ccm 1.290 g Cholesterin enthielt, drehte im 200 mm-Rohr 30° Soleil-Ventzke nach links, woraus sich $\alpha_D = -40.23°$ berechnet. Für zwei Präparate von thierischem Cholesterin, dargestellt aus Gallensteinen und aus Wollfett, fanden wir $\alpha_D = -40.9°$ und $\alpha_D = -40.7°$; auch hier diente Chloroform als Lösungsmittel, doch war die Lösung von etwas geringerer Concentration.«

»Der Benzoylester, dargestellt durch Zusammenschmelzen des Cholesterins mit Benzoësäure-Anhydrid bei 160°, zeigte, ebenso wie der Benzoylester des gewöhnlichen Cholesterins, einen doppelten Schmelzpunkt (wie zuerst von Reinitzer beobachtet, Monatshefte f. Chemie 9, 435; vgl. in Betreff dieser Erscheinung auch Schenk, Z. f. physikal. Chem. 25, 337), nämlich 148° und 178°. Die letztere Zahl stimmt mit Reinitzer's und Obermüller's Angaben überein, die erstere differirt etwas von der von Reinitzer gefundenen Zahl 145.5°, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass das Flüssigwerden der Substanz nicht ganz momentan eintritt. Der von uns dargestellte Ester krystallisirte, ebenso wie der Benzoylester des thierischen Cholesterins, in kleinen rectangulären Tafeln.«

Nach diesen Versuchsergebnissen, denen sich das Resultat der Analyse anreiht (gef. 83.72 pCt. C, 11.99 pCt. H, 4.29 pCt. O, ber. für die übliche Formel $C_{26}H_{44}O$ 83.87 pCt. C, 11.83 pCt. H, 4.30 O), kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das vorliegende Cholesterin vom früher beschriebenen Phytosterin (Schmp. 133°. Drehung nach Landolt für c = 1.6375 α_D^{21} = — 33.68°, für c = 3.275 α_D^{21} = — 35.11°) gänzlich verschieden, und identisch mit dem gewöhnlichen Cholesterin ist. Es läge nun nahe, auch hier wieder zu vermuthen, dass die Quelle dieser Substanz irgend ein beim Betriebe zugesetztes thierisches Fett oder Oel sei; dem steht aber entgegen, dass die fragliche Rübenzuckerfabrik, wie sie mir auf das Bestimmteste versichert, seit Jahren keinerlei animalisches oder vegetabilisches Fett benutzt, sondern sich ausschliesslich mineralischer Oele bedient, und dass auch eine Verunreinigung des Ablaufsyrupes mit animalischen Fetten im Betriebe der hiesigen Raffinerie völlig ausgeschlossen ist. Da nun ein Vorkommen von Cholesterin in mineralischen Oelen — an das man, der Theorie ihrer animalischen Herkunft nach, denken könnte — bisher nicht bekannt und nach Ansicht in der Mineralölindustrie bewanderter Techniker auch nicht wahrscheinlich ist, so muss bis auf Weiteres doch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass das sog. thierische Cholesterin auch im Pflanzenreiche und speciell in der Rübe vorhanden sei; Gründe, die a priori hiergegen sprächen, giebt es jedenfalls nicht, jedoch bedarf die Angelegenheit zweifellos noch weiterer und genauerer Erforschung, die besonders auch ein etwa gleichzeitiges Auftreten von Cholesterin und Phytosterin in's Auge zu fassen haben wird.

181. Edmund O. von Lippmann: Zur Kenntniss der *d*-Trioxyglutarsäure.

(Eingegangen am 20. April.)

Betreff der unlängst [1]) von Hrn. Ruff in seiner schönen Arbeit über *d*- und *r*-Arabinose beschriebenen *d*-Trioxyglutarsäure, möchte ich bemerken, dass diese Säure offenbar identisch mit jener Substanz ist, die ich vor einer Reihe von Jahren [2]) unter den Zersetzungsproducten concentrirter, ganz schwach saurer Zuckerlösungen beim längeren Stehen in heissen Räumen auffand. Es entwickeln sich hierbei, wie ich damals angab (s. auch meine »Chemie der Zuckerarten« 1895, S. 38 und 704), Stoffe, die sonst nur als Producte tiefgreifender Oxydation und Zersetzung anzusehen sind, darunter fruchtähnlich riechende Aether, Dimethylfurfuran, Trioxybuttersäure, Brenzcatechin, Protocatechusäure u. s. f., »sowie eine Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, vermuthlich *d*-Trioxyglutarsäure, die bei 125° schmilzt, ungefähr $\alpha_D^{18} = +20.8$ zeigt, weisse Krystalle bildet, und ein Baryumsalz der Formel $C_5H_8BaO_7$ liefert (bei 100° getrocknet).« Nach Hrn. Ruff liegt der Schmelzpunkt bei 128°, und das Drehungsvermögen beträgt für $c = 5.127$ $\alpha_D^{20} = +22.88°$; die Differenzen erklären sich wohl genügend daraus, dass mir nur eine sehr kleine Menge Substanz zur Verfügung stand, deren Reinigung zudem eine äusserst schwierige gewesen war.

---

182. Ernst Erdmann und Hugo Erdmann: Zur Kenntniss des Neroli-Oeles.

(Mittheilung aus dem Erdmann'schen Privatlaboratorium in Halle a. S.)
[Eingegangen am 20. April.]

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung des ätherischen Oeles der Orangenblüthen (Citrus aurantium amara L., Citrus Bigaradia Dich.) fanden wir, dass die über 115° bei 10 mm Druck siedenden Bestandtheile beim Verseifen mit alkoholischem Kali unter anderen Producten eine krystallisirte Säure lieferten, deren Geschmack süss und dabei kratzend war, und deren Schmelzpunkt (in noch nicht völlig reinem Zustande) bei 140° lag. Als diese Säure mit concentrirter Salzsäure im Rohr 1 Stunde lang auf 200° erhitzt wurde, erhielten wir als Spaltungsproduct neben Kohlensäure zu unserer Ueber-

[1]) Diese Berichte 32, 550.

[2]) Diese Berichte 26, 3060; daselbst auch die analytischen Daten.

raschung Anilin. Es war hiernach leicht, die fragliche Substanz mit o-Amidobenzoësäure zu identificiren. In der That stimmte die Säure, nachdem sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und aus Ligroïn weiter gereinigt war, mit Anthranilsäure im Schmelzpunkt, in der Löslichkeit und Krystallform durchaus überein. Wie diese sublimirte sie, über 100° erhitzt, in langen, weissen Nadeln; wie diese war sie ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht dagegen in verdünnten Mineralsäuren; die Lösung liess sich diazotiren und lieferte, mit Naphtoldisulfosäure R gekuppelt, einen gelbrothen, aus heissem Wasser in feinen, verfilzten Nadeln krystallisirenden Farbstoff.

Es fragte sich nun, in welcher Form die Anthranilsäure im Orangenblüthen-Oel enthalten ist. Die Erkenntniss der basischen Eigenschaften der Verbindung zeigte den Weg an zu ihrer Isolirung. Der qualitative Nachweis einer Base im Neroli-Oele gelingt ohne Weiteres, wenn man letzteres mit verdünnter Salzsäure schüttelt, die saure Lösung nach Entfernung des Oeles diazotirt und mit einem Phenol zu Azofarbstoff combinirt. Auch lässt sich durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Neroli-Oeles direct ein salzsaures Salz in fester Form gewinnen; da dieses aber ziemlich unrein ausfällt, ist es besser, in folgender Weise zu verfahren:

Ein halbes Kilo Orangenblüthen-Oel (wir haben verschiedene südfranzösische Destillate untersucht, hauptsächlich »Neroli Bigarade« von Schmoller & Bompard in Grasse, »Essence de Néroli Pétales extra« von Tombarel frères in Grasse, »Néroli Bigarade« von derselben Firma, auch »Essence de Néroli bigarade« von Bélivier frères in Marseille) wird bei 12 mm Druck abdestillirt, bis die übergehenden Dämpfe 115° zeigen. Der 15—18 pCt. betragende Rückstand scheidet beim Erkalten, in noch reichlicherer Menge bei künstlicher Abkühlung, weiche, paraffinartige Krystallblättchen ab. Es ist dies ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung eines höheren Paraffins[1]). Ohne Rücksicht auf diese Ausscheidung wird der Destillationsrückstand, welcher nun von allen niedrig siedenden Bestandtheilen des Neroli-Oeles, wie Limonen, Linalool, Linalylacetat und Rhodinol befreit ist, mit Wasserdampf behandelt. Es werden 2 Liter Destillat aufgefangen und mit Aether extrahirt. In die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung wird trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit weisslich, und bald scheiden sich an den Wandungen des Gefässes und in der Flüssig-

[1]) Der Kohlenwasserstoff ist in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 54—56°. Die Analyse ergab 84.92 pCt. C und 14.85 pCt. H, Zahlen, die auf die Formel eines Paraffins mit etwa 27 Kohlenstoffatomen stimmen.

keit Krystallnadeln ab, welche noch etwas bräunlich gefärbt sind. Dieselben werden abfiltrirt und mit Aether gewaschen, dann in Wasser gelöst und unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium destillirt. Ein Oel geht mit den Wasserdämpfen über von specifischem Neroligeruch, in viel Wasser löslich. Beim Abkühlen erstarrt dasselbe zu weissen Krystallen, welche über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurden.

$C_8H_9NO_2$ (M = 150.1). Ber. C 63.55, H 6.00.
Gef. » 63.95, » 6.22.

Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 23—24°. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird durch die Substanz intensiv orange gefärbt, ihre ätherische Lösung zeigt starke blaue Fluorescenz und lässt beim Einleiten von Salzsäuregas das salzsaure Salz in rein weissen Krystallnadeln fallen. Dieses Salz schmilzt bei 178° unter Zersetzung, löst sich in wenig Wasser klar, durch viel Wasser wird es unter Abscheidung der freien Base theilweise zersetzt. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure fällt Platinchloridlösung ein in gelben Nadeln krystallisirendes, in Wasser schwerlösliches Platindoppelsalz, welches ebenfalls analysirt wurde.

$C_{16}H_{20}N_2O_4PtCl_6$ (M = 706.6). Ber. C 27.0, H 2.8, Pt 27.4.
Gef. » 27.4, » 3.1, » 28.0[1]).

Die gefundenen Zahlen stimmen auf Anthranilsäuremethylester, bezw. das Platindoppelsalz dieser Verbindung.

Im Verlauf einer ganz andere Ziele verfolgenden Untersuchung hatten wir schon vor fünf Jahren eine grosse Anzahl von Amidosäureestern dargestellt, darunter auch den bis dahin nicht im reinen Zustand bekannten[2]) Anthranilsäuremethylester. Dieser lässt sich z. B. leicht erhalten, wenn man eine Lösung von Anthranilsäure in Methylalkohol mit Salzsäuregas sättigt, eine Stunde lang am Rückflusskühler kocht, das entstandene Estersalz mit Soda zersetzt und den freien Ester mit Wasserdampf abtreibt. Dieses Verfahren eignet sich zur technischen Darstellung dieser Substanz[3]).

---

[1]) Als Rückstand der Elementaranalyse im Schiffchen gewogen; das Platin enthielt Spuren von Kupfer.

[2]) Schmidt (Journ. f. prakt. Chem. (2) 36, 374) hat aus Isatosäure ein gelbes Oel erhalten, welches er als Anthranilsäuremethylester anspricht, ohne den charakteristischen Geruch zu erwähnen.

[3]) Deutsche Patentanmeldung E. 5945 IV/12b vom 21. Mai 1898. Nach einer Notiz in der Chemikerzeitung (1899, S. 330) ist aus Anlass der Auslegung dieser Patentanmeldung auch von anderer Seite eine wissenschaftliche Veröffentlichung über das Vorkommen von Anthranilsäuremethylester im Orangenblüthen-Oele zu erwarten. Wir bemerken zu jener Notiz, dass unseres Erachtens auf eine wissenschaftliche Priorität derjenige keinen Anspruch hat, der seine Untersuchung nicht veröffentlicht, sondern zu besserer wirthschaftlicher Ausnutzung geheim hält.

Reiner Anthranilsäuremethylester krystallisirt in grossen, flächenreichen Krystallen vom Schmp. 24.5°, dem Sdp. 127° bei 11 mm Druck (130—131° bei 12½ mm). Das specifische Gewicht beträgt 1.163 bei 26°. Der Ester ist leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, Alkohol, Aether und anderen organischen Lösungsmitteln, er löst sich auch in Wasser nicht unbeträchtlich. Aus seiner ätherischen Lösung fällt trocknes Salzsäuregas weisse Krystallnadeln des bei 178° schmelzenden Hydrochlorates. Die Krystalle des freien Esters fluoresciren blau, am stärksten zeigen diese Erscheinung die Lösungen in Aethyläther oder in Oelen. Es ist kein Zweifel, dass die blaue Fluorescenz des Orangenblüthen-Oeles hiervon herrührt.

Das Neroli-Oel, für den Riechstoffchemiker eine wahre Fundgrube interessanter chemischer Verbindungen, ist ein Beispiel für die Thatsache, dass der Geruch eines Oeles durch geringe Beimengung einer selbst hochsiedenden Substanz in sehr bestimmter Weise beeinflusst werden kann. Denn der Gehalt des Orangenblüthen-Oeles an Anthranilsäuremethylester ist nur gering; nach obigem Verfahren wurden etwa 2 g salzsaures Salz aus 1 kg ätherischem Oel gewonnen. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass diese Bestimmung eine untere Grenze darstellt, und der wirkliche Gehalt jedenfalls etwas höher ist. Abgesehen davon, dass das salzsaure Salz in verhältnissmässig grossen Mengen Oel und Aether wohl nicht absolut unlöslich ist, kommt auch der Umstand in Betracht, dass die aldehydischen Bestandtheile des Neroli-Oeles — namentlich beim Erwärmen — auf den Anthranilsäuremethylester einwirken und einen Theil desselben der Isolirung entziehen.

Ein zur Charakterisirung des Anthranilsäuremethylesters geeignetes Derivat ist die Benzoylverbindung, welche durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Ester in glatter Reaction erhalten wird, in kaltem Alkohol schwer löslich ist und daraus in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 99—100° krystallisirt.

Es sei hier bemerkt, dass dem Aethylester der Anthranilsäure als Riechstoff keine hervorragenden Eigenschaften zukommen. Wir haben ihn analog dargestellt wie den Methylester. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt aber in einer Kältemischung zu einer harten Krystallmasse, welche bei + 13° schmilzt. Der Siedepunkt ist 136—137° bei 13.5 mm.

$C_9H_{11}NO_2$ (M = 164.0). Ber. C 65.4, H 6.7.
Gef. » 65.5, » 6.5.

Der Geruch des Anthranilsäureäthylesters ist schwach und an Fülle und Feinheit mit dem des Methylesters nicht zu vergleichen. Ein ganz ähnlicher Unterschied besteht hinsichtlich des Geruches zwischen

dem Salicylsäuremethylester (»synthetischem Wintergrünöl«) und dem Salicylsäureäthylester.

Die durch die vorliegende Untersuchung festgestellte Thatsache, dass der Stickstoff für die Zusammensetzung feinerer Riechstoffe der ätherischen Oele wesentlich in Betracht komme, war bisher nicht bekannt. Soweit wir wissen, ist Stickstoff in ätherischen Oelen bisher nur in der Form von Trimethylamin[1]), von Nitrilen[2]) (als Blausäure, Benzylcyanid, Nitril der Phenylpropionsäure und der Mandelsäure) oder als Senföl[3]) nachgewiesen. Gewiss ist es nicht ohne Interesse, dass er von der Pflanze auch zur Erzeugung eines charakteristischen Riechstoffes in Form einer primären aromatischen Base benutzt wird.

Wir haben den Stickstoff indessen noch in einer Verbindung ganz anderer Art in ätherischem Oel gefunden, nämlich als Pyrrolderivat.

Bei einem der untersuchten Neroli-Oele erhielten wir mit der niedrigst siedenden Fraction eine schwache Pyrrolreaction. Da aber bei anderen Handelssorten und zwar gerade solchen, welche uns als die besten und am sorgfältigsten hergestellten bezeichnet wurden, diese Reaction ausblieb, so können wir einen Gehalt an Pyrrolderivat in dem reinen Orangenblüthen-Oel als regelmässigen Bestandtheil nicht feststellen. Mit Sicherheit dagegen lässt diese eigenthümliche Verbindung sich nachweisen in einem dem Neroli verwandten Oele, dem »Pommeranzen-Oel aus unreifen Früchten«, welches in Deutschland von der Firma Heinr. Haensel (Pirna) in den Handel gebracht wird. Dies Oel enthält genügende Mengen der Pyrrolverbindung, dass, auch ohne Fractionirung, ein in die Dämpfe getauchter, mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn sich blauroth färbt.

Wir haben uns bemüht, die Zusammensetzung dieser Verbindung aufzuklären, ohne dabei indessen zu einem abschliessenden Resultate zu gelangen.

Die Pyrrolverbindung ist, obwohl ihr Siedepunkt nicht ganz niedrig liegt, sehr leicht flüchtig, sie geht daher beim Destilliren mit den ersten Antheilen des Oeles über. Schon mit Alkoholdämpfen

---

[1]) Dessaignes, Jahresbericht 1851, 481; Wicke, Annalen 91, 121 (die Base, welche die Verfasser für Propylamin hielten, ist, worauf A. W. Hofmann zuerst hinwies, sehr wahrscheinlich Trimethylamin).

[2]) A. W. Hofmann, diese Berichte 7, 518, 520 und 1293.

[3]) Hubatka, Ann. d. Chem. 47, 153; Werthheim, Ann. d. Chem. 52, 52; Pless, Ann. d. Chem. 58, 36; Körner, Ann. d. Chem. 125, 257; Vollrath, Arch. Pharm. (2) 148, 156.

ist sie erheblich flüchtig[1]). Wir versuchten sie durch fractionirte Destillation zu isoliren. Bei mehrfach wiederholtem Aussieden mit Colonnenaufsatz erhielten wir eine Fraction, welche bei gewöhnlichem Druck zwischen 166—169°, oder wenn bei 9 mm Druck destillirt wurde, zwischen 53—55° überging und reich an Pyrrolverbindung war. Diese Fraction, welche sich beim Aufbewahren bald braun färbte wie Pyrrol, gab folgende Reactionen:

1. Ein mit Salzsäure benetzter Fichtenspahn wurde bei gewöhnlicher Temperatur in den Dämpfen dieser Flüssigkeit augenblicklich intensiv blauroth gefärbt[2]).

2. Wurden einige Tropfen der niedrig siedenden Pommeranzen-Oel-Fraction mit 2 Tropfen Benzaldehyd versetzt und 1 Tropfen concentrirte Salzsäure hinzugefügt, so entstand eine blauviolette Farbe, die in Alkohol löslich ist[2]). Eine gleiche Farbreaction erhält man mit *N*-Aethylpyrrol oder *N*-Allylpyrrol, welche zum Vergleiche hergestellt wurden.

3. Beim Schütteln mit wässriger Chinonlösung und Ueberschichten mit Aether wurde ein blauvioletter Farbstoff erhalten. Pyrrol[3]) giebt mit Benzochinon einen rothvioletten, bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure einen grünen, *N*-Aethylpyrrol einen blauvioletten Farbstoff. Bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde aus Pommeranzenöl kein grüner, sondern ebenfalls ein violetter Farbstoff erhalten.

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass die Untersuchung ätherischer Oele uns bei Handelsproducten wiederholt geringe Mengen von Aethylalkohol ergab. In diesen Fällen wurde jedoch festgestellt, dass der Alkohol keineswegs den ätherischen Oelen eigenthümlich, sondern dass er zufällig hineingelangt war. Es ist bei den Fabricanten ätherischer Oele üblich, die zur Aufnahme der letzteren bestimmten Flaschen mit Alkohol auszuspülen. Nicht immer lässt man die Flaschen vollkommen austrocknen. Es scheint uns nicht überflüssig, auf diesen Umstand aufmerksam zu machen, da sich Literaturangaben über einen Alkoholgehalt ätherischer Oele finden (cf. Eckart, Arch. f. Pharm. 229, 359), die vielleicht auf jenen Umstand zurückzuführen sein möchten.

[2]) Die Fichtenspahnreactionen beruhen zweifellos auf der Aldehyd-Natur des Lignins; solche Substanzen, welche auf Fichtenholz reagiren, liefern gewöhnlich auch sehr schöne Farbreactionen mit anderen Aldehyden, wenn ein Tropfen Salzsäure zugesetzt wird. Ein schönes Beispiel hierfür ist ausser den Pyrrolverbindungen das Methylheptenon, welches einen in Salzsäure getauchten Fichtenspahn purpurroth färbt, ebenso aber bei Gegenwart von Salzsäure mit vielen Aldehyden Farbreactionen liefert, mit Furfurol oder Anisaldehyd eine intensiv rothe, mit Salicylaldehyd eine blaurothe, mit Vanillin eine gelbrothe mit grüner Fluorescenz u. s. w.

[3]) cf. V. Meyer und O. Stadler, diese Berichte 17, 1035.

4. Als das Oel in Toluol gelöst und mit metallischem Kalium gekocht wurde, schied sich keine feste Kaliumverbindung ab, das Pyrrolderivat blieb vielmehr in Lösung.

5. Beim Schütteln mit gesättigter Sublimatlösung wurde eine reichliche Menge weissen Niederschlags erhalten. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Mit Salzsäure übergossen, giebt dieser Niederschlag starke Fichtenspahnreaction. Die über Schwefelsäure getrocknete Quecksilberverbindung röthet sich leicht am Lichte. Eine Stickstoffbestimmung ergab 0.712 pCt. N, während für die entsprechend dargestellte Quecksilberverbindung des Pyrrols einmal 1.62 pCt., ein anderes Mal 1.77 pCt. N gefunden wurden.

Aus diesem Verhalten, mit welchem in Uebereinstimmung steht, dass bei Oxydation der niedrig siedenden Antheile des Pommeranzenöles aus unreifen Früchten mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure Ammoniak erhalten wurde, ziehen wir den Schluss, dass in diesem ätherischen Oel ein *N*-alkylirtes Pyrrolderivat enthalten ist, wofür auch der Geruch spricht. Eine nähere Erkenntniss der Constitution haben wir selbst mit Hülfe der Quecksilberverbindung bisher nicht gewonnen, weil sich herausstellte, dass das untersuchte Pommeranzen-Oel noch andere niedrig siedende Bestandtheile enthält, welche mit Sublimatlösung einen Niederschlag geben, und weil es uns nicht gelang, aus der Quecksilberverbindung das leicht zersetzliche Pyrrolderivat in reiner Form abzuscheiden.

Dieses Auffinden eines Pyrrolderivates in ätherischem Oele bildet ein Analogon zu dem Vorkommen von Furfurol, welches von dem Einen von uns im Nelken-Oele[1]) nachgewiesen worden ist.

183. *Otto Diels*: Nachtrag zur Kenntniss der Cyanurverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 27. April.)

Vor Kurzem habe ich den Diaminocyanurwasserstoff[2]) beschrieben, welcher durch Reduction des schon von Liebig dargestellten Chlorocyanurdiamins entsteht. Unmittelbar nach dieser Publication sprach Hr. Dr. M. M. Richter in Karlsruhe in einem an Hrn. Professor Emil Fischer gerichteten Schreiben die Vermuthung aus, dass diese Verbindung vielleicht mit dem Formoguanamin identisch sei. Dem

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 56, 155.

[2]) Diese Berichte 32, 691.

schien nun allerdings die Angabe über die Schmelzbarkeit des Formoguanamins zu widersprechen, denn dasselbe soll nach der Beobachtung von Nencki[1]) und Bamberger und Dieckmann[2]) bei 350° noch nicht schmelzen, während mein Präparat bei 329° (corr.) völlig geschmolzen war. Trotzdem erschien ein directer Vergleich beider Körper sehr wünschenswerth. Glücklicher Weise standen mir zu diesem Zwecke zwei Präparate von Formoguanamin zur Verfügung, welche Hr. E. Bamberger an Hrn. Emil Fischer gütigst übersandt hatte. Das eine war nach dem Verfahren von Nencki aus ameisensaurem Guanidin, das andere nach der Methode von Bamberger und Dieckmann aus Biguanidformiat hergestellt. Diese beiden Präparate zeigten nicht allein unter einander, sondern auch mit dem von mir dargestellten Diaminocyanurwasserstoff beim Erhitzen völlige Uebereinstimmung. Beim Erhitzen im Capillarrohr im Paraffinbad trat von 320° ab Erweichen und Braunfärbung ein, und beim schnellen Weitererhitzen war bei 329° (corr.) völlige Schmelzung und Zersetzung erfolgt. Bei den Angaben von Nencki und Bamberger scheint mir also in Folge eines Druckfehlers aus 250° 350° entstanden zu sein. Ich schliesse das aus der Bemerkung von Nencki[3]), dass er das Erhitzen im Schwefelsäurebade vorgenommen habe, wo ja eine Temperatur von 350° überhaupt nicht zu erreichen ist. Da ich auch in den übrigen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Aussehen der Krystalle, Löslichkeit der Salze u. s. w., zwischen Formoguanamin und Diaminocyanurwasserstoff keinen Unterschied beobachten konnte, so ist in der That an ihrer Identität nicht zu zweifeln.

Den Guanaminen hat man nach dem Vorgange von Weith[4]) schon längst eine Structur zugeschrieben, welche sie als Cyanurverbindungen erscheinen lässt. Nichtsdestoweniger scheint der directe Beweis, dass solche Verbindungen auch aus dem Cyanurchlorid bereitet werden können, eine keineswegs überflüssige Stütze für jene Auffassung zu bilden; und nachdem die experimentelle Brücke einmal geschlagen ist, wird man in Zukunft wohl auch die Guanamine in den systematischen Lehrbüchern den Cyanurverbindungen einreihen.

[1]) Diese Berichte 7, 1584. [2]) Diese Berichte 25, 534.
[3]) Diese Berichte 7, 1585. [4]) Diese Berichte 9, 460.

184. H. B. Hill: Zur Darstellung und Reduction der Dehydroschleimsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. April.)

Die Dehydroschleimsäure lässt sich nur schwierig nach den von Heinzelmann[1]), Seelig[2]) oder Klinkhardt[3]) beschriebenen Methoden in irgend welchen grösseren Mengen erhalten. Im Jahre 1888 hat Schrötter[4]) das Verfahren zu vereinfachen versucht, indem er die Zersetzung mit kochender Salzsäure bei gewöhnlichem Druck vor sich gehen liess und zugleich vom sauren zuckersauren Kalium ausging, welches, wie Sohst und Tollens schon früher gefunden hatten, Dehydroschleimsäure beim Erhitzen mit Salzsäure liefert. In zugeschmolzenen Röhren konnten die letzteren Forscher etwa 27.5 pCt. des angewandten Kaliumsalzes an reiner Dehydroschleimsäure gewinnen, während Schrötter nur 16—18 pCt. derselben erhielt und das Kochen 9 Tage lang fortsetzen musste, um die Reaction zu Ende zu führen. Dr. I. K. Phelps, der die Dehydroschleimsäure auf meine Veranlassung etwas eingehender studiren wollte, hat nun gefunden, dass die Reaction sich leicht in kurzer Zeit vollenden lässt, wenn man concentrirte Bromwasserstoffsäure statt verdünnter Chlorwasserstoffsäure in Anwendung bringt, und dass die Ausbeute an reiner Säure derjenigen, die Sohst und Tollens erhielten, fast gleich kommt. Das Kaliumsalz wird mit etwa dem vierfachen Gewicht Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) am Rückflusskühler gekocht und die gebildete Dehydroschleimsäure aus dem schwarzen Reactionsproduct als Calciumsalz ausgezogen. Auf diese Weise erhält man nach 8-stündigem Kochen etwa 20 pCt. und nach 16-stündigem Erhitzen 26 pCt. des angewandten Kaliumsalzes an reiner Säure. Statt eine destillirte Bromwasserstoffsäure zu benutzen, kann man mit Vortheil die durch die Einwirkung von rothem Phosphor auf wässriges Brom erhaltene phosphorsäurehaltige Lösung direct anwenden.

Schrötter hat die Einwirkung von Natriumamalgam auf die Dehydroschleimsäure ebenfalls studirt und die Angabe von Seelig, dass zwei isomere, bei 146° und 173° schmelzende Säuren bei der Reduction gebildet werden, nicht bestätigen können, indem er nur eine bei 148—149° schmelzende Säure erhielt. Hr. A. S. Wheeler hat die beiden Säuren von Seelig ohne alle Schwierigkeit dargestellt und gefunden, wie auch zu erwarten war, dass die niedriger schmel-

---

[1]) Diese Berichte 9, 1198; Ann. d. Chem. 193, 137.

[2]) Diese Berichte 12, 1082.

[3]) Journ. für prakt. Chem. [2], 25, 43.

[4]) Monatsh. für Chem. 9, 442.

zende Säure direct durch die Anlagerung von Wasserstoff entsteht, während das höher schmelzende Isomere aus derselben durch die Einwirkung von Natriumhydrat, langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen gebildet wird. Die beiden Säuren liefern mit Brom schön krystallisirende Additionsproducte, die bei 145° resp. 207° schmelzen und sich ohne bemerkbare Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Die erste Verbindung enthält alsdann ein, die zweite dagegen zwei Moleküle Wasser.

$C_6H_8Br_2O_5 . H_2O$. Ber. Br 47.60, H_2O 5.36.
Gef. » 47.72, » 5.45.

$C_6H_8Br_2O_5 . 2 H_2O$. Ber. Br 45.17, H_2O 10.18.
Gef. » 45.04, » 10.03.

Die Einzelheiten der weiter fortgesetzten Untersuchungen werden an anderer Stelle erscheinen.

Harvard University, 13. April 1899.

---

185. J. W. Brühl: Physikalische Eigenschaften einiger Campherarten und verwandter Körper.

(Eingegangen am 13. April.)

Die im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen sind bereits vor mehreren Jahren gesammelt worden. Sie verdanken ihre Entstehung einer Anregung des Hrn. Ad. v. Baeyer, welcher das physikalische Verhalten des von ihm entdeckten Carons und Dihydrocarvons kennen zu lernen und mit demjenigen des Dihydrocarvons und Carvenons (Carveols) verglichen zu sehen wünschte. Ihm verdanke ich auch die genannten, für die Zwecke physikalischer Untersuchung rein dargestellten Präparate. Die Ergebnisse meiner Beobachtungen liessen es wünschenswerth erscheinen, noch zwei andere Isomere des Camphers zum Vergleich heranzuziehen, nämlich das dem Caron an die Seite zu stellende Tanaceton und das dem Carvenon ähnliche Carvotanaceton. Diese beiden Verbindungen wurden mir von dem Entdecker derselben, Hrn. F. W. Semmler, freundlichst zur Verfügung gestellt. Ausser den erwähnten sechs Isomeren des Camphers kamen noch das um zwei Wasserstoffatome ärmere Carvon und sein Umlagerungsproduct, das Carvacrol, zur Untersuchung. Die beiden Substanzen war Hr. Dr. J. Bertram von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig so gefällig, für mich frisch darzustellen. Da man neuerdings gewisse Campher-

arten als Trimethylen-, andere als Tetramethylen-Verbindungen auffasst, so hielt ich es für zweckmässig, bei dieser Gelegenheit auch einige einfache Repräsentanten dieser cyclischen Gebilde zu untersuchen[1]). Hr. W. H. Perkin jun. war so freundlich, mir reine Trimethylencarbonsäure und Tetramethylencarbonsäure zu übersenden.

In den folgenden Tabellen sind die beobachteten Eigenschaften dieser Körper zusammengestellt. Einige Constanten sind schon von anderen Forschern bestimmt worden, jedoch in keinem Falle in der hier vorliegenden Vollständigkeit.

Ausser meinen eigenen Beobachtungen führe ich hier noch die von F. Stohmann herrührenden Verbrennungswärmen für sechs der untersuchten Verbindungen an. Diejenigen für Carvon und Carvacrol beziehen sich auf nicht von mir untersuchte Präparate und die betreffenden Angaben sind den früheren Publicationen Stohmann's entnommen. Die Verbrennungswärmen für Caron, Dihydrocarvon, Dihydroeucarvon und Carvenon sind dagegen an denselben Präparaten ausgeführt worden, welche zu meinen Messungen gedient haben und von Baeyer dargestellt worden sind. Stohmann hat seine diesbezüglichen Beobachtungen nicht mehr veröffentlichen können, ich entnehme dieselben einem an mich gerichteten Briefe des Verstorbenen vom 16. November 1894.

Die Tabelle 1 enthält die Brechungsindices für sechs verschiedene Lichtarten, ferner die Dichte, bezogen auf 4° und das Vacuum, und zwar sowohl für diejenige Temperatur t°, bei welcher die Indices bestimmt worden sind, als auch bei 20°. Die letzte Spalte enthält die Bemerkungen über Darstellung, Siedepunkt und sonstige Eigenschaften des Beobachtungsmaterials. Diese Tabelle umfasst drei Abtheilungen.

In der ersten Abtheilung findet man die Constanten aller hier untersuchten Campherarten und die des Carvacrols, in der zweiten sind die Messungen an der Trimethylencarbonsäure und der Tetramethylencarbonsäure angeführt, die dritte Abtheilung enthält die Ergebnisse von Bestimmungen, welche zur Ableitung der Molekularrefraction und Molekulardispersion einer Lösung von Caron in wässrigem Alkohol gedient haben.

Betrachtet man zunächst in der ersten Abtheilung die Constanten für Carvon und Carvacrol, so ergiebt sich, dass die Umwandlung des erstgenannten Ketons, $C_{10}H_{14}O''=_2$, in das entsprechende Enol, das Phenol $C_{10}H_{14}O'=_3$, ein bedeutendes Anwachsen der Dichte und der Brechungsindices nach sich zieht.

---

[1]) Eine Trimethylenverbindung, nämlich das Dichlortrimethylen, $C_3H_4Cl_2$, war bereits früher von mir untersucht worden, diese Berichte 25, 1952 (1892).

Tabelle 1.

	Temperatur t^0	Dichte bei t^0 d_4^t	Dichte bei 20^0 d_4^{20}	Brechungsindex n bei der Temperatur t^0 Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ	Bemerkungen
d-Carvon	18.2	0.9626	0.9608	1.49543	1.49614	1.49994	1.50429	1.50978	1.51824	Aus d. H_2S-Verbindung, aus Kümmelöl, frisch dargest. Farbl. Oel. Sdp. 104°, B. 11 mm.
Carvacrol	18.6	0.9774	0.9760	1.51926	1.52009	1.52450	1.52950	1.53581	1.54550	Farbl., schwach phenolartig riechend., in Kälte krystallis. Oel, Sdp. 113°, B. 10 mm. Frisch dargestellt aus Carvon, mittels H_2SO_4. In 1-proc. Natronlauge klar lösl. Sehr dickflüssig.
Tanaceton I	18.6	0.9694	0.9682	1.45660	1.45710	1.45954	1.46229	1.46562	1.47051	Ca. 3 Jahre altes Präpar.: aus Tanacet. vulg. mittels d. Bisulfitverb. dargest. Grüngelbl. Oel. Geruch mentholartig u. an Carvon erinnernd. Entfärbt $KMnO_4$ fast momentan.
Tanaceton II	17.6	0.9182	0.9162	1.44938	1.44986	1.45220	1.45492	1.45808	1.46279	Frisch dargest., wie I. Ganz farblos. Geruch mentholartig. Entfärbt $KMnO_4$ momentan.

Tanaceton III	15.9	0.9197	0.9163		1.45064	1.45297			1.46384	Präparat II, nach 10 Monaten von neuem untersucht. Farblos geblieben, aber schwache Fluorescenz acquirirt.
d-Caron I	18.8	0.9577	0.9567	1.47548	1.47597	1.47877	1.48187	1.48560	1.49122	Farbl. Oel. Sdp. 99—100°, B. 15 mm.
Dihydrocarvon	17.5	0.9273	0.9253	1.46840	1.46884	1.47175	1.47490	1.47870	1.48449	Farbl. Oel. Sdp. 101°, B. 18 mm.
Dihydroeucarvon . . .	18.9	0.9232	0.9222	1.46412	1.46455	1.46739	1.47046	1.47406	1.47965	Aus d. Semicarbazidverb. Farbl. Oel, Sdp. 96.5°, B. 29 mm.
Carvotanaceton	20.0		0.9351	1.47669	1.47730	1.48056	1.48430	1.48887	1.49606	Aus d. Oxim; frisch dargest. Farbl. Oel, nach Carvon riechend. Sdp. 228—228.5°, B. 764 mm.
Carvenon (Carveol) . .	19.1	0.9271	0.9263	1.47958	1.48017	1.48377	1.48781	1.49289	1.50087	Aus d. Semicarbazidverb. Farbl. Oel, Sdp. 121°, B. 27 mm.
Trimethylencarbonsäure .	17.1	1.0907	1.0879	1.43450	1.43488	1.43754	1.44035	1.44363	1.44856	Farbl. Flüssigk., propionsäureartig riech., Sdp. 181—182.5°.
Tetramethylencarbonsäure	16.6	1.0570	1.0538	1.44101	1.44151	1.44393	1.44652	1.44976	1.45453	Farbl. Flüssigk., buttersäureartig riechend, Sdp. 195°, B. 760 mm.
Caron II	18.8			1.47548	1.47604	1.47878	1.48183	1.48569	1.49146	Präparat I, nach 3 Monaten wiederholt untersucht.
Wässriger Aethylalkohol	20.2	0.8887			1.36165	1.36348			1.37121	Ca. 60 pCt. Alkohol enthaltend.
Lösung von Caron in wässrigem Alkohol . .	20.0	0.9130			1.40576	1.40801			1.41773	Enthaltend 41.725 pCt. Caron.

Vom nächstfolgenden Körper, dem Tanaceton, $C_{10}H_{16}O$, liegen drei Bestimmungen vor, von welchen I an einem drei Jahre aufbewahrten Präparate ausgeführt wurde, während II und III sich auf ein anderes Specimen beziehen, II auf ein frisch dargestelltes, III auf das nämliche Präparat, aber nach zehnmonatlichem Lagern (eingeschmolzen und unter Lichtabschluss). Die Constanten bei II und III sind innerhalb der Beobachtungsfehler identisch und das Präparat hat also binnen der angegebenen Zeit keine wesentliche Veränderung erfahren. Dagegen weicht das Präparat I in allen Constanten von II und III sehr bedeutend ab, insbesondere hinsichtlich der Dichte, sodass zweifellos eine veränderte Substanz vorliegt.

Betrachten wir zunächst die Constanten des Tanacetons II und III und vergleichen wir dieselben mit denjenigen des weiter unten angeführten isomeren Carvotanacetons, welches aus dem frischen Tanaceton II dargestellt und unverzüglich untersucht worden war. Es ergiebt sich, dass sowohl die Dichte, als auch die Brechungsindices des Carvotanacetons ganz erheblich höher sind. Die Unterschiede sind zwischen Tanaceton und Carvotanaceton annähernd die nämlichen wie zwischen Carvon und Carvacrol und von gleichen Vorzeichen. Die Bildung von Carvotanaceton aus Tanaceton erfolgt auch in ähnlicher Weise wie die Umwandlung von Carvon in Carvacrol. Hiernach und zu Folge der gleichartigen Aenderungen der Dichte und der Brechungsindices würde man auch die Ueberführung von Tanaceton in Carvotanaceton als einen Enolisationsvorgang auffassen können.

Das, wie vorher schon bemerkt, ganz eigenartige und von den früheren Bestimmungen Semmler's sehr verschiedene Constanten aufweisende, 3 Jahre alte Tanaceton I ist jedenfalls nicht in Carvotanaceton übergegangen, denn es zeigt eine noch sehr viel höhere Dichte als dieses, während die Brechungsindices zwar etwas grösser sind, als die des frischen Tanacetons, aber diejenigen des Carvotanacetons lange nicht erreichen.

Vergleichen wir nun die Constanten des Carons mit denen des Carvenons. Diese beiden Isomeren von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, stehen in Bezug auf ihr chemisches Verhalten, namentlich die Ueberführbarkeit des ersten in das zweite, in dem gleichen Verhältnisse wie die beiden Campherarten $C_{10}H_{16}O$, Tanaceton und Carvotanaceton, und wie die Desmotropen von der Formel $C_{10}H_{14}O$, das Carvon und Carvacrol. Carvon, Tanaceton und Caron stellen die labilen, umlagerungsfähigen Systeme dar, Carvacrol, Carvotanaceton und Carvenon die stabilen, nicht umlagerungsfähigen. Während aber Carvon und Carvacrol auch physikalisch in demselben Verhältniss stehen wie Tanaceton (II und III) und Carvotanaceton, ist dies bei den Isomeren Caron und Carvenon durchaus nicht der Fall. Während dort das labile System viel kleinere Dichte und viel geringere Brechungsindices aufweist als das stabile, zeigt umgekehrt das labile Caron eine ausserordentlich viel grössere Dichte als das

Carvenon, und nur sehr wenig kleinere Brechungsindices. Es kann hiernach kein Zweifel sein, dass zwischen Caron und Carvenon ganz andere Constitutionsbeziehungen obwalten, als zwischen Tanaceton (II und III) und Carvotanaceton oder zwischen Carvon und Carvacrol. Einige Aehnlichkeit mit dem Caron hat das 3 Jahre aufbewahrte Tanaceton (I), insofern bei beiden die Dichte eine ganz aussergewöhnlich hohe ist; in den Brechungsindices findet aber keine Uebereinstimmung statt. Das Caron hat die kleinere Dichte, jedoch die grösseren Brechungsindices.

In der ersten Abtheilung der Tabelle 1 findet man noch die Constanten der beiden Campherarten $C_{10}H_{16}O$: Dihydrocarvon und Dihydroeucarvon. Dieselben sind mit Caron und Carvenon nahe verwandt und in Bezug auf Stabilität intermediäre Stufen. Dihydrocarvon und Dihydroeucarvon zeigen eine sehr annähernde Gleichheit in allen physikalischen Constanten, welche um so auffallender ist, als den beiden Körpern neuerdings eine ganz verschiedenartige Structur zugeschrieben wird. Die Dichte dieser Verbindungen unterscheidet sich zwar auch nur wenig von derjenigen des Carvenons, dagegen sind alle Brechungsindices beim Carvenon erheblich grösser. Die Isomerie zwischen Dihydrocarvon und Dihydroeucarvon wird zur Zeit als »Cyclomerie« aufgefasst (vergl. das Folgende). Auf alle Fälle kann es keine Sättigungsisomerie sein, denn dies wäre mit der Gleichheit der Dichte und der Refraction absolut nicht vereinbar. Einer Verschiedenheit der cyclischen Systeme (Sechsring resp. Siebenring) bei gleichem Sättigungsgrade würde das beobachtete physikalische Verhalten hingegen nicht gerade widersprechen, denn diese Art von Isomerie, welche ich als »Cyclomerie« bezeichne, wäre nur eine besondere Art von Stellungsisomerie, und wie bekannt, sind in solchem Falle Dichte und Brechungsindices zuweilen annähernd gleich. Immerhin wäre es sehr merkwürdig, dass die, nach den gegenwärtigen Annahmen so verschiedenartige Structur der beiden Körper sich in ihren Dichten und Brechungsindices kaum merklich äussern sollte.

Die zweite Abtheilung der Tabelle 1 umfasst die Constanten der Trimethylencarbonsäure und der Tetramethylencarbonsäure. Der erstere Körper zeigt die grössere Dichte und die kleineren Brechungsindices. Es wird aber zweckmässiger sein, die physikalischen Beziehungen dieser beiden Verbindungen an der Hand der in der Tabelle 2 enthaltenen molekularen Constanten näher zu besprechen.

Die in der dritten Abtheilung der Tabelle 1 angeführten Messungsergebnisse enthalten das Material, aus welchem das physikalische Verhalten des gelösten Carons abgeleitet und mit den Eigenschaften der homogenen Verbindung verglichen werden kann. Die geeigneten Handhaben hierzu bieten die molekularen Constanten der Tabelle 2, zu deren Erörterung wir uns jetzt wenden.

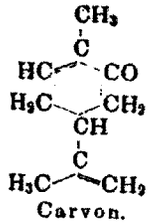
Tabelle 2.

	Verbrennungswärme pro Gr.-Mol. Druck const. Cal.	Mol.-Vol. bei 20° $\frac{P}{d_4^{20}}$	$\frac{n^2-1}{(n^2+2\,d)} = \mathfrak{R}$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$			Für die betreffenden Saturationsformeln berechnet:			
			$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
Carvon	1374.7[1]	156.1	0.3042	0.3055	0.0107	45.64	45.83	1.60	45.09	45.45	1.44	$C_{10}H_{14}O'' =_1$
Carvacrol	1354.8[1]	153.7	0.3111	0.3133	0.0126	46.66	46.99	1.90	46.11	46.36	1.60	$C_{10}H_{14}O' =_3$
Tanaceton I		157.0	0.2810	0.2823	0.0071	42.71	42.91	1.08				
Tanaceton II		165.9	0.2926	0.2939	0.0072	44.47	44.68	1.11				
Tanaceton III		166.0	0.2926	0.2939	0.0073	44.47	44.67	1.12				
Caron I	1429.8	158.9	0.2945	0.2960	0.0080	44.76	44.99	1.22	42.80	43.35	0.99	$C_{10}H_{16}O'$
Caron II (in Lösung) . .			0.2962	0.2978	0.0084	45.02	45.26	1.28	43.63	44.11	1.05	$C_{10}H_{16}O''$
Dihydrocarvon	1423.7	164.3	0.3002	0.3018	0.0086	45.64	45.88	1.30	44.64	45.05	1.22	$C_{10}H_{16}O' =$
Dihydroeucarvon . . .	1427.8	164.8	0.2992	0.3008	0.0083	45.48	45.72	1.26	45.46	45.82	1.28	$C_{10}H_{16}O'' =$
Carvotanaceton		162.5	0.3023	0.3041	0.0101	45.95	46.22	1.54	46.48	46.76	1.45	$C_{10}H_{16}O' =_2$
Carvenon (Carveol) . .	1417.0	164.1	0.3065	0.3085	0.0112	46.59	46.89	1.70				
Trimethylencarbonsäure .		79.1	0.2392	0.2405	0.0065	20.57	20.68	0.56	19.91	20.12	0.48	$C_4H_6O'O''$
Tetramethylencarbonsäure		94.9	0.2501	0.2513	0.0064	25.01	25.13	0.64	24.48	24.72	0.59	$C_5H_8O'O''$

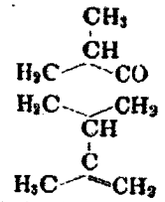
[1]) Beobachtungen von Stohmann an anderen Präparaten, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 348 und 342 (1890).

Die Tabelle 2 enthält die Verbrennungswärme der betreffenden Untersuchungsobjecte, soweit dieselbe bestimmt worden ist, das Molekularvolum bei 20°, die beobachtete specifische Refraction und Dispersion $\mathfrak{N}$ und $\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_1$ und die molekulare Refraction und Dispersion $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{M}-\mathfrak{M}_1$, welche optischen Werthe sich aus den in Tabelle 1 verzeichneten Constanten ergeben. Ferner sind noch die für die verschiedenen möglichen Sättigungszustände (Saturationsformeln) der betreffenden Verbindungen berechneten Molekular-Refractionen und -Dispersionen angeführt.

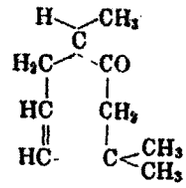
Was die Constitution der hier erörterten Körper anbelangt, so ist dieselbe mit Bestimmtheit bekannt für das Carvacrol, die Trimethylencarbonsäure und die Tetramethylencarbonsäure. Für die übrigen Verbindungen sind folgende mehr oder weniger zuverlässige Structurbilder aufgestellt worden:



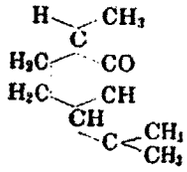
Carvon.
Tiemann & Semmler, Ber. 28, 2145 (1895).



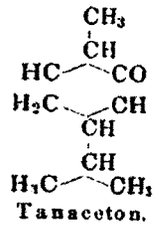
Dihydrocarvon.
Tiemann & Semmler, loc. cit.: Baeyer, Ber. 31, 1405 (1898).



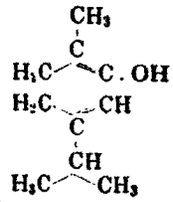
Dihydroeucarvon.
Baeyer, Ber. 31, 2068 (1898).



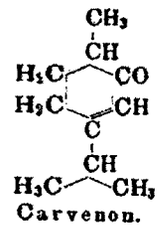
Caron.
Baeyer, loc. cit.



Tanaceton.
Semmler, Ber. 27, 896 (1894), 30, 437 (1897).



Carvotanaceton.
Semmler, loc. cit.



Carvenon.
Tiemann & Semmler, Ber. 31, 2889 (1898).

Für das Carvotanaceton wird ausser der obigen Enolform auch die entsprechende Ketoform, mit nur einer Aethylenbindung, in Betracht gezogen. Diese Ketoform wäre dann also identisch mit derjenigen des Carvenons. Worauf in solchem Falle die Verschiedenheit der beiden Körper beruhen soll, ist bisher nicht erörtert worden.

In der zweiten Spalte der Tabelle 2 findet man für eine Reihe der hier besprochenen Körper die molekulare Verbrennungswärme. Es ergiebt sich zunächst, dass bei dem Carvon der Wärmewerth erheblich grösser ist, als bei dem Carvacrol, und zwar um ca. 20 Calorien oder rund 1.5 pCt. Es ist dies eine Bestätigung der bekannten Erscheinung, dass chemische Labilität und Wärmeinhalt correlativ sind. Von den beiden desmotropen Verbindungen ist die Ketoform, das Carvon, die labilere, und demgemäfs auch ihr Wärmewerth grösser, als derjenige des stabilen Enols, des Carvacrols. Ganz das nämliche zeigt sich auch bei den folgenden vier Campherarten der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$: das Caron hat die höchste Verbrennungswärme, das Carvenon die niederste, Dihydrocarvon und Dihydroeucarvon stehen in der Mitte. Dem entspricht auch die chemische Labilität dieser Champherarten: Nach Baeyer geht das Dihydrocarvon durch Addition und darauffolgende Abspaltung von Bromwasserstoff in Caron über; Dihydrocarvon und Caron geben mit concentrirter Schwefelsäure Carvenon; Caron geht auch durch blosses Erhitzen in Carvenon über. Vom chemischen Gesichtspunkte aus zeigt also das Caron die stärkste Spannung, Carvenon die schwächste; Dihydrocarvon (und Dihydroeucarvon) liegen in der Mitte. Es ist auffallend, dass Caron und Dihydroeucarvon, welche nach der gegenwärtigen Auffassung eine so total verschiedene Constitution haben sollen, doch in Bezug auf thermodynamische Energie nur einen verschwindend kleinen Unterschied (ca. 0.1 pCt) aufweisen. Auch die Verbrennungswärme des Dihydrocarvons weicht, ungeachtet der wieder ganz andersartigen Constitutionsformel, wenig (0.3 bis 0.4 pCt.) ab. Bemerkenswerth ist ferner, dass der gewöhnliche Japancampher nach früheren Beobachtungen Stohmann's eine Verbrennungswärme von 1414.3 Cal. bei constantem Druck ergab, also einen Wärmewerth, welcher noch um etwas geringer ist, als derjenige des stabilsten der vorgenannten vier isomeren Campherarten, nämlich des Carvenons mit 1417.0 Cal. Der natürlich vorkommende Japancampher, welcher eine geringere Wärmeenergie, als irgend eine der isomeren Kunstproducte aufweist, zeichnet sich auch durch seine besonders grosse Beständigkeit aus. — Nach alledem darf man mit ziemlicher Bestimmtheit voraussagen, dass die Verbrennungswärme des sehr labilen Tanacetons von derselben Grössenordnung wie die des Carons sein wird, und die Verbrennungswärme des Carvotanacetons eine ähnliche wie die des

Carvenons — denn thermische und chemische Energie sind correlative Zustandsäusserungen.

Eine ganz andere Stufenleiter ergiebt, wie wir sehen werden, das spectrische Verhalten der Campherarten, weil eben die optische Energie nicht wie die thermische eine Aeusserung der inneren Spannung (Reactionsfähigkeit) ist, sondern eine Aeusserung der inneren (wahren) molekularen Dichtigkeit, welche Eigenschaften wohl oftmals, aber keineswegs immer parallel gehen — wie ich dies in früheren Arbeiten[1]) speciell nachgewiesen habe.

Ebenfalls ein Charakteristicum der Dichtigkeit, aber nicht der inneren, intramolekularen oder wahren, sondern der äusseren, intermolekularen oder scheinbaren, bildet der Quotient aus specifischem Gewicht in das Molekulargewicht der Körper, das gewöhnliche, richtiger scheinbare Molekularvolum. Diese Constante ist daher, wie ich dies ebenfalls früher im Einzelnen gezeigt habe, häufig, jedoch wieder keineswegs immer, mit der Molekularrefraction, einem Kennzeichen der inneren Dichte der Molekel, correlativ. Es ist in mehrfacher Beziehung von Interesse, das Molekularvolum der hier untersuchten Körper einerseits mit ihrem Wärmewerth, andererseits mit ihren optischen Molekularconstanten zu vergleichen. Die dritte Spalte der Tabelle 2 enthält das bei 20° bestimmte Molekularvolum.

Bei dem ersten Paare der desmotropen Systeme, Carvon und Carvacrol, finden wir, dass der grösseren Wärmeenergie des Carvons auch das grössere Molekularvolum entspricht. Dagegen stehen die optischen Werthe durchgehends im umgekehrten Verhältniss. Dem grösseren Wärmeinhalt entspricht also im vorliegenden Falle zwar auch ein weiterer Molekularabstand, dagegen engere Zusammendrängung der Atome innerhalb der Molekularsphäre.

Das nächste Paar Desmotroper, das Tanaceton (von welchem wir zunächst nur die Präparate II und III in Betracht ziehen) und Carvotanaceton ergiebt die nämlichen Beziehungen wie Carvon und Carvacrol. Denn das Molekularvolum der ersteren labilen Verbindung ist das grössere, und so gut wie sicher ist, wie oben erörtert, auch die Verbrennungswärme des Tanacetons die höhere, während die optische Energie sich beim Tanaceton überall als die kleinere erweist.

Ganz andere Beziehungen ergeben sich dagegen bei den vier zusammen gehörigen Camphern: Caron, Dihydrocarvon, Dihydroeucarvon und Carvenon. Wie schon erwähnt, ist der Wärmewerth der labilsten dieser Verbindungen, des Carons, am grössten, derjenige der stabilsten, des Carvenons, am kleinsten, Dihydrocarvon und Dihydroeucarvon stehen sowohl hinsichtlich der Stabilität als der Wärmeenergie in der Mitte. Das Molekularvolum ist aber umgekehrt gerade beim Caron

[1]) Diese Berichte 24, 650, 656 (1891); 25, 1952, 2638 (1892).

das **kleinste**, während die drei übrigen Isomeren ein viel grösseres und unter einander wenig abweichendes Molekularvolum aufweisen. Die optische Energie geht im vorliegenden Falle weder parallel mit dem Molekularvolum, noch mit dem Wärmeinhalt. Denn die Refractions- wie die Dispersions-Constanten sind beim Caron die kleinsten, beim Carvenon die grössten, während sie bei Dihydrocarvon und Dihydroeucarvon in der Mitte liegen, und nahezu gleich sind.

Ueberblickt man die gesammten Beziehungen der verschiedenen physikalischen Zustandsäusserungen bei den hier erörterten Campherisomeren und dem desmotropen Paare Carvon-Carvacrol, so ergeben sich recht mannigfaltige und verwickelte Verhältnisse: Denn bei Carvon-Carvacrol entspricht der grösseren Wärmeenergie das grössere Molekularvolum und die kleinere optische Energie, bei Tanaceton-Carvotanaceton ebenso der grösseren Wärmeenergie das grössere Molekularvolum und die kleinere optische Energie; bei Caron-Dihydrocarvon-Dihydroeucarvon-Carvenon entspricht der grössten Wärmeenergie das kleinste Molekularvolum und die kleinste optische Energie, der kleinsten Wärmeenergie entspricht hier die grösste optische Energie, nicht aber zugleich das grösste Molekularvolum.

Bei den beiden letzten Körpern, der Trimethylencarbonsäure und der Tetramethylencarbonsäure, findet man, wie bei dem Zuwachs von CH_2 in den eigentlichen homologen Reihen, eine Erhöhung der Refractions- und Dispersions-Constanten. Die molekularen Zahlenwerthe zeigen sogar, was sehr bemerkenswerth ist, fast ganz genau dieselben Incremente, welche sich im Durchschnitt aus den aliphatischen Reihen ergeben, nämlich:

	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_{\alpha}$	$\mathfrak{M}_{\gamma} - \mathfrak{M}_{\alpha}$
Incremente von CH_2 in aliphatischen homologen Reihen	4.57	4.60	0.11
Incremente von Tetramethylen- — Trimethylen-Carbonsäure	4.44	4.45	0.08

Die Unterschiede zwischen diesen beiden Arten von Incrementen liegen durchaus innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler.

Dieser Thatbestand bildet eine neue Bestätigung der vor nahezu 20 Jahren von mir aufgefundenen Gesetzmässigkeiten; er zeigt wieder, dass die Ringschliessung an sich und die abweichenden Spannungsverhältnisse der verschiedenen cyclischen Systeme auf die optische Energie von keinem besonderen, sicher nachweisbaren Einfluss sind.

Uebrigens ergiebt sich hier Aehnliches auch in Bezug auf das Molekularvolum. Zwischen Tetramethylen- und Trimethylen-Carbonsäure beträgt die Volumdifferenz 15.8 Einheiten bei 20°. Nach Horstmann[1]) sind aber die Volumdifferenzen bei 0° in den Reihen der Olefine im Mittel 15.9 für CH_2 und in den Paraffinreihen 16—17 Ein-

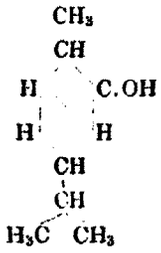
[1]) Graham-Otto, Lehrb. d. Chem. I. 3, S. 411 und 421 (1898).

heiten, je nach der Natur der betreffenden Reihe. Die Erweiterung eines Ringsystems durch Einschaltung einer CH_2-Gruppe bringt also annähernd denselben Volumeffect hervor, wie die Einfügung einer CH_2-Gruppe in offene Ketten.

Zum Schluss ist es noch von Interesse, die beobachtete Molekular-Refraction und -Dispersion der hier erörterten Körper mit denjenigen Werthen zu vergleichen, welche sich aus den in Betracht kommenden Saturationsformeln durch Rechnung ergeben. Diese berechneten Werthe findet man, nebst den betreffenden Saturationsformeln, in den letzten Spalten der Tabelle 2.

Es mag zunächst nochmals daran erinnert werden, dass wo zwischen beobachteter und berechneter Molekular-*Dispersion* eine Uebereinstimmung überhaupt zu erwarten wäre, eine solche lediglich *näherungsweise stattfinden* kann bei denjenigen Substanzen, welche Aethylenbindungen, namentlich deren mehrere, enthalten, da das Dispersionsäquivalent dieser Bindungsart nur in ziemlich roher Weise als constant gelten darf. Dies zeigt sich gleich bei dem ersten desmotropen Paare, Carvon und Carvacrol, und insbesondere bei dem letzteren Körper, welcher drei Aethylenbindungen enthält. Viel vollkommener ist hier die Uebereinstimmung in Bezug auf die molekulare *Refraction*. Die Versuchsfehler können hier, bei dem Molekulargewichte P = 150, ungefähr den Betrag von 0.45 erreichen, und wie man sieht sind die Abweichungen zwischen der beobachteten und der aus der Saturationsformel berechneten Molekularrefraction nicht erheblich stärker. Bemerkenswerth ist dies namentlich bei dem Carvon. In diesem Körper soll nach der jetzt geltenden, oben angegebenen Structurformel eine Aethylenbindung einer Carbonylgruppe benachbart sein. In solchen Fällen beobachtet man eine merkliche Erhöhung der spectrischen Constanten und dies findet hier ja auch in der That statt, jedoch in Bezug auf die Refraction nicht in sehr beträchtlichem Maasse.

Das Tanaceton I, das 3 Jahre gelagerte Präparat, lieferte Werthe, welche mit der Semmler'schen Formel eines gesättigten Ketons absolut nicht übereinstimmen, sehr gut dagegen mit der desmotropen eines gesättigten Alkohols, $C_{10}H_{16}O'$, welche etwa einer Structur



oder einer ähnlichen entsprechen würde. Ob hier derartiges wirklich vorliegt, bedürfte natürlich weiterer Bestätigung.

Viel höher und unter einander praktisch gleich sind die beobachteten Molekular-Refractionen und -Dispersionen des frisch dargestellten und des nur 10 Monate aufbewahrten Tanacetons II und III. Die betreffenden Werthe zeigen eine bessere Uebereinstimmung mit denjenigen, welche die Rechnung für die Semmler'sche Ketonformel $C_{10}H_{16}O''$ ergiebt, als bei Tanaceton I, indessen sind die beobachteten Constanten hier durchgehends grösser, als dieser Saturationsformel entspricht und nähern sich mehr denjenigen Werthen, welche die Enolform $C_{10}H_{16}O'|^{=}$ fordern würde. Hiernach scheint das Tanaceton aus einer Mischung der gesättigten Ketoform und der ungesättigten Enolform zu bestehen, in welcher die letztere vorwaltet. Das chemische Verhalten, namentlich gegenüber Permanganat, welches von einer Tanacetonlösung augenblicklich entfärbt wird, ist damit wohl vereinbar.

Die Molekular-Refraction und -Dispersion des homogenen Carons (I) ist noch etwas grösser, als diejenige des Tanacetons II und III und ergiebt eine vorzügliche Uebereinstimmung mit den einem Enol $C_{10}H_{16}O'|^{=}$ entsprechenden Constanten. Um zu sehen, ob das Caron, welches sich bekanntlich chemisch wie ein Keton verhält, etwa im gelösten Zustande ketisirt ist, wurde die Verbindung auch in einer wässrig-alkoholischen Lösung untersucht. Diese Beobachtungen sind in der Tabelle 2 unter denjenigen des homogenen Carons verzeichnet. Es ergiebt sich jedoch keinerlei Merkmal der Ketisirung, in welchem Falle eine Abnahme der optischen Werthe stattfinden müsste. Man findet im Gegentheil die aus der Lösung abgeleiteten Zahlen durchgehends sogar noch etwas grösser, als bei dem homogenen Körper. Es wiederholt sich also hier beim Caron die auch beim Tanaceton (II und III) und auch sonst schon mehrfach beobachtete Erscheinung, dass eine chemisch als Keton charakterisirte Verbindung sich hinsichtlich ihrer optischen Energie wie ein Enol verhält.

Die nämliche Erscheinung ist schon früher auch beim Carvotanaceton und beim Carvenon bemerkt worden und meine Versuche bestätigen dies. Beiden Körpern kommt nach ihren chemischen Reactionen die Zusammensetzung eines ungesättigten Ketons, $C_{10}H_{16}O''^{=}$, zu. Die bei dem Carvotanaceton gefundenen optischen Werthe würden zwar mit dieser Auffassung noch vereinbar sein, doch sind sie immerhin merklich höher; indessen ist die Abweichung hier nicht beträchtlicher, als bei dem Carvon zwischen den beobachteten und den für die Ketoform berechneten optischen Werthen. Beim Carvenon dagegen sind die Messungsergebnisse in keinem Falle mit der Ketoform vereinbar, sie sind überall viel grösser und stimmen mit den für die Enolform $C_{10}H_{16}O'^{=}{}_{2}$ berechneten Zahlen sehr gut überein. In Bezug auf das optische Verhalten nähert sich also das Carvotanaceton mehr

dem Charakter eines Ketons, oder es scheint eine grössere Menge dieser desmotropen Form zu enthalten als das Carvenon. Das letztere verhält sich überdies nach Drude's[1]) Beobachtungen auch in Bezug auf Absorption elektrischer Schwingungen wie ein Enol. In kryoskopischer Beziehung fand dagegen W. Biltz[2]) sowohl beim Carvenon, wie beim Tanaceton ketonartiges Verhalten. Das Carvotanaceton ist leider kryoskopisch nicht geprüft worden[3]).

Worauf die Erscheinung beruht, dass gewisse, namentlich der Terpenreihe zugehörige Verbindungen sich chemisch als Ketone, optisch dagegen als Enole charakterisiren, ist bisher noch nicht genügend aufgeklärt. Dass hier ganz eigenartige constitutive Ursachen vorliegen müssen, geht daraus hervor, dass die erwähnte Erscheinung sich bei den Terpenketonen keineswegs regelmässig zeigt. So finden wir denn auch bei dem Dihydrocarvon und Dihydroeucarvon der Tabelle 2 eine ganz vorzügliche Uebereinstimmung der beobachteten optischen Energie mit den für die Ketoform $C_{10}H_{16}O'' =$ berechneten Molekularconstanten dieser chemisch als Ketone charakterisirten und als cyclomer (Sechsring und Siebenring) betrachteten Körper[4]).

Dass eine wenn auch nicht wesentliche, so doch immerhin merkliche Erhöhung der optischen Energie nicht nur durch gewisse Situationen von Aethylenbindungen, z. B. durch die Nachbarschaft mit Carbonylgruppen, hervorgerufen wird, sondern auch durch anderweitige Structureigenthümlichkeiten, bei Abwesenheit jeglicher Aethylenbindung, das ergiebt die Untersuchung der Trimethylencarbonsäure und der Tetramethylencarbonsäure. Auch diese beiden, die Tabelle 2 abschliessenden Verbindungen weisen nämlich etwas erhöhte Werthe auf, welche freilich nur so wenig von den berechneten abweichen, dass über die Constitution dieser Körper und die Abwesenheit von Aethylenbindungen kein Zweifel bestehen kann. Es wäre hiernach vielleicht nicht unmöglich, dass die Gegenwart des Trimethylen- oder des Tetramethylen-Ringes auch innerhalb der Molekeln gewisser

[1]) Diese Berichte 30, 957 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 527 (1898).

[3]) Es wird nicht überflüssig sein zu bemerken, dass die anscheinend widersprechenden Ergebnisse kryoskopischer und optischer Bestimmungen vielleicht doch ganz wohl vereinbar sein könnten. Denn bei tautomerisirbaren Gebilden hängt das Bestehen oder Vorwalten der Enol- resp. der Keto-Form, wie sicher festgestellt ist, von der jeweiligen Beobachtungstemperatur ab, ebenso auch von der Natur des Lösungsmittels.

[4]) Dass chemisch, und zwar in Lösungen, durch Hydroxylamin etc., als Ketone charakterisirte Verbindungen noch keineswegs als Ketone im homogenen Zustande (ungelöst) erwiesen sind, dafür sprechen schon viele vorliegende Beobachtungen. Ich werde auf diesen Gegenstand demnächst mit einem neuen, überzeugenden Thatsachenmaterial zurückkommen.

Campherarten eine kleine Erhöhung der optischen Energie bewirken könnte, obwohl die bisherigen Erfahrungen kaum dazu berechtigen, die beobachteten, zum Theil viel erheblicheren Ueberschüsse der optischen Energie mancher Campherarten der Gegenwart solcher drei- oder vier-gliedriger Ringsysteme zuzuschreiben. Denn auch das früher schon untersuchte Dichlortrimethylen[1]) hatte nur wenig grössere Refractions- und Dispersions-Werthe ergeben, als die tricyclische Structur dieses Körpers verlangt.

Heidelberg, im April 1899.

186. H. Wichelhaus: Ueber α- und β-Naphtalinindigo.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. April.)

Die grünen Indigoarten, die ich vor einiger Zeit beschrieb[2]), waren nach meinem Verfahren so schwierig herzustellen, dass die Benutzung unterbleiben musste.

Inzwischen hat Hr. Rubin Blank ein Verfahren zur Darstellung von Indigo mitgetheilt[3]), welches mit Naphtalin-Verbindungen besonders gut durchzuführen ist. Ich habe daher die so zu erzielende Ausbeute an β-Naphtalinindigo, dem besseren grünen Farbstoff, durch einige Versuche festgestellt. Der aus Brommalonsäureester ohne wesentliche Verluste herzustellende β-Naphtylamidomalonsäureester lieferte reinen Naphtylindoxylsäureester (Schmp. 157°) in einer Menge, welche 83.5 pCt. der theoretischen Ausbeute betrug.

Die Darstellung von Indigo aus diesem Ester will einigermaassen geübt sein. Die Ausbeute hängt auch von der Stärke der alkalischen Lösung ab.

Das beste Ergebniss wurde mit 30-procentiger Lösung erzielt und zwar 54 pCt. der Theorie. Das Product ist von guter Beschaffenheit, was namentlich durch Untersuchung einer grösseren Menge, welche die Firma L. Casella & Co. in Frankfurt a/M. mir bereitwilligst zur Verfügung stellte, bestätigt wurde. Während die Hauptmenge dieses Fabrikproductes in Anilin löslich war und daraus leicht krystallinisch erhalten wurde, blieben nur unbedeutende Verunreinigungen zurück, die sich in Alkohol mit brauner Farbe lösten.

Das Verhalten des β-Naphtalinindigos beim Färben und die Echtheit der Färbung hat Hr. Regierungsrath Dr. Lehne die Güte gehabt festzustellen.

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte 25, 1952 (1892).
[2]) Wichelhaus, diese Berichte 26, 2547.
[3]) Blank, diese Berichte 31, 1812.

Das Nähere ergiebt sich aus dessen:

»Vergleichsfärbungen
mit β-Naphtalinindigo und einem guten Bengalindigo.

Es wurde von β-Naphtalinindigo wie Bengalindigo je eine Hydrosulfitküpe mit gleicher Menge trockner Substanz angesetzt. Und zwar:

Küpe: Bengalindigo.	Küpe: β-Naphtalinindigo.
4.8 g Indigo (auf trockne Substanz berechnet).	4.8 g β-Naphtalindigo (auf trockne Substanz berechnet).
30 g Natronlauge 25° Bé.	40 ccm Wasser.
40 ccm Wasser.	30 g Natronlauge 25° Bé.
100 ccm Hydrosulfitlösung.	100 ccm Hydrosulfitlösung.

Darin wurde zunächst je ein 5 g-Strang gebleichte Baumwolle kalt gefärbt. Dann wurde auf 40—50° erwärmt und je ein Strang Wolle gefärbt. Die Färbung der mit β-Naphtalinindigo gefärbten Stränge war in beiden Fällen dunkler. Sie veränderte beim Verhängen ihre Farbe nicht, sondern behielt ihren grünen Ton bei. Zur Erschöpfung der Küpe wurden noch je 2 g-Stränge Baumwolle und Wolle in der vorher beschriebenen Weise gefärbt, welche nahezu die gleiche Farbstärke zeigten.

Bezüglich der Echtheit auf Baumwolle ist zu erwähnen, dass die Säure-Chlor- und Wasch-Echtheit derjenigen eines gewöhnlichen Küpenblaus entspricht. Auch auf Wolle kann man die Walk- wie die Säure-Echtheit des β-Naphtalinindigos mit der des gewöhnlichen Küpenblaus auf eine Stufe stellen.«

Ausserdem hat sich die Firma E. Michaelis & Co. in Cottbus mit dem neuen Farbstoff beschäftigt, und Hr. Michaelis giebt darüber an:

»Die Versuchsfärbungen haben ergeben, dass mit Naphtalinindigo eine Gruppe vollkommen echter Modefarben ohne Kochung erzielt wird, wie solches bisher ohne vorheriges Anküpen und nachherige Kochung nicht möglich war.

Die erzielten Farben haben ziemlich stumpfen Ton, es wird in den meisten Fällen eine Auffrischung durch Nachkochung mit rothem Farbstoff erforderlich sein.«

Mit Rücksicht auf diese Eigenschaften des Farbstoffs scheinen mir auch die Sulfosäuren von Naphtalinindigo einige Bedeutung zu haben.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, und zwar scheint sich aus α-Naphtalinindigo gleich Disulfosäure zu bilden. Nachdem der Farbstoff einige Tage mit einem Ueberschuss an Schwefelsäure gestanden hatte, schwamm auf der rothvioletten Lösung ein dicker Brei, der sich über Glaswolle absaugen und auf Thon trocknen liess.

Zur Reinigung wurde diese Sulfosäure in Alkohol gelöst und durch Aether gefällt: aus der purpurrothen, alkoholischen Lösung fallen grüne Flocken, die durch Wiederholung dieses Processes reiner werden, aber weder selbst krystallisirt zu erhalten waren, noch krystallisirte Salze lieferten. Zwei Schwefelbestimmungen, mit der Säure

ausgeführt, gaben 11.06 und 11.27 pCt. Schwefel. Für Disulfosäure berechnen sich 12.26 pCt. Schwefel, für Monosulfosäure 7.24 pCt. Schwefel.

Das Verhalten von β-Naphtalinindigo gegen Schwefelsäure ist ein etwas anderes.

Die unter gleichen Bedingungen aus dunkel grünlich-blauer Flüssigkeit ausgeschiedene und in angegebener Weise gereinigte, deutlich krystallinische Sulfosäure war offenbar die **Monosulfosäure**: nach dem Trocknen bei 180° wurden 7.87 pCt. Schwefel gefunden. Diese Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre Lösung ist in durchfallendem Lichte purpurroth; sie färbt aber grün, wie noch näher angegeben wird.

Die Alkalisalze scheiden sich flockig ab, wenn man der Säurelösung Chlornatrium, Chlorkalium u. s. w. in Lösung zufügt. Wie die Säure aus alkoholischer Lösung durch Aether, so werden diese Salze durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt und dadurch reiner erhalten.

Die durch Erhitzen von β-Naphtalinindigo mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Sulfosäuren waren nicht zu trennen. Zur Herstellung bestimmter Verbindungen, die mehrere Schwefelsäurereste enthalten, diente daher rauchende Säure. Lässt man den Farbstoff mit Säure, welche 25 pCt. Anhydrid enthält, einige Tage stehen und giesst dann die entstandene blauschwarze Lösung tropfenweise auf Eis, so entsteht eine rothe Lösung, die beim Stehen in 24 Stunden, beim Verdünnen oder Erwärmen schneller völlig grün wird. Sie lässt sich ohne Rückstand filtriren und in Kaliumsalz verwandeln, welches hauptsächlich aus feinen Nadeln besteht, aber von einigen beigemengten Flocken nicht zu trennen war.

Das bei 180° getrocknete Salz ergab bei der Analyse:

17.612 K *und* 13.6 S,

während sich für trisulfosaures Salz berechnen:

16.34 K und 13.41 S.

Dem entsprechend ergab das Natriumsalz 13.90 pCt. Schwefel, während sich 14.38 pCt. berechnen.

Auch die beim Erhitzen mit rauchender Säure erhaltenen Säuren gaben bei der Analyse Zahlen, welche auf **Trisulfosäure** passen.

Reinigen kann man diese Säuren auch dadurch, dass man sie in alkoholischer Lösung mit Wolle zusammenbringt und den auf der Faser haftenden Niederschlag durch Wasser abwäscht. So gereinigte Proben gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für Trisulfosäure: C 47.84, H 2.32, N 4.65, S 15.95.
Gef.: » 47.09, » 2.10, » 4.45, » 14.97.

Tetrasulfosäure lässt sich durch Anwendung von rauchender Säure, die mehr Anhydrid enthält, sowie mittels Chlorsulfonsäure darstellen:

1. β-Naphtalinindigo, mit rauchender Säure von 40 pCt. Anhydrid $2^1/_2$ Stunden auf 50—60° erhitzt, lieferte eine Sulfosäure, deren Kaliumsalz mit folgendem Ergebniss analysirt wurde:

Ber. für tetrasulfosaures Kalium: C 34.53, H 1.20, K 18.70, S 15.35, N 3.36.
Gef.: » 35.10, » 2.77, » 18.07, » 14.86, » 3.84.

2. Mit Chlorsulfonsäure wurde 5 Stunden auf 110° erhitzt. Auf Eis schieden sich nachher rothe Flocken ab, die mit grüner Farbe in Lösung gingen. Das Kaliumsalz ergab:

17.68 K und 15.24 S,

während sich für tetrasulfosaures Salz die eben angegebenen Mengen berechnen.

Ueber das Färben mit den Sulfosäuren ist Folgendes zu bemerken:

Seide nimmt die freie Säure aus wässriger Lösung beim Kochen vollständig auf. Wolle wurde in der Weise gefärbt, dass 500 g Wasser mit 5 g Wolle auf 80° erwärmt, dann 0.05 g Farbstoff, in Wasser gelöst, zugefügt und zum Kochen erhitzt wurde. Dann wurden 5 ccm einer 20-procentigen Glaubersalzlösung und allmählich 5 ccm 5-procentiger Schwefelsäure zugefügt.

Auf Wolle färben die verschiedenen Sulfosäuren alle ziemlich gleich und zwar bläulich-grün. Der Farbenton ist lebhafter, als der durch die Küpe erzeugte. Die Sulfosäuren egalisiren nicht so gut, wie der blaue Indigcarmin; dagegen sind sie erheblich beständiger gegen das Licht und vollkommen walkecht.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

---

187. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone. I. Ueber stickstoffhaltige Derivate des Sulfonals.

[Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.]

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.)

Nachdem Baumann in seinen grundlegenden Arbeiten gezeigt hatte, dass durch Condensation der Ketone mit Mercaptanen und Oxydation der Condensationsproducte Disulfone entstehen, ist vielfach versucht worden, Substitutionsproducte des einfachsten und wichtigsten dieser Disulfone, des Sulfonals, zu erhalten. Baumann selbst stellte fest, dass es nicht gelingt, durch Einwirkung der Halogene auf das Sulfonal eine Substitution von Wasserstoff zu bewerkstelligen.

Dagegen wurde Chlorsulfonal später von Autenrieth[1]) durch entsprechende Behandlung des Chloracetons dargestellt. Alle weiteren Versuche jedoch, das Chlor des Chlorsulfonals durch andere Gruppen, insbesondere durch die Amidogruppe, zu ersetzen, verliefen negativ. Die Versuche Autenrieth's ergaben, dass das Chlor in diesem Complex auf keine Weise austauschbar ist, und durch zahlreiche eigene Versuche fand ich dieses Ergebniss bestätigt. Als dann später das Amidoaceton bekannt geworden war, versuchten Gabriel und Posner[2]), dasselbe direct mit Aethylmercaptan zu condensiren, und so zum Amidosulfonal zu gelangen, aber auch diese Versuche verliefen resultatlos. Nur aus einem Derivat des Amidoacetons, dem Phtalimidoaceton, liess sich das entsprechende Condensationsproduct, das Phtalimidoacetonäthylmercaptol, darstellen. Bei dem Versuch, aus dieser Verbindung nach der bekannten Methode durch Spaltung mit Salzsäure das Amidoacetonäthylmercaptol zu gewinnen, wurde gleichzeitig mit der Phtalsäure Aethylmercaptan abgespalten und Amidoacetonchlorhydrat erhalten. In der vorliegenden Arbeit gelang es mir nun, das lange gesuchte Amidosulfonal auf einem Umwege glatt zu gewinnen. Während nämlich das Phtalimidoacetonmercaptol durch Salzsäure völlig gespalten wird, kann man dasselbe durch Oxydation leicht in das Phtalimidosulfonal überführen, und dieses ist so beständig, dass sich seine Spaltung in Phtalsäure und Amidosulfonal durch Erhitzen mit Salzsäure vollkommen glatt durchführen lässt. Das Amidosulfonal ist eine sehr beständige, wohlcharakterisirte und gut krystallisirende Base. Mit Rücksicht auf die eventuelle therapeutische Verwendbarkeit des Amidosulfonals, ist seine Darstellung zum Patente angemeldet worden.

Da die Möglichkeit vorlag, aus dem Isonitrosoaceton ein Isonitrososulfonal und aus diesem durch Reduction das Amidosulfonal darzustellen, hatte ich meine Versuche auch auf diese Verbindung ausgedehnt. Die Darstellung des Isonitrososulfonals gelang auch, doch ergaben die verschiedenartigsten Versuche, dasselbe zu reduciren, kein Resultat. Nach anderer Seite hin lieferte jedoch die Untersuchung dieser Verbindungen ganz interessante Ergebnisse. Während nämlich das aus dem freien Isonitrosoaceton gewonnene Sulfon nach seinen Analysen wohl zweifellos das normale Isonitrososulfonal,

$$CH_3 . C(SO_2 C_2 H_5)_2 . CH : N . OH,$$

ist, entstehen bei Verwendung des Methylisonitrosoacetons und Aethylisonitrosoacetons wohlcharakterisirte Verbindungen von weit höherem Schwefelgehalt. Die Analysen dieser letzteren sprechen mit Bestimmtheit dafür, dass hier ausser den beiden erwarteten Aethylsulfongruppen noch eine dritte eingetreten ist. Es schien zunächst nicht unmöglich,

[1]) Diese Berichte 24, 166. [2]) Diese Berichte 27, 1041.

dass der höhere Schwefelgehalt von unvollständiger Oxydation der Thioäthylgruppen herrührt. Dies wird jedoch dadurch unwahrscheinlich, dass diese Körper um so besser entstehen, mit je grösserem Ueberschuss von Permanganat gearbeitet wird und dass aus ihren nicht mehr krystallisirenden Mutterlaugen durch erneute Oxydation stets wieder neue Mengen derselben Substanz krystallisirt erhalten werden. Ausserdem charakterisirt die ausserordentlich grosse Beständigkeit gerade dieser Verbindungen gegen Säuren dieselben als Sulfonalderivate und schliesst die Gegenwart von Thioäthylgruppen geradezu aus. Schliesslich weisen auch die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmungen, trotz ihrer im experimentellen Theil besprochenen geringeren Zuverlässigkeit, mit Bestimmtheit auf die Formel mit drei Aethylsulfongruppen hin. Unter dieser Voraussetzung schien es am wahrscheinlichsten, dass auch das Methoxyl bezw. Aethoxyl der Methyl- oder Aethyl-Isonitrosogruppe durch C_2H_5S und bei der Oxydation durch $C_2H_5SO_2$ ersetzt worden war. In diesem Falle mussten jedoch Methyl- und Aethyl-Isonitrosoaceton ein und dasselbe Sulfonderivat liefern. Da dies nicht der Fall ist, bleibt für den Verlauf der Reaction wohl nur noch folgende Erklärung: Ausser dem normalen Ersatz des Ketonsauerstoffs durch zwei Mercaptogruppen unter Wasseraustritt hat sich noch ein Molekül Mercaptan an die doppelte Bindung der Isonitrosogruppe angelagert.

$$RO.N:CH.CO.CH_3 + 3C_2H_5.SH$$
$$= RO.NH.CH(SC_2H_5).C(SC_2H_5)_2.CH_3 + H_2O.$$

Diese Anlagerung kann natürlich auch im umgekehrten Sinne stattgefunden haben, d. h. so, dass die Sulfäthylgruppe neben der Oxalkylgruppe am Stickstoff steht, doch scheint mir die vorstehende Annahme wahrscheinlicher. Die schliesslich entstehenden Oxydationsproducte wären demnach

$$RO.NH.CH(SO_2C_2H_5).C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3,$$

für welche Formel die Analysenergebnisse sprechen.

Da für eine solche Anlagerung von Aethylmercaptan an eine doppelte Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung meines Wissens noch kein Analogon bekannt war, schien es mir wünschenswerth zu prüfen, ob eine solche auch in anderen analogen Fällen stattfindet. Um die Analogie möglichst vollkommen zu gestalten, wählte ich eine Verbindung, bei der in der Nähe der Isonitrosogruppe eine dem Carbonyl des Isonitrosoacetons entsprechende negative Gruppe vorhanden war. Hierfür schien mir das Oxim einer Ketosäure geeignet, und zwar benutzte ich dasjenige der Lävulinsäure, die mir gerade zur Hand war. Der Versuch zeigte, dass das Oxim sich unter dem Einfluss von trockenem Chlorwasserstoff thatsächlich mit Aethylmercaptan verbindet. Da nun die Carboxylgruppe erfahrungsgemäss gegen Mer-

captan unempfindlich ist, so zeigt der Versuch mit ziemlicher Sicherheit, dass eine derartige doppelte Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung mit Mercaptan zu reagiren vermag. Ein Oxydationsproduct konnte allerdings nicht isolirt werden.

Wenn eine solche Anlagerung bei den Alkylisonitrosoacetonen, nicht aber bei dem Isonitrosoaceton selbst, stattfindet, so muss man für dasselbe wohl Tautomerie annehmen. Das freie Isonitrosoaceton scheint wenigstens danach bei dieser Reaction nicht als solches, sondern als wahre Nitrosoverbindung $O:N.CH_2.CO.CH_3$ zu reagiren, in welcher keine doppelte Stickstoffkohlenstoffbindung für die Anlagerung des dritten Mercaptans vorhanden ist. Bei den alkylirten Verbindungen ist dieser Uebergang in die tautomere Nitrosoform erschwert, hier kann also eine Anlagerung von Mercaptan an die doppelte Bindung ungehindert stattfinden.

Ebenso, wie aus dem Phtalimidoaceton das Amidosulfonal entsteht, musste sich auch aus dem Diphtalimidoaceton das Diamidosulfonal darstellen lassen. Dies scheint thatsächlich der Fall zu sein, doch ist die Reaction ausserordentlich unbequem, weil das Diphtalimidoaceton nur beim Erhitzen unter Druck mit Mercaptan und Chlorwasserstoff reagirt, andererseits aber in allen Lösungsmitteln so schwierig löslich ist, dass in Bombenröhren immer nur äusserst kleine Quantitäten verarbeitet werden können. Die Versuche hierüber sollen noch weiter fortgesetzt werden; so soll versucht werden, ob sich die Reaction dadurch bequemer gestalten lässt, dass an Stelle des Diphtalimidoacetons ein anderes acidylirtes Diamidoaceton angewandt wird, da ja nach den Versuchen von Gabriel und Posner durch die Gegenwart freier Amidogruppen die Reactionsfähigkeit des Carbonyls gegen Mercaptan aufgehoben wird.

Bei den Versuchen mit Diphtalimidoaceton gelangte ich noch zu einem anderen Ergebniss, das mir mittheilenswerth erscheint. Das Diphtalimidoaceton wird nach der Vorschrift von Gabriel und Posner[1]) durch Oxydation von Oxytrimethylendiphtalimid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.CH_2.CH(OH).CH_2.N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4,$$

(aus *s*-Dichlorhydrin und Phtalimidkalium) mittels Chromsäure dargestellt, und nach seinem ganzen Verhalten kann kein Zweifel obwalten, dass es ein wahres Acetonderivat ist. Nun entsteht bei der Oxydation von *s*-Dichlorhydrin mittels Chromsäure nach dem Verfahren von Hörmann[2]) eine Verbindung von der Zusammensetzung des Dichloracetons. Cloëz, der dann später wieder über dieses vermeintliche Dichloraceton arbeitete[3]), kam zu der Vermuthung, dass

[1]) Diese Berichte 27, 1042. [2]) Diese Berichte 18, 1707.
[3]) Ann. d. Chem. [6] 9, 172.

diese Verbindung kein wahres Ketoderivat sei. Dies konnte durch die Untersuchung entschieden werden, ob das vermeintliche Dichloraceton mit Phtalimidkalium das vorgenannte wahre Diphtalimidoaceton oder eine andere, isomere Verbindung liefert. Thatsächlich ist letzteres der Fall. Es entsteht ein Körper, der von dem wahren Diphtalimidoaceton scharf unterschieden ist, jedoch die gleiche Zusammensetzung hat. Hierdurch ist bewiesen, dass das durch Oxydation von *s*-Dichlorhydrin entstehende Product nicht Dichloraceton ist. Diese, sowie die mit Phtalimidkalium entstehende Verbindung sind demnach als Pseudodichloraceton und Pseudodiphtalimidoaceton zu bezeichnen. Für die Constitution des ersteren ist, wie schon Cloëz angiebt, nur die Formel $Cl.CH.\underset{\underset{O}{\|}}{CH}.CH_2Cl$ denkbar, die dann natürlich auch der Phtalimidoverbindung zu Grunde liegt.

Experimenteller Theil.

1. Darstellung des Amidosulfonals. Wenn man nach der Vorschrift von Gabriel und Posner (l. c.) Acetonylphtalimid, $CH_3.CO.CH_2.N<^{CO}_{CO}>C_6H_4$, in der fünffachen Menge 90-procentiger Essigsäure löst, mit zwei Molekülen Aethylmerkaptan versetzt und unter Kühlung einen Strom trockner Salzsäure einleitet, so erstarrt die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einem Brei weisser Krystalle, die

Phtalimidoacetonäthylmercaptol,

$$CH_3.C(SC_2H_5)_2.CH_2.N<^{CO}_{CO}>C_6H_4,$$

darstellen. Für die Weiterverarbeitung versetzt man die erstarrte Masse ohne Weiteres mit Wasser, um die gesammte Menge der Verbindung aus der Essigsäurelösung auszufällen, saugt ab, wäscht mit Wasser aus und löst das so gewonnene Rohproduct in der etwa 10-fachen Menge kalten Eisessigs wieder auf. Hierbei muss jede Erwärmung vermieden werden, da warme Essigsäure bereits spaltend auf das Merkaptol einwirkt. Fügt man zu dieser Lösung eine kalte gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat, so verschwindet die rothe Farbe sofort. Die Flüssigkeit wird braungelb und bald beginnt die Ausscheidung von braunen Flocken, die theils Manganoxyd, theils das neue Disulfon sind. Man fährt mit dem Zusatz von Permanganatlösung unter Vermeidung bedeutender Erwärmung so lange fort, bis die Flüssigkeit auch nach kräftigem Durchschütteln dauernd rothbraun bleibt und beim Ausfliessenlassen eines Tropfens auf Filtrirpapier einen deutlichen Ueberschuss an Permanganat erkennen lässt, wozu ziemlich grosse Flüssigkeitsmengen erforderlich sind. Dann leitet man durch

die ganze Flüssigkeit einen kräftigen Strom von schwefliger Säure, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Nachdem auf diese Weise alle Manganverbindungen in Lösung gebracht sind, ist die Flüssigkeit von einer reichlichen Menge weisser, silberglänzender Schüppchen erfüllt, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Dieselben sind fast reines Phtalimidoacetondiäthyldisulfon (Phtalimidosulfonal), $C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$, und krystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol in schneeweissen, grossen, glänzenden Blättern, die bei 175—177° (corr.) schmelzen. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig.

$C_{15}H_{19}NO_6S_2$. Ber. C 48.3, H 5.1, N 3.8, S 17.2.
Gef. » 48.6, » 5.2, » 3.8, » 17.3.

Verreibt man Phtalimidosulfonal mit der etwa fünffachen Menge starker Kalilauge und erwärmt, so verschwinden die Krystallschuppen und am Boden des Gefässes sammelt sich ein schweres, gelbes Oel an, das beim Erkalten zähe wird und in Wasser sehr leicht löslich ist. Es ist ein Kaliumsalz, denn wenn man dasselbe nach dem Abgiessen der überstehenden Kalilauge in Wasser löst, von geringen Mengen ungelöst bleibender Ausgangssubstanz abfiltrirt und ansäuert, so fällt eine Säure als schleimiger Niederschlag aus, der mit der Zeit fest wird. Derselbe ist nach seinem Verhalten gegen Salzsäure Acetonylphtalaminsäurediäthyldisulfon (Sulfonalphtalaminsäure), $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_2.HN.CO.C_6H_4.COOH$. Kocht man die Phtalaminsäure mit starker Salzsäure, so löst sie sich schnell auf und beim Erkalten scheidet die Flüssigkeit Krystalle von Phtalsäure ab. Die von diesen abfiltrirte Flüssigkeit enthält Amidosulfonalchlorhydrat, das beim vorsichtigen Eindampfen zurückbleibt.

Für die Gewinnung des reinen Amidosulfonals ist es vortheilhafter und bequemer, das Phtalimidosulfonal direct mit Salzsäure zu spalten, da diese Spaltung völlig quantitativ verläuft. Man erhitzt zu diesem Zweck das Phtalimidosulfonal mit der fünffachen Menge starker Salzsäure im Einschlussrohr drei Stunden lang auf 170°. Der Rohrinhalt scheidet beim Erkalten Phtalsäure ab. Versetzt man die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit unter vorsichtiger Kühlung mit überschüssiger Kalilauge, so scheidet sich die neue Base theilweise als helles Pulver aus, während der Rest durch wiederholtes Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether gewonnen wird. Die Base kann durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden, besser ist es jedoch, erst das Chlorhydrat durch Abdampfen zu isoliren, dieses umzukrystallisiren und aus dem reinen Salz dann die Base in Freiheit zu setzen. Die Base ist das erwartete Amidoacetondiäthyldisulfon (Amidosulfonal), $NH_2.CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$. Sie krystallisirt aus warmem Aether in schönen, kurz-säulenförmigen, zu schiefen Kreuzen

gruppirten, durchsichtigen Krystallen von monoklinem Habitus. Die Krystalle sind schwach doppelbrechend und zeigen im Polarisationsmikroskop gerade und schiefe Auslöschung. Das Amidosulfonal ist etwas löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, aus dem es in nahezu kugelförmigen Gebilden auskrystallisirt, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn. Es schmilzt bei 94—96° (corr.).

$C_7H_{17}NS_2O_4$. Ber. C 34.6, H 7.0, N 5.8, S 26.3.
Gef. » 35.0, » 6.9, » 5.6, » 26.8.

Das Chlorhydrat, $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_2.NH_2.HCl$, bleibt beim Eindampfen der von der Phtalsäure abfiltrirten, salzsauren Flüssigkeit, die bei der Spaltung des Phtalimidosulfonals oder der Phtalaminsäure resultirt, als Syrup zurück, der schnell bröcklig fest wird und sich mit Hülfe von Thierkohle ausgezeichnet aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Es krystallisirt bei schnellem Erkalten in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 190—191° (corr.). Bei langsamer Krystallisation erhält man wohlausgebildete Krystalle von monoklinem Habitus. Es sind schief rhombische Tafeln, mit einem Winkel von 79° und hemipyramidalen Endflächen. Das Salz ist äusserst leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Es zeigt einen zuerst säuerlichen, dann bittersüssen Geschmack.

$C_7H_{18}NS_2O_4Cl$. Ber. Cl 14.1.
Gef. » 14.5.

Die Ausbeute an Amidosulfonal ist ziemlich gut. Man erhält durchschnittlich 50 pCt. von der aus dem Phtalimidoaceton berechneten Menge.

Das Chloroplatinat, $(C_7H_{17}NS_2O_4)_2H_2PtCl_6$, fällt beim Versetzen der wässrigen Lösung des Chlorhydrats mit Platinchloridlösung nicht aus. Erhitzt man jedoch die Flüssigkeit einige Secunden zum Sieden, so krystallisiren beim Erkalten massive, schräg abgeschnittene, orangegelbe Säulen, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{14}H_{36}N_2S_4O_8PtCl_6$. Ber. Pt 22.4.
Gef. » 22.0.

Das Pikrat ist wenig löslich in Wasser, ist aber nur sehr schwierig krystallisirt zu erhalten. Die übrigen Salze, wie Sulfat, Nitrat und Oxalat, sind leicht löslich in Wasser.

Behandelt man eine salzsaure Lösung des Amidosulfonalchlorhydrats mit der berechneten Menge Natriumnitrit, so findet starke Stickstoffentwickelung statt und nach Beendigung der Reaction lässt sich durch Ausschütteln mit Aether ein fast farbloses Oel isoliren, das beim Stehen theilweise krystallisirt. Die auf Thon abgetrockneten Krystalle können nur schwierig aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt werden. Sie schmelzen bei 71—75°. Da die Substanz nur in

ausserordentlich schlechter Ausbeute entsteht und schwer zu reinigen ist, konnte noch nicht entschieden werden, ob das erwartete Oxysulfonal, $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_2.OH$, vorliegt.

Mit der näheren Untersuchung des Amidosulfonals, seiner Derivate und Homologen ist auf meine Veranlassung zur Zeit Hr. cand. Fahrenhorst im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

2. Darstellung von Nitrosoderivaten des Sulfonals.

Löst man 20 g Isonitrosoaceton und 30 g Aethylmercaptan in etwa 50 ccm Aether und leitet unter Kühlung trocknes Salzsäuregas ein, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet sich nach einiger Zeit in zwei Schichten. Wahrscheinlich bildet sich zunächst ein unbeständiges Anlagerungsproduct; denn wenn man die mit Salzsäure gesättigte Flüssigkeit stehen lässt, beginnt bald unter starker Erwärmung eine secundäre Reaction, wobei grosse Mengen Salzsäure entweichen und zugleich der Aether verdampft wird. Es hinterbleibt ein gelbrothes Oel, das, wie sein Verhalten bei der Oxydation zeigt, Isonitroso- oder wahrscheinlicher Nitroso-Acetonäthylmercaptol, $ON.CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$, ist. Es ist leicht zersetzlich und lässt sich daher nicht reinigen. Es wird in Chloroform gelöst und zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird sodann unter mehrmaligem Zusatz einiger ccm Essigsäure so lange mit kalter, gesättigter Permanganatlösung kräftig durchgeschüttelt, bis die wässrige Flüssigkeit nach andauerndem Schütteln noch einen deutlichen Ueberschuss von Kaliumpermanganat zeigt. Dann wird die dunkelbraune Emulsion durch einen kräftigen Strom schwefliger Säure entfärbt. Die farblose Chloroformschicht wird nach der Trennung der Schichten abgelassen und die übrige Flüssigkeit noch mehrmals mit kleinen Chloroformmengen ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Chloroforms auf dem Dampfbad hinterbleibt ein farbloses Oel, das, besonders leicht bei den späteren Ausschüttelungen, erstarrt. Die neue Verbindung wird abgesogen und aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Sie ist aller Wahrscheinlichkeit nach Nitrosoacetondiäthyldisulfon (Nitrososulfonal), $NO.CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$. Dasselbe krystallisirt bei langsamem Verdunsten der Mutterlauge in sechsseitigen, gut ausgebildeten Tafeln, welche einen Prismen- oder Domen-Winkel von 112° haben. Dieselben zeigen gerade Auslöschung, Axenaustritt mit mässigem Axenwinkel auf der grossen Fläche und sehr lebhafte Doppelbrechung. Die Krystalle sind wahrscheinlich rhombisch und hemimorph. Sie besitzen sehr vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis und weniger vollkommene faserige Spaltbarkeit senkrecht dazu. Der Schmelzpunkt liegt bei 104—105° (corr.).

Die Analysen dieser und der weiter unten beschriebenen Nitrosoverbindungen boten ganz unvorhergesehene Schwierigkeiten, indem

dieselben bei der Verbrennung eine gasförmige, anscheinend schwefelhaltige Verbindung abgaben, die sich ausserordentlich leicht der Verbrennung entzieht. Dies wurde zuerst bei den Stickstoffbestimmungen beobachtet, welche bei nicht sehr langsamer Verbrennung unerklärlich grosse Gasmengen lieferten. Bei näherer Prüfung zeigte sich dann, dass das im Azotometer angesammelte Gas mit hellblauer, wenig leuchtender Flamme brennbar war. Diese Verbindung scheint theilweise von starker Kalilauge absorbirt zu werden, denn bei den Kohlenstoffbestimmungen wurden bei schneller Verbrennung sehr viel zu hohe Werthe gefunden. Da die Inconstanz der Analysenwerthe zuerst garnicht zu erklären war, wurden sehr viele Verbrennungen ausgeführt. Dies bedeutete einen grossen Aufwand von Arbeit und Material, da die Nitrosoverbindungen nur in sehr schlechter Ausbeute entstehen und trotz ihrer vorzüglichen Krystallisationsfähigkeit nur mit grossen Verlusten umkrystallisirbar sind. Bei sehr langsamer Verbrennung gelang es aber schliesslich doch, ziemlich übereinstimmende Resultate zu erhalten, und ich glaube, dass die in der Einleitung discutirten Formeln durch die Analysen genügend sichergestellt sind.

$C_7H_{15}NS_2O_5$. Ber. C 32.7, H 5.8, N 5.4, S 24.5.
Gef. » 32.2, 31.9, 32.3, » 5.6, 6.1, 6.0, » 5.6, 6.1, » 25.5.

Die der Zusammensetzung der weiter unten beschriebenen Methyl- und Aethyl-Verbindung entsprechende Formel $OH.NH.CH(SO_2C_2H_5).C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$ würde verlangen C 30.8, H 6.0, N 4.0, S 27.4 und scheint demnach ausgeschlossen.

In gleicher Weise wie das Isonitrosoaceton selbst lässt sich der Methylester desselben mit Mercaptan in ätherischer Lösung unter Einwirkung von trocknem Salzsäuregas condensiren. Das Methylisonitrosoaceton wurde nach der Vorschrift von Ceresole[1]) aus Isonitrosoaceton mit Natriummethylat und Jodmethyl bereitet und als Oel vom Sdp. 115—116° erhalten. Die Reaction mit Mercaptan findet genau wie beim Isonitrosoaceton selbst in zwei Phasen statt. Es wurde ein gelbliches, dickes Oel erhalten, das nicht gereinigt werden konnte, das aber nach seinem Verhalten bei der Oxydation Trithioäthylmethylisonitrosoaceton (Methoxylamido-$\alpha\beta\beta$-trithioäthylpropan), $CH_3O.NH.CH(SC_2H_5).C(SC_2H_5)_2.CH_3$, darstellt. Die Oxydation wurde wie vorher in Chloroformlösung mit Permanganat ausgeführt und lieferte ein Product, das sich aus wenig Alkohol umkrystallisiren liess und nach den Analysen Methylisonitrosoacetontriäthyltrisulfon (Methoxylamidopropan-α-β-β-triäthyltrisulfon), $CH_3O.NH.CH(SO_2C_2H_5).C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$, ist. Dasselbe krystallisirt in ausserordentlich schön ausgebildeten farblosen Tafeln, welche eine schief zur Hauptfläche

[1]) Diese Berichte 16, 833.

stehende Zone von drei Flächenpaaren und ein unsymmetrisch gelegenes viertes erkennen lassen. Die Auslöschung und die Flächenvertheilung deuten auf triklines System. Lichtbrechung und Doppelbrechung sind schwach. Auf der Hauptfläche tritt eine Axe aus mit einem deutlich begrenzten Absorptionsbüschel. Vollkommene Spaltbarkeit senkrecht zur Tafelfläche. Der Schmelzpunkt liegt bei 72° (corr.).

$C_{10}H_{23}NS_3O_7$.	Ber. C 32.8.		H 6.3.
	Gef. » 32.4, 32.7, 33.1, 32.6.	»	6.4, 6.6, 6.4, 6.5.
	Ber. N 3.8.	S 26.3.	
	Gef. » 3.4, 3.3, »	27.6, 28.2, 28.5.	

Die für das normale Methylisonitrososulfonal erwartete Formel $CH_3O.N.CH.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$ verlangt: C 35.4, H 6.3, N 5.2, S 23.6.

Da es zunächst nicht unwahrscheinlich erschien, dass die unerwartet eingetretene dritte Thioäthylgruppe an Stelle der Methoxylgruppe getreten war, zog ich zur Entscheidung dieser Frage auch das Aethylisonitrosoaceton in den Kreis dieser Untersuchung. War die Methoxylgruppe verdrängt worden, so musste aus der Aethylverbindung aller Voraussicht nach die gleiche Schwefelverbindung entstehen. Wie schon in der Einleitung erwähnt, sind aber die entstehenden Producte nach Schmelzpunkt, Analyse und krystallographischem Charakter verschieden, sodass in beiden Fällen das Methoxyl oder Aethoxyl intact geblieben sein muss.

Das *Aethylisonitrosoaceton* (Oel vom Sdp. 130°) wird in analoger Weise dargestellt wie der Methylester, entsteht aber in weit besserer Ausbeute. Da hier auch die Weiterverarbeitung leidliche Ausbeuten liefert, ist die entsprechende Sulfonverbindung im Gegensatz zu den beiden vorigen einigermaassen leicht zugänglich und soll daher später noch eingehender untersucht werden. In gleicher Weise wie die beiden anderen Nitrosoverbindungen liefert das Aethylisonitrosoaceton bei der Condensation mit Mercaptan ein röthlich-gelbes Oel, dem die Formel $C_2H_5O.NH.CH(SC_2H_5).C(SC_2H_5)_2.CH_3$, Trithioäthyläthylisonitrosoaceton (Aethoxylamido-α-β-β-trithioäthylpropan), zuertheilt werden muss. Das primär entstehende Reactionsproduct krystallisirt hier bei sorgfältiger Kühlung sofort in schönen Nadeln oder Platten, die sich aber, auch nach dem Absaugen auf Thon, sehr schnell unter Abgabe von Chlorwasserstoff verflüssigen und das ebengenannte Oel hinterlassen, also höchst wahrscheinlich ein loses Chlorwasserstoffanlagerungsproduct desselben darstellen. Das Oel, das sich auch hier nicht reinigen liess, wurde wie vorher in Chloroformlösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Nach dem Entfärben mit schwefliger Säure wird das Chloroform abgedampft und der Rückstand zum Krystallisiren stehen gelassen. Das dann

von den gebildeten Krystallen abgesogene Oel liefert bei erneuter Oxydation noch bedeutende Mengen derselben Verbindung in krystallisirtem Zustande, und bei Verarbeitung grosser Quantitäten empfiehlt es sich, diesen Process noch mehrmals zu wiederholen. Das entstehende Product ist der Analyse nach: Aethylisonitrosoacetontriäthyltrisulfon (Aethoxylamidopropan-α-β-β-triäthyltrisulfon), $C_2H_5O.NH.CH(SO_2C_2H_5).C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$. Diese Verbindung schmilzt bei 76° (corr.) und zeichnet sich wiederum durch ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit aus. Sie ist leicht löslich in heissem Essigester und Alkohol und ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Aus Alkohol und Wasser lässt sie sich gut umkrystallisiren. Bei langsamer Abscheidung entstehen aus Alkohol lang-prismatische, farblose Krystalle, welche ein Prisma mit Winkel von ca. 100°, ein Pinakoïd und am Ende eine Pyramide zeigen. Sie sind rhombisch, von geringer Doppelbrechung und schiefem, undeutlichem Axenaustritt auf der Prismenfläche.

$C_{11}H_{23}NS_3O_7$. Ber. C 34.8. H 6.6. N 3.7. S 25.3.
Gef. » 34.3, 34.8, 34.0, » 6.7, 7.0, 6.7, » 3.8, 3.1, » 24.9, 26.0.

Die Verbindung ist ausserordentlich beständig. Sie verändert sich beim Kochen sowohl mit verdünnter, als auch mit starker Salzsäure anscheinend garnicht, sondern lässt sich aus der Lösung wieder unverändert ausäthern. Bei zweistündigem Erhitzen im Rohr auf 200° zeigt sich etwas Chloräthyl, doch wird auch hier die Hauptmenge der Substanz wiedergewonnen. Erst bei siebenstündigem Erhitzen auf 210° findet reichliche Chloräthylbildung statt, doch ist dann der Rohrinhalt schwarz und liefert kein fassbares Product. Auch die verschiedensten Reductionsversuche ergaben stets nur unveränderte Ausgangsverbindung. Erhitzt man die Substanz für sich auf 185°, so scheint Zersetzung einzutreten. Wenigstens findet bei dieser Temperatur beträchtliche Gasentwickelung statt. Erhitzt man bis zum Aufhören derselben, so lässt sich aus dem Rückstand mit Aether eine krystallisirende Substanz extrahiren, die bei ca. 57° schmilzt und noch näher untersucht werden soll.

Ich möchte an dieser Stelle noch erwähnen, dass sich auch Nitrosoacetessigester mit Mercaptan in gleicher Weise wie die Nitrosoacetone condensiren lässt, jedoch konnte das bei der Oxydation entstehende Product noch nicht in genügender Menge krystallisirt erhalten werden.

3. Vorversuche zur Darstellung des Diamidosulfonals. Um auf eine der Darstellung des Amidosulfonals analoge Weise zum Diamidosulfonal zu gelangen, wurde versucht, Diphtalimidoaceton[1]) mit Mercaptan zu condensiren. Die Versuche wurden durch die

[1]) Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 1042.

ausserordentliche Schwerlöslichkeit der genannten Verbindung in allen Lösungsmitteln sehr erschwert. Bei gewöhnlicher Temperatur konnte überhaupt keine Reaction erreicht werden, doch findet eine solche statt, wenn man eine Lösung des Diphtalimidoacetons in Eisessig mit Salzsäuregas sättigt und im Einschlussrohr längere Zeit mit Mercaptan auf 60—70° erhitzt. Da in den verwendbaren Eisessigmengen jedoch nur äusserst wenig Substanz in Lösung bleibt, gelang es noch nicht, genügend grosse Mengen der hierher gehörigen Producte für die weitere Untersuchung zu gewinnen. Das aus dem Rohrinhalt mit Wasser ausgefällte Pulver, das jedenfalls Diphtalimidoaceton-äthylmercaptol, $\left[C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.CH_2\right]_2 C(SC_2H_5)_2$, darstellt, schmilzt bei etwa 176—177°. Es liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Verbindung, die aus Eisessig in Warzen vom Schmp. 218—220° krystallisirt und demnach Diphtalimidosulfonal, $\left[C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.CH_2\right]_2.C(SO_2C_2H_5)_2$, sein dürfte. Beide Verbindungen konnten noch nicht analysirt werden. Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

4. Ueber Pseudodichloraceton und Pseudodiphtalimidoaceton. Wie in der Einleitung ausgeführt ist, wurden die hier beschriebenen Versuche angestellt, um nachzuweisen, ob das nach dem Verfahren von Hörmann (loc. cit.) durch Oxydation von *s*-Dichlorhydrin entstehende Product Dichloraceton ist oder nicht. Im ersteren Falle musste dasselbe mit Phtalimidkalium eine Phtalimidoverbindung geben, die identisch war mit dem Diphtalimidoaceton von Gabriel und Posner (loc. cit.). Wie schon erwähnt, ist dies nicht der Fall. Die Hörmann'sche Verbindung stellt also ein Isomeres des Dichloracetons dar und ist als Pseudodichloraceton zu bezeichnen.

Verreibt man 8 g Pseudodichloraceton mit 23.3 g Phtalimidkalium und erhitzt 1½ Stunden auf 180—200°, so resultirt eine fast schwarze Schmelze, die beim Erkalten erstarrt. Dieselbe ergiebt beim Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Wasser oder aus Eisessig schöne weisse Krystalle, deren Schmelzpunkt auch durch häufiges Umkrystallisiren nicht höher als 220° steigt. Das wahre Diphtalimidoaceton, das durch Oxydation von Oxytrimethylendiphtalimid,

$$\left[C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.CH_2\right]_3 CH.OH,$$

erhalten wird, schmilzt bei 268°. Da Hörmann angiebt, dass das nach seinem Verfahren dargestellte Dichloraceton nur schwierig von dem unverändert gebliebenen Dichlorhydrin zu trennen ist, schien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das aus demselben dargestellte Phtalimidoproduct durch Oxytrimethylendiphtalimid verunreinigt und von demselben durch Krystallisation nicht völlig zu befreien war, und

dass diese Verunreinigung den Schmelzpunkt herabdrückte. Das ganze Product wurde daher in Eisessig gelöst und mit soviel Chromsäure im Wasserbad erhitzt, als zur Oxydation der gleichen Menge reinen Oxytrimethylendiphtalimids ausgereicht hätte. Das beim Erkalten ausfallende Krystallmehl zeigt aber auch jetzt den unveränderten Schmelzpunkt 220° und kann demnach nicht durch Oxytrimethylendiphtalimid verunreinigt sein. Da die Analyse zeigt, dass die neue Verbindung dem Diphtalimidoaceton isomer ist, ist diese mit Pseudodiphtalimidoaceton zu bezeichnen und hat wohl zweifellos die Constitution

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.\underset{\diagdown O \diagup}{CH}.CH.CH_2.N<^{CO}_{CO}>C_6H_4.$$

Sie ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, etwas löslich in heissem Wasser und sehr wenig löslich in allen kalten Lösungmitteln.

$C_{19}H_{12}N_2O_5$. Ber. C 65.5, H 3.5, N 8.1.
Gef. » 65.2, » 3.7, » 8.5.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. Deecke, der die Freundlichkeit hatte, die krystallographischen Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen zu untersuchen, und Hrn. Dr. Weil, der mich bei den vorliegenden Untersuchungen mit Eifer und Geschick unterstützte, verbindlichst zu danken.

Greifswald, März 1899.

188. C. Paal und C. Benker: Beiträge zur Kenntniss der sterischen Hinderung chemischer Reactionen. I. Ueber *p*-Nitrobenzylbasen.

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

(Eingegangen am 24. April.)

Gelegentlich synthetischer Versuche in der Chinazolinreihe nach der von M. Busch und dem Einen von uns aufgefundenen Methode der Darstellung von Dihydrochinazolinen durch Reduction acylirter *o*-Nitrobenzylamine[1]) wurde die Beobachtung gemacht, dass gewisse Störungen im Reactionsverlaufe eintreten, wenn als Ausgangsmaterialien für die Darstellung der *o*-Nitrobenzylbasen orthosubstituirte, aromatische Amine an Stelle der normal reagirenden *m*- und *p*-Derivate[2]) gewählt wurden. In besonders auffallender Weise

[1]) Diese Berichte 22, 2683.

[2]) Diese Berichte 23, 2634; 24, 3049; Journ. für prakt. Chem. [2] 48, 537; 54, 258.

machte sich die reactionserschwerende bezw. hindernde Wirkung einer in Orthostellung befindlichen Nitrogruppe geltend. So fanden Kromschröder und der Eine von uns[1]), dass die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf *o*-Nitranilin nur sehr geringe Ausbeuten an *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin liefert, während die Reaction mit *m*- und *p*-Nitranilin sehr glatt verläuft.

Die orthoständige Nitrogruppe bewirkt demnach eine Erschwerung des Reactionsverlaufs. Noch viel schärfer tritt diese hemmende Wirkung beim Versuche hervor, das *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin zu acyliren, was auf keine Weise gelingt, während die entsprechenden *m*- und *p*-Nitranilinderivate sich leicht formyliren und acetyliren lassen (loc. cit.). G. Kromschröder und der Eine von uns wiesen darauf hin, dass das vorstehend angeführte, eigenartige Verhalten des *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilins auf stereochemische Ursache zurückzuführen sei (loc. cit.), eine Annahme, die in neuerer Zeit von einer Reihe von Forschern[2]) zur Erklärung des anormalen chemischen Verhaltens orthosubstituirter, aromatischer Verbindungen herangezogen wurde. Die Versuche W. Schilling's und des Einen von uns über *o*-Nitrobenzyl-*o*-anisidin und seine Derivate[3]) ergaben ferner in Uebereinstimmung mit den Erfahrungen von V. Meyer und van Loon (loc. cit.), dass nicht nur die Orthostellung eines beliebigen Substituenten, sondern auch die chemische Natur des letzteren den Verlauf bestimmter chemischer Vorgänge erheblich beeinflusst. Während, wie vorstehend angegeben, die Acetylirung beim *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin nicht ausführbar ist, lässt sich das entsprechende *o*-Anisidinderivat formyliren. Diese Formylverbindung liefert aber im Gegensatz zu allen anderen, bisher untersuchten *o*-Nitrobenzylformylbasen bei vorsichtiger Reduction nicht direct die Dihydrochinazolinbase, sondern *o*-Amidobenzyl-*o*-formanisidin. Diese sonst nicht beobachtete Beständigkeit der *o*-Amidoformylverbindung, bezw. der der Ringschliessung entgegenwirkende Widerstand muss ebenfalls auf den

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 54, 265.

[2]) Kehrmann, diese Berichte 21, 3315; 27, 3344: Journ. für prakt. Chem. [2] 40, 257. Hantzsch, diese Berichte 23, 2769. Küster und Stallberg, Ann. d. Chem. 278, 207. Victor Meyer, diese Berichte 27, 510, 1580, 3146; 28, 182, 1254, 2773, 3197; 29, 830, 839, 1397. Baum, diese Berichte 28, 3207. M. Busch, Journ. für prakt. Chem. [2] 51, 113; 52, 273; 53, 414; 55, 356. Jacobson, Ann. d. Chem. 287, 118; 308, 290; diese Berichte 31, 890. Anschütz, diese Berichte 30, 221. Wegscheider, Monatsh. f. Chem. 16, 75; diese Berichte 28, 1468, 2535. Bischoff, diese Berichte 30, 2478, 2772; 31, 3024. Wedekind, diese Berichte 31, 1746. Scholtz, diese Berichte 31, 414, 627. Friedländer, Monatsh. f. Chem. 19, 627.

[3]) Journ. für prakt. Chem. [2] 54, 277.

sterischen Einfluss der orthoständigen Methoxylgruppe zurückgeführt werden. In dieser Hinsicht liefern die schönen Arbeiten von M. Busch (loc. cit.) sowie diejenigen von M. Scholtz (loc. cit.) ein reiches Beobachtungsmaterial über die Wirkung der Orthosubstituenten auf den Verlauf der Synthese ringförmiger Verbindungen und auf die chemische Stabilität der betreffenden Ringsysteme. Es war zu erwarten, dass die aus *p*-Nitrobenzylchlorid und aromatischen Aminen darstellbaren *p*-Nitrobenzylbasen sich bei der Acylirung den entsprechenden *o*-Nitrobenzylderivaten analog verhalten würden. Diese Annahme wird durch die nachstehend zu beschreibenden Versuche bestätigt.

Ueber die Einwirkung des *p*-Nitrobenzylchlorids auf einige aliphatische Amine und auf Anilin wurde von dem Einen von uns und H. Sprenger[1]) berichtet. Wir haben nun *p*-Nitrobenzylchlorid auf *o*-Anisidin und die drei Nitraniline einwirken lassen und die so erhaltenen *p*-Nitrobenzylbasen zu acyliren versucht. Von den vier Verbindungen widerstand, in vollkommener Uebereinstimmung mit den bei dem analogen *o*-Nitrobenzylamin gemachten Erfahrungen, nur das *p*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin der Einführung der Formyl- und Acetyl-Gruppe.

Ferner wurde auch die Einführung des Phenylcarbaminrestes in die vier *p*-Nitrobenzylbasen durch Einwirkung von Phenyl-*i*-cyanat versucht:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2.NH.R\end{cases} + C_6H_5.N:CO = C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2.N.R\end{cases}\begin{matrix}CO.NH.C_6H_5\\ \cdot\end{matrix}$$

Reactionsfähig erwiesen sich nur *p*-Nitrobenzyl-*o*-anisidin und *p*-Nitrobenzyl-*m*-nitranilin, während unserer Erwartung entsprechend *p*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin mit Phenylcyanat nicht reagirte. Ebensowenig gelang es uns aber bis jetzt, entgegen unserer Voraussetzung, das *i*-Cyanat mit *p*-Nitrobenzyl-*p*-nitranilin zur Reaction zu bringen.

p-Nitrobenzyl-*o*-anisidin, $NO_2.\langle\bigcirc\rangle.CH_2.NH.\langle\overset{CH_3O}{\bigcirc}\rangle$.

p-Nitrobenzylchlorid und *o*-Anisidin wurden im Verhältnisse von 1 Mol. : 2 Mol. in concentrirter, alkoholischer Lösung vier Stunden rückfliessend gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser unter Zusatz von etwas Natriumacetat und verdünnter Essigsäure scheidet sich das Reactionsproduct als krystallinische Masse ab, die durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Die Substanz krystallisirt in rothen, derben Krystallen vom Schmp. 95°, die von Alkohol,

[1]) Diese Berichte 30, 61.

Aether, Benzol und Eisessig in der Wärme reichlich aufgenommen werden.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.2391 g Sbst.: 0.5679 g CO_2, 0.1171 g H_2O.

0.1246 g Sbst.: 12 ccm N (13°, 727 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 65.11, H 5.42, N 10.85.
Gef. » 64.78, » 5.44, » 10.88.

p-Nitrobenzyl-*o*-formanisidin,
$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N(CHO) . C_6H_4 . OCH_3$,

wurde durch fünfstündiges Kochen der vorstehend beschriebenen Verbindung mit der fünffachen Menge wasserfreier Ameisensäure dargestellt. Die ursprünglich rothe Flüssigkeit nimmt gegen Ende der Reaction eine grünliche Färbung an. Nach dem Erkalten wurde der grösste Theil der Säure mit Sodalösung abgestumpft, wobei die Formylverbindung zuerst ölig ausfiel, nach einiger Zeit aber krystallinisch wurde. Sie krystallisirt aus Alkohol in gelblich gefärbten, länglichen Tafeln vom Schmp. 102°, ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, Ligroïn ausgenommen.

0.174 g Sbst.: 0.4015 g CO_2, 0.072 g H_2O.

$C_{15}H_{14}N_2O_4$. Ber. C 62.94, H 4.89.
Gef. » 62.93, » 4.59.

p-Nitrobenzyl-*o*-acetanisidin,
$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N(CO . CH_3) . C_6H_4 . OCH_3$,

entsteht durch halbstündiges Erhitzen der Ausgangsbase mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid. Die Acetylverbindung scheidet sich auf Zusatz von Wasser ölig ab, nimmt aber nach völliger Zersetzung des nicht in Reaction getretenen Anhydrids krystallinische Form an. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Substanz in gelblichen, verwachsenen Täfelchen, die bei 78° schmelzen.

0.1385 g Sbst.: 0.3295 g CO_2, 0.0685 g H_2O.

0.2 g Sbst.: 17.5 ccm N (20°, 733 mm).

$C_{16}H_{16}N_2O_4$. Ber. C 64.00, H 5.33, N 9.33.
Gef. » 63.70, » 5.49, » 9.69.

p-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . C_6H_4 . NO_2$.

Die Darstellung geschah entweder durch ein- bis zwei-stündiges Erhitzen eines Gemisches von *p*-Nitrobenzylchlorid und *o*-Nitranilin (1 Mol. : 2 Mol.) unter Zusatz von etwas calcinirter Soda im Oelbade auf 130—140°, oder durch zehnstündiges Kochen der Componenten in concentrirter, alkoholischer Lösung. Zur Entfernung des unangegriffenen *o*-Nitranilins wurde das Reactionsproduct wiederholt mit

stark verdünnter Salzsäure ausgekocht und der Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Die Nitroverbindung ist schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in Eisessig und krystallisirt in schönen, derben, rothbraunen Nadeln, die bei 145° schmelzen und verdünnten Säuren gegenüber keine basischen Eigenschaften zeigen.

Die Ausbeute an *p*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin ist im Vergleich zum *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin (loc. cit.) befriedigend, sodass die Vermuthung nahe liegt, dass nicht nur die im Anilinrest vorhandene orthoständige Nitrogruppe, sondern auch diejenige des Benzylrestes, wenn sie die Orthostellung einnimmt, erschwerend auf den Condensationsprocess wirkt.

0.1033 g Sbst.: 0.2152 g CO_2, 0.0409 g H_2O.

0.137 g Sbst.: 19.2 ccm N (16°, 732 mm).

$C_{13}H_{11}N_3O_4$. Ber. C 57.14, H 4.03, N 15.38.
Gef. » 56.81, » 4.39, » 15.72.

Wie Eingangs bemerkt, gelingt es auch bei lange andauernder Einwirkung von Ameisensäure oder Essigsäureanhydrid auf *p*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin nicht, eine Formyl- oder Acetyl-Verbindung zu erhalten. Es wurde stets nur das unveränderte Ausgangsproduct vom Schmp. 145° zurückgewonnen.

p-Nitrobenzyl-*m*-nitranilin, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NO_2$,

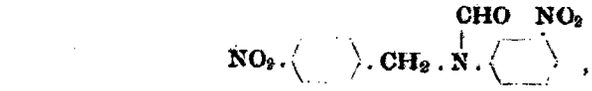
wurde wie die vorhergehende Verbindung durch Erhitzen der Componenten im Oelbade auf 130—140° dargestellt; auch die weitere Verarbeitung der Reactionsmasse geschah in der vorstehend angegebenen Weise. Das nach Behandlung mit verdünnter, heisser Salzsäure resultirende Product erwies sich als Gemisch zweier Verbindungen, die durch Behandlung mit heissem Alkohol getrennt werden konnten. Die in diesem Lösungsmittel nahezu unlösliche Substanz war Bis-*p*-nitrobenzyl-*m*-nitranilin (s. u.). Aus der alkoholischen Lösung krystallisirte die in der Ueberschrift genannte Verbindung, die, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Essigsäure und Alkohol gereinigt, bei 151° schmelzende, derbe, zugespitzte, braunrothe Prismen darstellt.

0.1479 g Sbst.: 0.3115 g CO_2, 0.0576 g H_2O.

0.1336 g Sbst.: 18.1 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{13}H_{11}N_3O_4$. Ber. C 57.14, H 4.03, N 15.38.
Gef. » 57.44, » 4.33, » 15.52.

p-Nitrobenzyl-*m*-formonitranilin,



wurde durch zehnstündiges Kochen der Nitrobase mit Ameisensäure und Ausfällen mit Wasser als krystallinisch erstarrendes Oel erhalten, das von geringen harzigen Beimengungen durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol befreit wird. Schwach bräunlich gefärbte, derbe Nadeln vom Schmp. 104°.

0.2215 g Sbst.: 0.451 g CO_2, 0.077 g H_2O.
0.2305 g Sbst.: 29.5 ccm N (16°, 727 mm).

$C_{14}H_{11}N_3O_5$. Ber. C 55.81, H 3.65, N 13.95.
Gef. » 55.53, » 3.86, » 14.26.

p-Nitrobenzyl-*m*-acetnitranilin,
$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N(CO . CH_3) . C_6H_4 . NO_2$,

entsteht durch rückfliessendes Kochen der Nitroverbindung mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid. Die nach der Behandlung mit Wasser krystallinisch abgeschiedene Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen, flachen, bei 178° schmelzenden Nadeln.

0.1745 g Sbst.: 0.367 g CO_2, 0.066 g H_2O.
0.168 g Sbst.: 19.7 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{15}H_{13}N_3O_5$. Ber. C 57.14, H 4.12, N 13.33.
Gef. » 57.35, » 4.20, » 13.56.

Bis-*p*-Nitrobenzyl-*m*-nitranilin,
$(NO_2 . C_6H_4 . CH_2)_2 . N . C_6H_4 . NO_2$,

bildet sich, wie schon erwähnt, als Nebenproduct bei der Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf *m*-Nitranilin und wird von der Mononitrobenzylverbindung durch Auskochen mit Alkohol, in welchem ersteres sehr schwer löslich ist, getrennt. Die Substanz wird auch von siedendem Eisessig nicht leicht gelöst und krystallisirt aus demselben in braunrothen, bei 235° schmelzenden Nadeln.

0.1675 g Sbst.: 0.3592 g CO_2, 0.0655 g H_2O.

$C_{20}H_{16}N_4O_6$. Ber. C 58.82. H 3.92.
Gef. » 58.50, » 4.34.

p-Nitrobenzyl-*p*-nitranilin, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . C_6H_4 . NO_2$,

wurde durch längeres Erhitzen der Componenten in concentrirter, alkoholischer Lösung unter Zugabe von etwas entwässerter Soda dargestellt. In noch besserer Ausbeute erhielten wir die Verbindung durch Erhitzen des obigen Gemisches, unter Weglassung des Lösungs-

mittels, im zugeschmolzenen Rohr auf 140—145°. Sie krystallisirt aus Alkohol in gelben, gefiederten Nadeln vom Schmp. 192°.

0.2075 g Sbst.: 0.4365 g CO_2, 0.0815 g H_2O.

0.175 g Sbst.: 28.4 ccm N (15°, 740 mm).

$C_{13}H_{11}N_3O_4$. Ber. C 57.14, H 4.03, N 15.38.
Gef. » 57.37, » 4.36, » 15.24.

p-Nitrobenzyl-*p*-formonitranilin,

$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N(CHO) . C_6H_4 . NO_2$,

wurde wie das entsprechende *m*-Derivat dargestellt. Durch wiederholte Krystallisation gewannen wir die Substanz in hellgelben, concentrisch angeordneten, flachen, bei 135° schmelzenden Nadeln.

0.187 g Sbst.: 0.3815 g CO_2, 0.0675 g H_2O.

0.13 g Sbst.: 16.3 ccm N (11°, 730 mm).

$C_{14}H_{11}N_3O_5$. Ber. C 55.81, H 3.65, N 13.95.
Gef. » 55.64, » 4.01, » 14.35.

p-Nitrobenzyl-*p*-acetnitranilin,

$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N(CO . CH_3) . C_6H_4 . NO_2$,

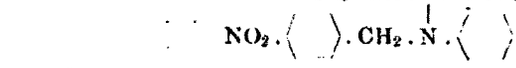
wurde in der schon angegebenen Weise dargestellt und durch Krystallisation aus Alkohol in fast weissen, flachen Nadeln vom Schmp. 145° gewonnen.

0.167 g Sbst.: 19.6 ccm N (14°, 738 mm).

$C_{15}H_{13}N_3O_5$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.40.

Einwirkung von Phenyl-*i*-cyanat auf die *p*-Nitrobenzylbasen.

p-Nitrobenzyl-*o*-anisylphenylharnstoff,



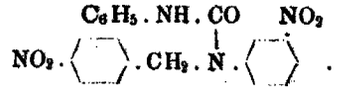
Die Vereinigung des Phenylcyanats mit dem *p*-Nitrobenzyl-*o*-anisidin geht ziemlich schwierig vor sich. Zur Darstellung des Harnstoffs kann man entweder äquimolekulare Mengen der Componenten unter Zugabe von etwas Benzol im Einschmelzrohr im siedenden Wasserbade erhitzen, oder die concentrirte Lösung von Nitrobase und Cyanat in Benzol bis zum Verschwinden des Phenylcyanatgeruches rückfliessend kochen. Letzteres Verfahren beansprucht auch bei Anwendung kleiner Substanzmengen erhebliche Zeit. Die meist dunkel gefärbte Lösung wurde mit Ligroïn bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach längerer Zeit scheidet sich der Harnstoff in zu Drusen vereinigten Nadeln oder Prismen ab, die durch Behandlung

ihrer alkoholischen Lösung mit Thierkohle von färbenden Beimengungen getrennt werden. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in schwach gelblichen, atlasglänzenden, flachen Nadeln oder Blättchen, die bei 110° schmelzen.

0.146 g Sbst.: 0.3575 g CO_2, 0.071 g H_2O.
0.192 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{21}H_{19}N_3O_4$. Ber. C 66.84, H 5.04, N 11.14.
Gef. » 66.77, » 5.40, » 11.27.

p-Nitrobenzyl-*m*-nitrodiphenylharnstoff,



Die Verbindung des Phenylcyanats mit *p*-Nitrobenzyl-*m*-nitranilin geht noch schwieriger vor sich, als mit dem *o*-Anisidinderivat. Ein äquimolekulares Gemisch von Cyanat und Nitrobase wurde unter Zusatz von etwas Benzol im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 115—120° erhitzt, der Röhreninhalt in Benzol gelöst, mit Thierkohle behandelt und das Filtrat mit Ligroïn bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Nach tagelangem Stehen scheiden sich rhomboëderförmige Krystalle des Harnstoffs aus, die unscharf bei 93° schmolzen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform-Ligroïn und schliesslich aus verdünntem Alkohol wurden gelbliche Blättchen gewonnen, die bei 126° schmelzen und von den meisten organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroïn, in der Wärme leicht aufgenommen werden.

0.1635 g Sbst.: 0.366 g CO_2, 0.0793 g H_2O.
0.1575 g Sbst.: 20.3 ccm N (18°, 734 mm).

$C_{20}H_{16}N_4O_5$. Ber. C 61.22, H 4.08, N 14.28.
Gef. » 61.05, » 5.38, » 14.35.

Wie schon Eingangs bemerkt, wirkt Phenyl-*i*-cyanat auf *p*-Nitrobenzyl-*o*- und *p*-Nitranilin nicht ein.

189. Alexander Drawert: Ueber einige Verbindungen der Chinazolinreihe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 25. April.)

Orthoaminobenzophenon und das aus ihm durch Reduction erhältliche Orthoaminobenzhydrol lassen sich, wie S. Gabriel und R. Stelzner[1]) gezeigt haben, sehr bequem zur Darstellung von Chinazolinderivaten benutzen.

Ich habe die entsprechenden Umsetzungen an einem bisher noch unbekannten *o*-Aminoketon, dem

o-Aminophenyl-*m*-xylylketon,

$$(2)NH_2 . C_6H_4 . \overset{(1)}{CO} . C_6H_3(\overset{(3)}{CH_3})(\overset{(4)}{CH_3}),$$

studirt.

Darstellung des *o*-Aminophenylxylylketons. In einem Destillirkolben, dessen Abflussrohr aufwärts gerichtet und mit einem Rückflusskühler verbunden war, wurden 50 g trockne *m*-Xylolphtaloylsäure, $(CH_3)_2C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$, die man nach F. Meyer[2]) aus Phtalsäureanhydrid und *m*-Xylol in einer Ausbeute von 77 pCt. des angewandten Anhydrids erhält, mit 200 ccm trocknem Benzol auf dem Wasserbade gelöst, mit 43 g Phosphorpentachlorid versetzt und, als die Reaction nachgelassen hatte, eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nun unter starker Kühlung Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet.

Zu dem Reactionsgemenge fügte man jetzt ca. 150 ccm schwach ammoniakalisches Wasser und trieb das Benzol mit Wasserdampf ab, wobei sich ein brauner Körper abschied, welcher aus Toluol in schwachbraunen Tafeln vom Schmp. 150—160° anschoss.

Die reine Substanz schmilzt bei 152—153° und ist das gewünschte

m-Xylolphtaloylsäureamid, $(CH_3)_2C_6H_3 . CO . C_6H_4 . CO . NH_2$.

0.1628 g Sbst.: 0.4523 g CO_2, 0.0923 g H_2O.
0.1070 g Sbst.: 0.2984 g CO_2, 0.0616 g H_2O.
0.1659 g Sbst.: 7.4 ccm N (16°, 761.5 mm).
0.1914 g Sbst.: 9.05 ccm N (17°, 768 mm).

$C_{16}H_{15}NO_2$.	Ber. C 75.89,	H 5.93,	N 5.53.
	Gef. » 75.77, 76.06,	» 6.30, 6.40,	» 5.21, 5.55.

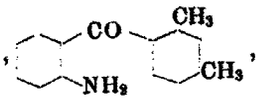
Um das Amid rein und in dem fein vertheilten, feuchten Zustande zu erhalten, in welchem es für die Verarbeitung auf Aminoketon am geeignetsten ist, verfuhr ich zunächst nach der Methode, welche

[1]) Diese Berichte 29, 1313.
[2]) Diese Berichte 15, 637.

Graebe und Ullmann für das *o*-Aminobenzophenon mit Erfolg angewandt haben: das rohe Amid wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst, dem etwas concentrirtes Ammoniak zugesetzt war, und diese Lösung allmählich in 2 L siedendes Wasser gegossen. Allein hierbei fiel das Amid sofort als weiche, klebrige Masse aus, welche nicht filtrirt werden konnte und sehr langsam erstarrte.

Dagegen führt der folgende Weg zum Ziel. Die mit etwas Ammoniak versetzte Lösung des rohen Säureamids in gewöhnlichem Alkohol wurde 10 Minuten mit Thierkohle gekocht, filtrirt, eingeengt und in Eiswasser gekühlt. Ich regte nun die Krystallisation mit dem Glasstabe an und setzte unter ständigem Umrühren Wasser hinzu, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte; er war fein krystallisirt und betrug gegen 90 pCt. der angewandten Säure.

Zur Bereitung von

2.4-Dimethyl-*o*-aminobenzophenon, 

,

verreibt man das feuchte Amid mit 10-proc. Natronlauge und giebt alkalische Bromlösung (150 g Aetznatron und 150 g Brom in 1 L enthaltend) so lange unter Kühlen und Rühren hinzu, bis das Amid fast völlig in Lösung gegangen ist, filtrirt und erwärmt das Filtrat mit etwas Alkohol auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit trübte sich die gelbe Lösung, oft unter vorübergehender Grünfärbung, indem ein gelber Niederschlag ausfiel, welcher sich zu gelben Oeltropfen verdichtete und nach dem Erkalten erstarrte. Der neue Körper krystallisirt aus Alkohol in gelben Tafeln vom Schmp. 89° und ist das gewünschte Aminoketon.

0.0935 g Sbst.: 0.2728 g CO_2, 0.0581 g H_2O.
0.1624 g Sbst.: 0.4763 g CO_2, 0.1007 g H_2O.
0.1252 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 749 mm).
0.1384 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{15}H_{15}NO$.	Ber. C 80.00,	H 6.67,	N 6.22.
	Gef. » 79.57, 79.99,	» 6.90, 6.89,	» 6.70, 6.25.

In den üblichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

Aus der verdünnten, salzsauren Lösung des Aminoketons krystallisirt nach dem Erkalten das Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}NO.HCl$, in derben, weissen Krystallen; es bräunt sich bei 160° und schmilzt bei 170° unter lebhafter Zersetzung.

0.2482 g Sbst.: 0.1341 g AgCl.

$C_{15}H_{16}NOCl$. Ber. Cl 13.58. Gef. Cl 13.37.

Beim Stehen giebt das Salz Säure ab und wird gelb.

Das Pikrat, $C_{15}H_{15}NO, C_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 100—101°.

0.2122 g Sbst.: 22.85 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{21}H_{18}N_4O_8$. Ber. N 12.31. Gef. N 12.25.

Die Benzoylverbindung, $C_{15}H_{14}NO . COC_6H_5$, mittels Benzoylchlorid und Natronlauge bereitet, schiesst aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 124° an.

0.3037 g Sbst.: 0.8917 g CO_2, 0.1620 g H_2O.

$C_{22}H_{19}NO_2$. Ber. C 80.24, H 5.78.
Gef. » 80.08, » 5.98.

Condensation des 2.4-Dimethyl-*o*-Aminobenzophenons mit Harnstoff.

Gleiche Mengen beider Körper wurden in einem weiten Reagensglase im Glycerinbade bis 175°, dann langsam bis 195° erhitzt, wobei Ammoniak und Wasserdampf entwichen und zwei Schichten entstanden, welche ständig durchgeführt wurden und schliesslich bereits in der Hitze zu einer gelben Masse in etwa einer halben Stunde erstarrten.

Der neue Körper wurde zerrieben, mit Wasser ausgekocht und das Ungelöste aus siedendem Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 260—261° erhalten; sie sind

4-Xylylchinazolon, $C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_8H_9):N \\ NH — CO \end{matrix}$.

0.1656 g Sbst.: 0.4646 g CO_2, 0.0919 g H_2O.
0.1810 g Sbst.: 0.5087 g CO_2, 0.0948 g H_2O.
0.1490 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 758 mm).
0.1532 g Sbst.: 15.2 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O$. Ber. C 76.80, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 76.52, 76.65, » 6.17, 5.82, » 11.27, 11.21.

Die Base ist geschmacklos und geruchlos; sie wird von verdünnter Salzsäure und auch von fixen Alkalien leicht, von Alkohol schwer, leichter von Eisessig gelöst.

Ihr Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2O.HCl$, schiesst in feinen, rothgelben Nadeln an und verliert beim Erhitzen die Salzsäure.

0.1015 g Sbst. (über Natronkalk getrocknet): 0.0456 g AgCl.

$C_{16}H_{15}N_2OCl$. Ber. Cl 12.39. Gef. Cl 11.11.

Das Sulfat, $(C_{16}H_{14}N_2O)_2H_2SO_4$, krystallisirt aus verdünnter Lösung in orangefarbenen Nadeln.

0.2436 g Sbst.: 0.0879 g $BaSO_4$.

$C_{32}H_{30}N_4O_6S$. Ber. S 5.35. Gef. S 4.96.

Es schmilzt bei 261° unter Zersetzung.

Das **Bichromat**, $(C_{16}H_{14}N_2O)_2H_2Cr_2O_7$, ist orangegelb; es wird nach dem Trocknen bräunlich, bei 150° dunkler und schwärzt sich bei 165°.

0.1581 g Sbst.: 0.0321 g Cr_2O_3.
$C_{32}H_{30}N_4O_9Cr_2$. Ber. Cr 14.48. Gef. Cr 13.89.

Das **Pikrat**, $C_{16}H_{14}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, sintert bei 210° und schmilzt bei 214°.

0.0959 g Sbst.: 12.5 ccm N (23°, 756 mm).
$C_{22}H_{17}N_5O_8$. Ber. N 14.61. Gef. N 14.61.

2-Chlor-4-xylylchinazolin, $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_8H_9):N\\ N\text{---}CCl\end{matrix}$,

entsteht, wenn man das eben genannte Chinazolin (8 g) mit 10 g Phosphorpentachlorid und 40 ccm Phosphoroxychlorid eine halbe Stunde am Rückflusskühler kocht.

Die klare Lösung wurde auf Eis gegossen, das sich ausscheidende, zuerst zähe, bald erstarrende, gelbe Gerinnsel in der Reibschale verrieben und mit mässig verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos ablief. Die Ausbeute an roher Substanz betrug 6.5 g; aus dem Filtrat wurden ca. 1.30 g des Ausgangsmaterials zurückgewonnen. Aus heissem Aether schiesst der neue Körper in farblosen Nadeln vom Schmp. 126° an.

0.1812 g Sbst.: 0.4737 g CO_2, 0.0813 g H_2O.
0.1250 g Sbst.: 0.3274 g CO_2, 0.0568 g H_2O.
0.1138 g Sbst.: 10.7 ccm N (24°, 759 mm).
0.1769 g Sbst.: 16.7 ccm N (28°, 763 mm).
0.0947 g Sbst.: 0.0517 g AgCl.
0.1377 g Sbst.: 0.0729 g AgCl.

$C_{16}H_{13}N_2Cl$. Ber. C 71.51, H 4.84, N 10.43, Cl 13.22.
Gef. » 71.30, 71.43, » 4.99, 5.05, » 10.53, 10.41, » 13.51, 13.10.

Das Chlorchinazolin wird bereits beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol theilweise in das Chinazolon zurückverwandelt. Es löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln und wird aus seiner Lösung in starker Salzsäure durch Wasser wieder gefällt. Es gelang mir nicht, die Chlorbase mittels Jodwasserstoff und Phosphor zu der entsprechenden halogenfreien Base zu reduciren.

Reduction des 2.4-Dimethyl-*o*-Aminobenzophenons.

Um das entsprechende Hydrol zu erhalten, schüttelte ich eine Lösung von 10 g Aminoketon in 150 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser mit etwa 150 g 2½-procentigem Natriumamalgam. Als in ¾ Stunden die anfangs gelbe Lösung fast farblos geworden war, wurde der Alkohol abgedampft. Dabei schieden sich fast farblose Oeltropfen ab,

welche nach dem Erkalten erstarrten (ca. 10 g). Aus 70-proc. Alkohol krystallisirte das Product in weissen Prismen vom Schmp. 103°. Es ist das erwartete

2.4-Dimethyl-*o*-aminobenzhydrol,
$NH_2 . C_6H_4 . CH(OH) . C_6H_3(CH_3)_2$.

0.1184 g Sbst.: 0.3277 g CO_2, 0.0803 g H_2O.
0.2093 g Sbst.: 0.6071 g CO_2, 0.1445 g H_2O.
0.2398 g Sbst.: 12.9 ccm N (17°, 756 mm).
0.1674 g Sbst.: 8.9 ccm N (19.5°, 765 mm).

$C_{15}H_{17}NO$. Ber. C 79.30, H 7.49, N 6.17.
Gef. » 78.81, 79.11, » 7.87, 7.67, » 6.21, 6.14.

Das Hydrol ist in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht löslich, schwer löslich in starker Salzsäure und löst sich in verdünnter, kochender Salzsäure unter Entwickelung eines Geruches nach Benzaldehyd. Salze des Hydrols konnten nicht hergestellt werden.

Durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Eingiessen der Lösung in kochendes Wasser fällt das Acetylderivat, $C_{15}H_{16}NO(C_2H_3O)$, aus, welches aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 165° anschiesst.

0.2089 g Sbst.: 0.5794 g CO_2, 0.1359 g H_2O.

$C_{17}H_{19}NO_2$. Ber. C 75.84, H 7.06.
Gef. » 75.64, » 7.22.

Die Condensation des 2.4-Dimethyl-*o*-Aminobenzhydrols mit Harnstoff

vollzieht sich in derselben Weise, wie sie bereits bei dem Keton beschrieben worden ist. In etwa ¾ Stunden (165—175°) war die Schmelze homogen geworden und erstarrte bald zu einer hellgelben, nach dem Pulverisiren fast weissen Masse, welche mit heissem Wasser gewaschen wurde und aus Alkohol in weissen, verästelten Säulen vom Schmp. 200° krystallisirte. Sie sind das erwartete

4-Xylyltetrahydro-2-ketochinazolin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_8H_9) . NH\\ NH - \cdots CO\end{matrix}$.

0.2019 g Sbst.: 0.5612 g CO_2, 0.1232 g H_2O.
0.1707 g Sbst.: 0.4758 g CO_2, 0.1005 g H_2O.
0.1745 g Sbst.: 17.3 ccm N (25°, 759.5 mm).

$C_{16}H_{16}N_2O$. Ber. C 76.19, H 6.35, N 11.11.
Gef. » 75.81, 76.02, » 6.78, 6.54, » 11.05.

Dieselbe Base wurde auch auf einem unten beschriebenen Wege erhalten. In concentrirter Salzsäure löst sie sich schwer und fällt durch Wasser sofort aus. Die alkoholische Lösung der Base giebt mit rauchender Salzsäure das unbeständige Chlorhydrat in Krystallnadeln.

Das Acetat, $C_{16}H_{16}N_2O.(CH_3.COOH)$, krystallisirt aus Eisessig in Büscheln feiner, weisser Nadeln, die bei 115° sintern und zwischen 118° und 119° schmelzen.

0.1569 g Sbst.: 0.3967 g CO_2, 0.0950 g H_2O.

$C_{18}H_{20}N_2O_3$. Ber. C 69.23, H 6.41.
Gef. » 68.96, » 6.73.

Das Pikrat, $C_{16}H_{16}N_2O, C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Alkohol in gelben, feinen Nadeln vom Schmp. 160°.

0.1886 g Sbst.: 24.4 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{29}H_{19}N_5O_8$. Ber. N 14.55. Gef. N 14.58.

2.4-Dimethyl-*o*-Aminobenzhydrol und Rhodanwasserstoff.

Uebergiesst man das Hydrol entweder mit verdünnter Rhodanwasserstoffsäure im Ueberschuss, oder mit Rhodankaliumlösung, die eine äquivalente Menge Salzsäure enthält, so wird das Hydrol ölig, ohne sich zu lösen und geht nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade in einen gelblichen Krystallbrei über, wobei der Geruch des Benzaldehyds auftritt.

Der neue Körper löst sich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol, krystallisirt in feinen Nadelbüscheln, resp. in rhombischen Tafeln, sintert bei 218° und schmilzt bei 222—223°. Nach den Analysen ist er

4-Xylyltetrahydro-2-thiochinazolin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_8H_9).NH\\NH\text{———}CS\end{matrix}$.

0.1781 g Sbst.: 0.4662 g CO_2, 0.0994 g H_2O.
0.1133 g Sbst.: 0.2969 g CO_2, 0.0630 g H_2O.
0.1662 g Sbst.: 15.5 ccm N (23°, 760 mm).
0.2343 g Sbst.: 21.5 ccm N (21°, 762 mm).
0.0814 g Sbst.: 0.0685 g $BaSO_4$.
0.1641 g Sbst.: 0.1411 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}N_2S$. Ber. C 71.64, H 5.97, N 10.45, S 11.94.
Gef. » 71.39, 71.47, » 6.20, 6.17, » 10.51, 10.48, » 11.56, 11.81.

Das Thiochinazolin löst sich in kochender, concentrirter Salzsäure und fällt durch Wasser wieder aus.

Eine Reduction des Thiokörpers in Alkohol mit Natrium, welche bei der entsprechenden Phenylverbindung zum Phenyltetrahydrochinazolin führt[1]), ist mir nicht geglückt.

4-Xylyltetrahydro-2-thiochinazolin und Brom.

Eine Lösung von 3 g Thiochinazolin in 40 g Eisessig wurde durch 10 ccm kaltes Wasser in einen Brei verwandelt und dann langsam

[1]) Gabriel und Stelzner, l. c.

unter guter Kühlung mit 7—8 g Brom versetzt. Aus der farblosen Lösung schossen beim Stehen im Eisschrank rhombische, gelbliche Blättchen an, welche sich bei 161° bräunten und bei 232—238° unter Zersetzung schmolzen.

0.2088 g Sbst.: 0.3684 g CO_2, 0.0795 g H_2O.
0.1630 g Sbst.: 0.2882 g CO_2, 0.0625 g H_2O.
0.1303 g Sbst.: 8.5 ccm N (26°, 762 mm).
0.2032 g Sbst.: 13 ccm N (24°, 763 mm).
0.2309 g Sbst.: 0.2144 g AgBr.
0.1833 g Sbst.: 0.1723 g AgBr.

$C_{16}H_{16}N_2Br_2$. Ber. C 48.48, H 4.04, N 7.07, Br 40.40.
Gef. » 48.12, 48.22, » 4.23, 4.26, » 7.26, 7.20, » 39.51, 40.00.

Der Körper ist, wie seine Analysen und Umsetzungen zeigen, das

Bromhydrat des 4-Xylyldihydro-2-Bromchinazolins,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_9).NH\\ N=\dot{C}Br\end{matrix}\ HBr.$$

Das Bromhydrat ist in absolutem Eisessig nicht, in absolutem Alkohol schwer, in wasserhaltigem Alkohol und Eisessig leichter löslich. Wenn man die wässrig-alkoholische Lösung des Bromhydrats schwach mit Ammoniak übersättigt und eindampft, so scheidet sich die freie Base, $C_{16}H_{15}N_2Br$, aus.

0.1431 g Sbst.: 0.3144 g CO_2, 0.0640 g H_2O.
0.1626 g Sbst.: 0.3620 g CO_2, 0.0730 g H_2O.
0.1668 g Sbst.: 13.3 ccm N (22°, 759 mm).
0.1412 g Sbst.: 0.834 g AgBr.

$C_{16}H_{15}N_2Br$. Ber. C 60.95, H 4.76, N 8.89, Br 25.40.
Gef. » 59.92, 60.72, » 4.97, 4.99, » 9.02, » 25.13.

Das 4-Xylyldihydro-2-Bromchinazolin schiesst aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 170—171° an. Versetzte man eine absolut alkoholische Lösung der Base mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure, so schied sich sofort wieder das Bromhydrat als schweres Krystallpulver vom Schmp. 232—233° ab.

Die bromhaltige Base lässt sich mit Leichtigkeit in eine bromfreie umwandeln. Zu dem Ende löst man das Bromhydrat in wasserhaltigem Alkohol, übersättigt mit Sodalösung und kocht 5 Minuten. Der Alkohol wird dann verjagt, wobei sich ein bald erstarrendes Oel ausscheidet. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen, verästelten Säulen vom Schmp. 200° und erwies sich als identisch mit dem 4-Xylyltetrahydro-2-ketochinazolin, $C_{16}H_{16}N_2O$, welches nach dem bereits oben geschilderten Verfahren gewonnen worden ist.

Das Ketochinazolin hat sich also aus dem Bromhydrat nach der folgenden Gleichung gebildet:

$$C_{16}H_{16}N_2Br_2 + H_2O = 2HBr + C_{16}H_{16}N_2O.$$

0.1648 g Sbst.: 0.4588 g CO_2, 0.0965 g H_2O.
0.1432 g Sbst.: 14.4 ccm N (25°, 758 mm).

$C_{16}H_{16}N_2O$. Ber. C 76.19, H 6.35, N 11.11.
Gef. » 75.93, » 6.51, » 11.18.

---

190. S. Gabriel und Theodor A. Maass: Ueber ε-Amidocapronsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. April; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die Zahl der Verbindungen, welche einen siebengliedrigen heterocyclischen Complex aufweisen, ist nicht sehr gross. Die bisher untersuchten, stickstoffhaltigen, heptacyclischen Körper lassen sich auf folgende Ringsysteme zurückführen:

1. C_5NO:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 & \cdots & C\,.\,C_6H_5\\ CO\,.\,O\,.\,N & & \end{matrix}$$, Oximanhydrid der β-Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure [1]).

2. C_5N_2:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2 -\\ N(C_2H_5)\,.\,NH\end{matrix}>CO,$$ Aethylhydrocarbazostyril [2]).

---

[1]) S. Gabriel, diese Berichte 18, 2449. Die analoge Verbindung, welche statt des Phenyls Methyl enthält, liegt offenbar in dem Oximanhydrid, $C_{10}H_9NO_2$ (der Oximsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\,.\,C(:N.OH).CH_3\\ COOH\end{matrix}$) Gottlieb's (diese Berichte 32, 965 f.) vor.

[2]) E. Fischer und H. Kuzel, diese Berichte 16, 1449 (s. auch Ann. d. Chem. 301, 282).

Ob Phtalureïd, welches aus Phtalursäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,NH\,.\,CO.NH_2\\ COOH\end{matrix}$, durch Phosphoroxychlorid unter Wasserabspaltung sich bildet, einen Siebenring enthält, d. h. der von A. Piutti (Ann. d. Chem. 214, 23) vorgeschlagenen Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,NH\\ CO\,.\,NH\end{matrix}>CO$ entspricht, oder ob es die Constitution $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>N.CO.NH_2$, besitzt, muss dahingestellt bleiben.

Ebenso zweifelhaft ist es, ob in dem Succidcyanäther und Succidcyanmethyläther N. Menschutkin's (Ann. d. Chem. 178, 204), welche durch Anlagerung von Aethylcyanat resp. Methylcyanat an Succinimid entstehen und

3. C_4N_3:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO\\CH_2.N(C_6H_5)\end{matrix}>NH$$ [1]), $$C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO\\CO.N(C_6H_5)\end{matrix}>NH$$ [2]),

4. C_3N_4:

$$\begin{matrix}CH_2.N(C_6H_5).NH\\CO.N(C_6H_5).NH\end{matrix}>CO$$ [3]),

5. C_6N:

$$\begin{matrix}C_6H_4.CO\\C_6H_4.CO\end{matrix}>NH$$

Diphensäureimid [4])

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\NH\end{matrix}>C_6H_4$$

o-Imidodibenzyl [5]).

In allen diesen Verbindungen — nur die unter 4. angeführte ausgenommen — sind mit dem Siebenring ein oder mehrere Benzolringe combinirt.

Wir haben nun Versuche angestellt, einen stickstoffhaltigen Körper zu gewinnen, welcher ähnlich dem Suberon und seinen Derivaten lediglich einen siebengliedrigen Ring, und zwar C_6N nicht combinirt mit anderen cyclischen Complexen enthalten sollte.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher durch Erhitzen

γ-Amidobuttersäure	in	Pyrrolidon
$\begin{matrix}CH_2.CH_2.NH_2\\CH_2.COOH\end{matrix}$		$\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>NH$
und δ-Amidovaleriansäure	in	Piperidon
$\begin{matrix}CH_2.CH_2.NH_2\\CH_2.CH_2.COOH\end{matrix}$		$\begin{matrix}CH_2.CH_2.NH\\CH_2.CH_2.CO\end{matrix}$

übergehen, schien es uns aussichtsvoll, aus der ε-Amidocapronsäure, $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, die noch unbekannt, auf gleichem Wege zu einer Verbindung zu gelangen, die einen aus 6 C und 1 N bestehenden Ring enthalten würde. Zur

Darstellung der ε-Amidocapronsäure

gingen wir vom δ-Phenoxybutylamin [6]), $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$, aus, welches durch Reduction des γ-Phenoxybutyronitrils,

beim Erhitzen wieder in diese Componenten zerfallen, Alkylderivate des hypothetischen heptacyclischen Succinureids, d. h. $\begin{matrix}CH_2.CO.NX\\CH_2.CO.NH\end{matrix}>CO$ ($X=C_2H_5$, CH_3) vorliegen (Beilstein, Handbuch, 3. Aufl., I., 1832 f.), oder ob diese Körper nicht vielmehr $\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}>N.CONH.X$ zu formuliren sind.

[1]) M. Busch, diese Berichte 27, 2897.
[2]) H. Rupe und A. Rösler, Ann. d. Chem. 301, 94.
[3]) H. Rupe, G. Heberlein und A. Rösler, ebend. 88.
[4]) C. Graebe und Ch. Aubin, ebend. 247, 270.
[5]) J. Thiele und O. Holzinger, ebend. 305, 100.
[6]) S. Gabriel, diese Berichte 24, 3231 f.

$C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CN$, entsteht, das seinerseits aus Trimethylenchlorobromid, $Cl.CH_2.CH_2.CH_2.Br$, durch auf einander folgende Behandlung mit Cyankalium und Phenolnatrium zu gewinnen ist.

Zur bequemeren Charakterisirung dieser flüssigen Base haben wir bei der Gelegenheit ihr Benzoylderivat, das δ-Phenoxybutylbenzamid, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH.COC_6H_5$, in üblicher Weise hergestellt, welches nicht in Wasser, aber leicht in den üblichen Lösungsmitteln löslich, aus siedendem Ligroïn in seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 72° anschiesst.

0.1400 g Sbst: 6.8 ccm N (16°, 748 mm).

$C_{17}H_{19}NO_2$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.24.

Um vom δ-Phenoxybutylamin zur ε-Amidocapronsäure zu gelangen, muss Phenoxyl, C_6H_5O, durch den Complex $CH_2.CO_2H$ ersetzt werden. Wir bewirkten diese Umwandlung in der Weise, dass wir zunächst die Amidogruppe durch Einführung des Phtalylrestes festlegten, dann (C_6H_5O) durch Br, letzteres durch den Rest des Malonesters, $-CH(CO_2C_2H_5)_2$, ersetzten und schliesslich das Product verseiften, wobei die gewünschte Säure resultirte, indem die Amidogruppe unter Abspaltung des Phtalyls regenerirt und der Malonesterrest in $-CH_2.COOH$ verwandelt wurde.

Diese Umsetzungen, die im Folgenden beschrieben sind, mögen zur bequemeren Uebersicht zunächst durch die Formeln der Producte veranschaulicht werden:

$C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$	δ-Phenoxybutylamin
$C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$	δ-Phenoxybutylphtalimid
$Br.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$	δ-Brombutylphtalimid
$(C_2H_5CO_2)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$	Phtalimidobutylmalonester
$HO.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$	ε-Amidocapronsäure.

δ-Phenoxybutylphtalimid, $C_6H_5O.(CH_2)_4.N<^{CO}_{CO}>C_6H_4$.

Man schüttet 14.8 g Phtalsäureanhydrid in 16.5 g δ-Phenoxybutylamin ein, erhitzt das Gemisch, welches sich freiwillig erwärmt hat, allmählich auf 200°, bis sich im Halse des Kolbens nicht mehr ein Wasserbeschlag zeigt, und lässt dann die klare Schmelze in einer Schale erkalten, wobei sie zu einem steinharten, krystallinischen Kuchen erstarrt. Für die weitere Umsetzung ist die Substanz hinreichend rein. Der zur Analyse bestimmte Antheil wurde aus verdünntem Alkohol in farblosen, rhombischen Blättchen und gypsähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 101° erhalten. Der Körper siedet unzersetzt unter stark vermindertem Druck, bei gewöhnlichem Druck geht er gegen 400° unter theilweiser Zersetzung über.

0.1800 g Sbst.: 7.5 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{18}H_{17}ON_3$. Ber. N 4.74. Gef. N 4.75.

δ-Brombutylphtalimid, $Br.(CH_2)_4.N:C_8H_4O_2$.

Wenn man das vorbeschriebene Phenoxybutylphtalimid mit Bromwasserstoffsäure kochte, so konnte entweder der Phenoxyl- oder der Phtalyl-Rest oder beide Reste gleichzeitig abgespalten werden, d. h. entweder Brombutylphtalimid oder Phenoxybutylamin oder Brombutylamin resultiren.

Der Versuch ergab, dass durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.49 die Substanz grösstentheils unverändert bleibt, dass sie dagegen mit rauchender Bromwasserstoffsäure in dem gewünschten Sinne unter folgenden Bedingungen umgesetzt wird.

15 g Phenoxybutylphtalimid wurden mit 60 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in einer Druckflasche auf der Schüttelmaschine 2 Stunden lang bei 100° durchgeschüttelt. Dabei war eine völlig klare, röthliche Lösung entstanden, welche stark nach Phenol roch. In Wasser gegossen, liess sie ein schwachröthliches Oel ausfallen, welches sehr bald krystallinisch erstarrte. Nach dem Waschen und Trocknen auf Thon wurde das Product in heissem Ligroïn gelöst, aus dem es sich beim Erkalten in schneeweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 80.5° abschied.

0.3193 g Sbst.: 14.6 ccm N (19°, 760 mm).
0.2083 g Sbst.: 0.1350 g AgBr.

$C_{12}H_{12}NBrO_2$. Ber. Br 28.34, N 4.97.
Gef. » 27.80, » 5.28.

Die Ausbeute betrug 7.5—8 g, d. h. 53—55 pCt. der Theorie.

Phtalimidobutylmalonester,
$C_8H_4O_2:N.(CH_2)_4.CH(CO_2C_2H_5)_2$,

gewinnt man als farbloses, dickes Oel, wenn man 18 g Malonester mit einer Lösung von 2.3 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol vermischt, 28 g Brombutylphtalimid zugiebt und das Ganze 2 Stunden lang am Rückflusskühler kocht, alsdann den von abgeschiedenem Bromnatrium durchsetzten Kolbeninhalt durch einen Dampfstrom von Alkohol und unverbrauchtem Malonester befreit und die im Kolben verbliebene Oelschicht mit Aether ausschüttelt. Da das Product meist noch Spuren von Brom enthielt und nicht erstarren wollte, wurde von einer Analyse Abstand genommen. Die bei der Zerlegung des Körpers beobachteten Producte zeigten aber, dass thatsächlich der erwartete Ester vorlag.

ε-Amidocapronsäure, $NH_2.(CH_2)_5.CO_2H$.

25 g des vorbeschriebenen Esters werden mit 100 ccm Bromwasserstoffsäure (d = 1.49) am Rückflusskühler gekocht; nach 2—3 Stunden ist das Oel unter Kohlensäureentwickelung in Lösung gegangen, und es beginnt schon in der Wärme Phtalsäure sich ab-

zuscheiden. Man verdünnt nun mit etwa dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt die völlig erkaltete Flüssigkeit von der Phtalsäure ab und dampft das Filtrat im Vacuum bei ca. 60° ein, wobei ein von etwas Phtalsäure durchsetzter Syrup verbleibt. Dieser wird mit eiskaltem Wasser gelöst, von der Phtalsäure abfiltrirt und auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Die hinterbliebene, fast farblose, dicke Flüssigkeit erstarrt, wenn man sie im Exsiccator erkalten lässt, zu einer faserigen Krystallmasse, die aus dem Bromhydrat der ε-Amidocapronsäure, $C_6H_{13}NO_2 . HBr$, besteht. Der für die Analyse bestimmte Theil des Salzes wurde in siedendem, absolutem Alkohol gelöst und daraus mit wasserfreiem Aether als farbloses Krystallmehl niedergeschlagen, welches von 90° an sinterte und gegen 105° zu einer von Luftblasen getrübten Flüssigkeit schmolz.

0.3243 g Sbst.: 0.2850 g AgBr.

$C_6H_{14}NO_2Br$. Ber. Br 37.7. Gef. Br 37.4.

Um die freie Amidosäure zu gewinnen, wurde das rohe Bromhydrat in Wasser gelöst und mit feuchtem Silberoxyd gekocht, bis Silber in Lösung nachzuweisen war; dann filtrirte man die Flüssigkeit vom Bromsilber ab, entsilberte sie heiss mit Schwefelwasserstoff und dampfte sie auf dem Wasserbade ein. Der teigige Rückstand verwandelte sich im Exsiccator oder bei längerem Erwärmen auf 100° in eine krümliche Krystallmasse von roher Amidosäure. Zur Reinigung wurde sie mit wenig warmem Holzgeist fein verrieben und auf Thon abgesogen, wobei ca. 4.4 g schneeweisser Säure hinterblieben. Um diese weiter zu reinigen, wurden 2 g in 125 ccm Holzgeist am Rückflusskühler gekocht, die Lösung von Spuren ungelöster Substanz filtrirt und heiss mit trocknem Aether bis zur eben beginnenden Trübung versetzt, dann mit Thierkohle einmal aufgekocht und filtrirt, wonach sich die neue Säure als schneeweisses, feines Krystallpulver (Blättchen) abschied. Trotz dieser umständlichen Processe gelang es uns nicht, die Säure völlig rein zu erhalten. Die Analysen ergaben nämlich:

0.2120 g Sbst.: 0.4199 g CO_2, 0.1894 g H_2O.
0.2038 g Sbst.: 19.2 ccm N (22°, 756 mm).

$C_6H_{13}NO_2$. Ber. C 54.96, H 9.92, N 10.68.
Gef. » 54.02, » 9.92, » 10.69.

Die Säure sintert von 190° an und schmilzt bei 202—203° zu einer klaren Flüssigkeit, aus der allmählich Gasblasen aufsteigen; sie löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol, wenig in kochendem Holzgeist.

Wasserabspaltung aus der ε-Amidocapronsäure.

Während die Ueberführung der γ-Amidobuttersäure und δ-Amidovaleriansäure in die zugehörigen Lactame Pyrrolidon und Piperidon

ohne Schwierigkeit erfolgt, vollzieht sich der analoge Vorgang bei der ε-Amidocapronsäure sehr wenig glatt, wie aus Folgendem ersichtlich ist.

ε-Amidocapronsäure (6 g, rohe) wurden im Fractionirkölbchen über einer kleinen Flamme so lange vorsichtig geschmolzen, als noch unter Aufschäumen Wasser entwich; dann destillirte man die Schmelze bei 10—15 mm Druck, wobei anfangs ein fast farbloses Oel, dann unter Gelb- bis Braun-Färbung eine zähe, gelatinöse Masse überging. Das farblose Oel wurde für sich aufgefangen und nochmals bei 10—15 mm Druck destillirt. Es erstarrt zu einer blättrigen Krystallmasse (2.5 g), riecht coniinartig — doch scheint der Geruch von Verunreinigungen herzurühren —, löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, und schiesst aus einer kleinen Menge warmen Ligroïns in grossen, farblosen Blättchen an, die indess, wie unter dem Mikroskop zu ersehen war, von Oeltröpfchen durchsetzt, also noch nicht völlig rein waren; auf nicht völlige Reinheit deutete auch der unscharfe Schmelzpunkt 65—69°, zumal die Substanz schon gegen 50° erweichte. Daher wurde die Substanz selbst nicht analysirt. Dass sie aber das erwartete Lactam,

$$\begin{array}{l} \diagup CH_2 . CH_2 - CO \\ CH_2 \qquad\qquad\quad | \\ \diagdown CH_2 . CH_2 - NH \end{array} = C_6H_{11}NO,$$

ist, geht mit Sicherheit aus der Analyse ihres Goldsalzes hervor, welches das einzige, nicht gar zu leicht lösliche Salz der Base zu sein scheint.

Zur Gewinnung dieses Salzes versetzt man eine concentrirte Lösung mit starker Goldchlorid-Lösung, wobei eine citronengelbe Emulsion entsteht, die sich beim Reiben in goldgelbe Nadeln verwandelt; sie werden auf Thon abgesogen und schiessen aus einer kleinen Menge warmen Wassers in derben Prismen vom Schmp. 75—76° an, welche den Analysen zu Folge die Formel

$$(C_6H_{11}NO)_2HAuCl_4$$

besitzen:

0.2261 g Sbst.: 0.0789 g Au.
0.2407 g Sbst.: 0.2254 g CO_2, 0.0901 g H_2O.

$C_{12}H_{23}N_2O_2AuCl_4$. Ber. C 25.48, H 4.07, Au 34.71.
Gef. » 25.54, » 4.15, » 34.90.

Da nun die Mehrzahl der Goldsalze der allgemeinen Formel $RHAuCl_4$ nicht R_2HAuCl_4 entspricht, so wurde der Versuch angestellt, ob das dem vorliegenden ε-Amidocapronsäurelactam analoge Pyrrolidon ein Goldsalz von gleichem Typus liefert. Es ergab sich, dass das Pyrrolidonchloraurat, welches, nach der früheren Angabe [1]) be-

[1]) S. Gabriel, diese Berichte 22, 3339.

reitet, Krystalle vom Schmp. 82° darstellt, thatsächlich die entsprechende Formel, also $(C_4H_7NO)_2HAuCl_4$, besitzt:

0.3475 g Sbst.: 0.1329 g Au.

$C_8H_{15}N_2O_2AuCl_4$. Ber. Au 38.63. Gef. Au 38.24.

Es verdient übrigens bemerkt zu werden, dass eine den vorliegenden Lactamen analoge Base, Graebe's Phtalimidin,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>NH\ ^{1)},$$

ebenfalls ein abnormes Salz, $(C_8H_7NO)_2HAuCl_4$, liefert.

Physiologische Wirkung der ε-Amidocapronsäure und ihres Lactams. Da nach C. Schotten's[2]) Untersuchungen γ-Amidobuttersäure und δ-Amidovaleriansäure ungiftig sind, während Pyrrolidon und Piperidon starke Giftwirkung äussern, schien es von Interesse, auch die vorliegenden Körper einer physiologischen Prüfung zu unterziehen.

Hr. Dr. med. Wilhelm Sternberg war so freundlich, die einschlägigen Versuche anzustellen und theilt uns mit, dass, wie erwartet, ε-Amidocapronsäure nicht giftig ist, dass das Lactam dagegen als giftig und zwar als Nervengift anzusehen ist. Die Einzelheiten seiner Beobachtungen wird Hr. Dr. Sternberg an anderer Stelle veröffentlichen.

---

191. Richard Willstätter: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Malonsäureester.

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

(Eingegangen am 27. April.)

Die Acetessigestersynthese blieb in ihrer Anwendung bei zweibasischen Säuren auf Bernsteinsäureester beschränkt, bis Adolf von Baeyer[3]) im Jahre 1885 in seiner Untersuchung »Ueber die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins« einen der einfachsten Uebergänge von der aliphatischen zur aromatischen Reihe bei der Einwirkung von Natrium auf Malonsäureester in der Wärme beobachtete. Die Condensation des Malonesters führte bekanntlich zum Phloroglucintricarbonsäureester. Dass bei dieser Synthese drei Moleküle Malonsäureester unter Austritt ebenso vieler Moleküle Alkohol mit einander in Reaction treten, im Gegensatz zur Entstehung des

---

[1]) Vergl. S. Gabriel und W. Landsberger, diese Berichte 31, 2732.

[2]) Vgl. diese Berichte 23, 1772.

[3]) Diese Berichte 18, 3454.

Succinylobernsteinsäureesters, welche nur zwei Moleküle Bernsteinsäureester erfordert, erklärte von Baeyer mit der Neigung zur Schliessung eines sechsgliedrigen Kohlenstoffringes.

Während nun die Bildung dieses Phloroglucinderivates erst bei höherer Temperatur, am besten bei etwa 145° stattfindet, lässt sich eine Zwischenphase der Synthese festhalten, wenn man Natrium bei gelinder Wärme auf Malonsäureester zur Einwirkung bringt. Als ich zur Darstellung von Natriummalonsäureester das Metall bei 60—100° (am günstigsten ist die Temperatur von 70—90°) in dem Ester auflöste, beobachtete ich eine lebhafte Abspaltung von Alkohol und Essigester; der aus dem Natriumsalze zurückgewonnene Ester erwies sich als ein Gemenge, das mit Hülfe ätzender oder kohlensaurer Alkalien in alkaliunlösliches unverändertes Ausgangsmaterial und ein alkalilösliches einfaches Condensationsproduct des Malonsäureesters zerlegt werden konnte: ich erhielt einen Ester von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_7$, d. i. Acetontricarbonsäureäthylester, welcher analog dem Acetessigester durch Condensation von zwei Molekülen Malonester unter Abspaltung eines Moleküls Alkohols gemäss folgender Gleichung entstanden ist:

$$2\,CHNa(COOC_2H_5)_2 = COOC_2H_5.CHNa.CO.CNa(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5.OH.$$

Die Isolirung dieser gewöhnlich mit einer Anzahl krystallisirender und syrupöser Beimengungen verunreinigten Verbindung in nicht nur für die Analyse genügendem, sondern chemisch reinem Zustand bot erhebliche Schwierigkeiten, welche die im experimentellen Theil gegebenen Vorschriften zu überwinden gestatten; während der Ester je nach den Bedingungen der Condensation in einer Ausbeute von 10—25 pCt. des Ausgangsmaterials entstand, betrug seine Menge bei der Reindarstellung nur etwa 12 pCt des angewandten, aber immerhin über 40 pCt. des bei der Reaction verbrauchten Malonsäureesters.

Der Acetontricarbonsäureester ist eine Verbindung von stark saurem Charakter; er löst sich nicht nur in ätzenden und kohlensauren Alkalien und Ammoniak, sondern auch in Bicarbonaten der Alkalien und seine wässrig-alkoholische Lösung röthet Lakmus. Die beiden letzteren Eigenschaften unterscheiden ihn von dem schwächer sauren Acetondicarbonsäureester H. von Pechmann's, dem er im Uebrigen recht ähnlich ist. Natürlich zeigt er auch die Eisenchloridreaction des Acetessigesters. In einigermaassen reinem und völlig trocknem Zustand lässt sich der Tricarbonsäureester unter vermindertem Druck destilliren; er bildet ein sehr charakteristisches, schönes Kupfersalz, in welchem Metall an Stelle eines Wasserstoffatoms getreten ist, und Alkalisalze unter Substitution mehrerer Wasserstoffatome.

Für die Constitution des Acetontricarbonsäureesters, eines Dicarbonsäureesters des Acetessigesters, kann man ausser der Ketonformel $(COOC_2H_5)_2CH.CO.CH_2.COOC_2H_5$ auch die beiden folgenden Enolformeln in Betracht ziehen:

$$(COOC_2H_5)_2C:C(OH).CH_2.COOC_2H_5$$

und

$$(COOC_2H_5)_2CH.C(OH):CH.COOC_2H_5.$$

Doch möchte ich, so lange das experimentelle Material noch keine sichere Entscheidung erlaubt, zunächst der Ketonformel den Vorzug geben, welche drei ersetzbare Wasserstoffatome aufweist und den Erscheinungen der Salzbildung genügt; diese Formulirung entspricht der von v. Pechmann[1]) vertretenen Auffassung der Constitution des Acetondicarbonsäureesters.

Der Acetontricarbonsäureester erfährt nach den üblichen Methoden die Keton- und Säure-Spaltung der β-Ketonsäureester. Die Acetontricarbonsäure durch Verseifung ihres Esters zu gewinnen, ist mir vorläufig noch nicht gelungen; bei der Einwirkung wässriger Alkalien fand in der Kälte neben der Verseifung auch immer die Säurespaltung statt, welche glatt Malonsäure liefert, entsprechend der Gleichung:

$$(COOK)_2CH.CO.CH_2.COOK + KOH = 2\,CH_2(COOK)_2.$$

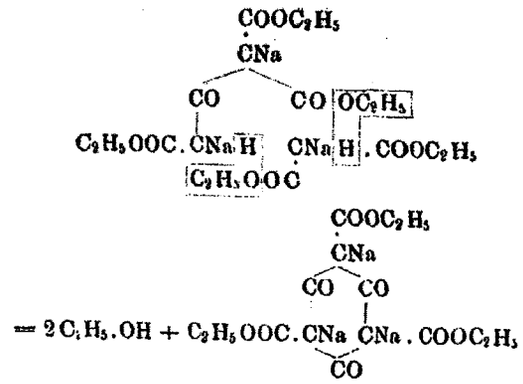
Während beim Kochen des Esters mit mässig concentrirten Säuren Aceton gebildet wird, findet eine interessantere partielle Ketonspaltung beim Destilliren eines ganz rohen Acetontricarbonsäureesters oder besser beim Destilliren des ätherlöslichen primären Natriumsalzes unter vermindertem Druck statt: hierbei entsteht in guter Ausbeute Acetondicarbonsäureester, welcher somit auf einfache Weise aus Malonsäure synthetisch erhalten werden kann.

Die Isolirung des Ketontricarbonsäureesters bei der Einwirkung von Natrium auf Malonester führt zu einer etwas geänderten Auffassung von der Bildung des Phloroglucintricarbonsäureesters von Baeyer's. Die Synthese des Letzteren verläuft in zwei Phasen: in der ersten treten zwei Moleküle Natriummalonsäureester unter Abspaltung von einem Molekül Alkohol zusammen; in der zweiten Phase wirkt ein Molekül Acetontricarbonsäureester (bezw. sein Natriumsalz) auf ein Molekül Natriummalonester unter Abspaltung von zwei Molekülen Alkohol und unter Ringschliessung ein, entsprechend dem Schema[2]):

---

[1]) Diese Berichte 24, 4095.

[2]) Auf die hier angenommene Formulirung der Natriumsalze soll durchaus kein Nachdruck gelegt werden. Von dieser Synthese hat die nämliche Auffassung schon viel früher A. Michael (Journ. f. prakt. Chem. 37, 469) geäussert; vgl. darüber im Folgenden.



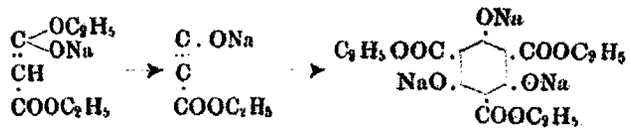
In der That lassen sich diese beiden Phasen auch experimentell sehr wohl trennen; wenn das Natrium unter Bildung eines Gemenges der Natriumsalze von Malonester und Acetontricarbonsäureester völlig aufgelöst ist, erleidet die Reactionsmasse bei weiterem Erhitzen gar keine Veränderung und erst nach einer Temperatursteigerung von etwa 40° findet wieder lebhafte Alkoholentwickelung statt, welche das Entstehen des Benzolderivates begleitet. So erklärt es sich auch, dass unter den Nebenproducten des oben beschriebenen neuen Esters keine Spur Phloroglucintricarbonsäureester vorkommt. Es steht auch mit dieser Annahme die Ausbeute an Phloroglucintricarbonsäureester gut in Einklang; sie pflegt der unter gleichen Bedingungen in der ersten Phase gebildeten Quantität des Ketonsäureesters zu entsprechen. Endlich ist es beweisend für die Formulirung der beiden Phasen der Phloroglucintricarbonsäureestersynthese, dass der Acetontricarbonsäureester beim Behandeln mit Malonsäureester und Natriumäthylat in guter Ausbeute das Phloroglucinderivat liefert; mit dieser Synthese stimmt auch die von E. Rimini[1]) beobachtete Bildung eines Dicarbonsäureesters des Phloroglucins bei der Condensation von Acetondicarbonsäureester und Malonester mit Hülfe von Natriumäthylat überein.

Eine wesentlich andere Auffassung hat J. U. Nef[2]) gelegentlich seiner Betrachtungen über die Constitution des Natriummalonsäureesters für die Synthese der Phloroglucintricarbonsäure entwickelt; Nef nimmt an, dass der Natriummalonsäureester beim Erhitzen Alkohol abspaltet unter Bildung von Natroxylpropiolsäureester, und dass

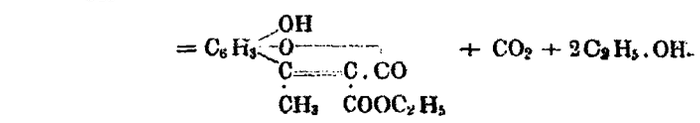
[1]) Gazz. chim. ital. 26 (II), 374. Die kurzen Angaben von Rimini über den Dicarbonsäureester, welcher dem Tricarbonsäureester auffallend ähnlich ist, bedürfen der Ergänzung.

[2]) Ann. d. Chem. 266, 114.

weiterhin dieses intermediär entstandene Acetylenderivat sich zu Phloroglucintricarbonsäureester polymerisire.



Natürlich lässt sich nach der Isolirung des neuen Zwischenproductes diese Vorstellung, welche bereits A. Michael[1]) angegriffen hat, nicht mehr aufrecht halten; meine Beweisführung bildet nur eine Ergänzung der speculativen Annahme Michael's, welcher durch Condensation von Natriummalonester mit Resorcin die β-Methylumbelliferon-α-carbonsäure[2]) erhielt und deren Synthese unter Annahme von Acetontricarbonsäureester als Zwischenproduct in folgender Weise formulirte:



Gelegentlich dieser Untersuchung erwähnte auch Michael, dass beim Erhitzen von Malonsäureester mit festem Natriumäthylat eine kleine Menge hochsiedenden Oeles entstehe, das den Tricarbonsäureester enthalten haben mag.

Nicht beipflichten kann ich der von Nef[3]) wiederholt betonten Angabe, dass nur alkoholhaltiger, aber nicht völlig reiner Malonsäureester mit Natrium reagire; ich glaube in der entgegengesetzten Ansicht übereinzustimmen mit A. Michael[4]), sowie mit M. Conrad und R. Gast[5]).

Für eine auffällige Beobachtung, deren im Vorausgehenden Erwähnung geschah, vermag ich noch keine sichere Erklärung zu geben: dem bei der Einwirkung von Natrium auf Malonsäureester abdestillirenden Alkohol ist stets in sehr erheblicher Menge Essigester beigemengt. Es liegt wohl nahe, an eine Spaltung des Natriummalonsäureesters unter Addition von Alkohol in Essigester und Kohlensäureester zu denken, welche der Bildung von Ameisensäureester und Kohlensäureester aus Oxalester bei der Einwirkung von Natrium-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 46, 195, Fussnote 1.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 37, 469.
[3]) Ann. d. Chem. 266, 113 und Ann. d. Chem. 276, 243.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. 46, 194. [5]) Diese Berichte 31, 1339.

alkoholat nach A. Geuther[1]) entspräche. Aber einerseits gelang es nicht, in dem von dem Process zurückgewonnenen Malonester beigemengten Kohlensäureester aufzufinden und dann sah ich auch den Malonester unverändert bleiben bei Controllversuchen, welche nicht mit Natrium, sondern mit Natriumäthylat und Alkohol (unter längerem Erhitzen auf 100°) angestellt wurden. Es erscheint mir deshalb wahrscheinlicher, dass ein Theil des aus Malonester entstehenden Acetontricarbonsäureesters unter den Bedingungen der Darstellung wieder zersetzt wird, indem sein Natriumsalz Alkohol addirt und gleichviel Moleküle Essigester und Methantricarbonsäureester liefert:

$$(COOC_2H_5)_2CNa.CO.CH_2.COOC_2H_5 + C_2H_5.OH$$
$$= (COOC_2H_5)_3CNa + CH_3.COOC_2H_5.$$

In der That ist dem Acetontricarbonsäureester ein niedriger siedender, ebenfalls alkalilöslicher Ester beigemengt, von welchem die Substanz bei der Fractionirung im Vacuum befreit wurde; indessen habe ich bis jetzt diese niedriger siedende Beimengung noch nicht genügend rein und nicht in ausreichender Menge erhalten, um sie mit dem Methantricarbonsäureester zu vergleichen. Mit dieser Annahme einer Spaltung durch Natriumalkoholat, welche bei der Fortsetzung meiner Arbeit genauer geprüft werden soll, stände die Abnahme der Ausbeute an Acetontricarbonsäureester und Zunahme des essigesterhaltigen Destillats bei etwas höherem Erhitzen (100—110°) gelegentlich der Darstellung im Einklang; ähnliche Beobachtungen wurden angegeben z. B. von J. Wislicenus[2]), ferner von A. Isbert[3]) bei der Behandlung von Acetessigester mit Natriumalkoholat und von M. Conrad und R. Gast[4]) bei der Einwirkung von Natrium auf Dimethylacetessigester, wobei Isobuttersäureester und α-Dimethyltriacetsäureester entstehen.

Experimenteller Theil.

Acetontricarbonsäureäthylester, $CO_2C_2H_5.CH_2.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2$.

Der gesammte Verlauf der Condensation des Malonesters und die Ausbeute an dem Acetontricarbonsäureester sind ungemein abhängig von den Arbeitsbedingungen, namentlich von der Temperatur, der Zeitdauer der Reaction, von dem Mengenverhältniss des Natriums zum Ester und von der Grösse der auf einmal verarbeiteten Portion. Bei vielfachen Abänderungen dieser Bedingungen erwies es sich als besonders geeignet, auf zwei Moleküle Malonsäureester nur ein Atom Natrium anzuwenden, d. i. dasselbe Verhältniss, wie von Baeyer es

[1]) Chem. Centralbl. 1868, 630.
[2]) Ann. d. Chem. 186, 193.
[3]) Ann. d. Chem. 234, 161.
[4]) Diese Berichte 31, 1339.

zur Darstellung des Phloroglucintricarbonsäureesters empfohlen hat, ferner die Reaction so rasch wie möglich innerhalb der Temperaturgrenzen 60 bis 100° verlaufen zu lassen und mit Portionen von höchstens 100 g, am besten von 50 g Ester zu arbeiten. Wendet man mehr Natrium an, so findet die Auflösung des Metalls schwieriger, nur bei länger dauerndem und höherem Erhitzen statt; die Menge des abdestillirenden Alkohols und Essigesters steigt wesentlich, die Quantität des zurückgewonnenen Malonesters erleidet Einbusse, aber an reinem Acetontricarbonsäureester erzielt man dabei keine bessere Ausbeute. Verarbeitete ich auf einmal grössere Mengen, z. B. 250 g Ester, so verminderte sich der Betrag an alkalilöslichem Ester beträchtlich, ebenso wenn ich niedrigere Temperatur einhielt oder Alkohol zu der reagirenden Menge zufügte oder wenn ich am Rückflusskühler erhitzte. Lässt man die Temperatur bei der Condensation über 100° steigen oder wird zu lange erhitzt, so wächst hingegen der Antheil des krystallinischen Nebenproductes vom Schmp. 178°.

50 g reiner und trockner Malonsäureester werden in einem 150 ccm-Rundkölbchen, das mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden ist, im Bade auf etwa 60° erwärmt; 3.6 g Natrium, in etwa 8 Stücke zerschnitten, werden auf einmal rasch eingetragen und nun die Temperatur während der Einwirkung des Metalls rasch auf 80°, dann langsam auf 90° und schliesslich, bis die letzten Natriumkügelchen verschwinden, auf 95—100° gesteigert, sodass die Auflösung des Natriums in zehn Minuten beendigt ist. Schon in der Wärme beginnt der Kolbeninhalt zu einem gelblichen Krystallkuchen der Esternatriumsalze zu erstarren.

Denselben kann man zur Isolirung des Esters nach dem völligen Erkalten durch Ueberschichten mit Aether und Hinzufügen von Eis und Wasser in Lösung bringen; die alkalisch-wässrige Flüssigkeit wird im Scheidetrichter von der ätherischen Lösung unveränderten Malonesters (zurückgewonnen wurden gewöhnlich 30—32 g) getrennt, nochmals mit Aether extrahirt und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung hinterbleibt das Rohproduct (Präparat I) des Acetontricarbonsäureesters in sehr unreinem Zustand als braunes, dickes Oel (9—12.5 g); dieses Präparat lieferte beim Destilliren unter vermindertem Druck Acetondicarbonsäureester (cfr. im Folgenden).

Weit empfehlenswerther ist das folgende Verfahren der Isolirung, das den Ketonsäureester in nahezu reinem Zustand zu gewinnen erlaubt: nach der Auflösung des Natriums wird die erkaltete Reactionsmasse mit Aether und zerhacktem Eis verrührt und langsam unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; die nun abgehobene ätherische Schicht scheidet beim Stehen den grössten Teil eines schwer löslichen, krystallisirenden Nebenproductes ab und wird davon ab-

filtrirt; dann entzieht man der ätherischen Lösung den Tricarbonsäureester durch dreimaliges Ausschütteln mit je 40 g 20-procentiger Sodalösung und säuert die zuvor mit Aether gewaschene alkalische Lösung wieder mit Schwefelsäure an. Den ausgeschiedenen, gelb oder bräunlich gefärbten Ester habe ich mit Aether aufgenommen, von den sich allmählich abscheidenden letzten Antheilen der krystallinischen Beimengung befreit und durch etwa fünfmaliges Ausschütteln der ätherischen Lösung mit je 2 g kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung, durch Waschen mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure und abermals mit Wasser gereinigt. Endlich wurde die Lösung mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft; den in einer Ausbeute von 5.5—6.3 g zurückbleibenden, fast ganz farblosen Ester befreite ich von den letzten Spuren des Aethers und der Feuchtigkeit, indem ich bei einer Temperatur von 50° im Vacuum während einer halben Stunde einen trocknen Luftstrom hindurchsaugte. (Präp. II.)

Die Bicarbonatlösung hat ausser den färbenden Verunreinigungen auch einen Theil des Ketonesters aufgenommen und liefert beim Ansäuern und Extrahiren mit Aether noch 1—2 g eines unreinen Productes.

Das II. Präparat des *Acetontricarbonsäureesters* war zum Unterschiede von dem Rohproduct genügend rein, um zur Destillation im Vacuum Anwendung zu finden und um beim Schütteln mit Kupferacetatlösung das Kupfersalz in krystallinischem Zustand zu liefern. Durch wiederholtes Umkrystallisiren dieses trefflich geeigneten Salzes und Zersetzung desselben mit verdünnter Schwefelsäure konnte ich den Ester farblos und vollkommen rein erhalten (Präparat III); die Isolirung und Trocknung für die Analyse geschah wieder nach der oben gegebenen Vorschrift.

Zur völligen Reinigung des Ketonsäureesters diente endlich die Destillation unter vermindertem Druck, welche indessen auch bei Anwendung hinlänglich reinen Materials nur mit erheblichem Verluste in Folge von Zersetzung ausführbar war. Das Präparat II gab eine nicht unbeträchtliche Quantität Vorlauf, das Präparat III hingegen gar keinen; die Hauptmenge des Esters destillirte constant zwischen 182 und 183° (Quecksilber im Dampf) bei 20 mm Druck als farbloses etwas dickliches Oel. (Präparat IV.) Aus dem bei nur wenig höherer Temperatur übergehenden, aber in Folge der beginnenden Zersetzung gelblich gefärbten, fluorescirenden Nachlauf wurde noch das einheitliche Kupfersalz gewonnen.

Präp. II.	0.2396 g Sbst.:	0.5537 g CO_2,	0.1669 g H_2O.
	0.2701 g Sbst.:	0.5170 g CO_2,	0.1597 g H_2O.
Präp. III.	0.3559 g Sbst.:	0.6838 g CO_2,	0.2114 g H_2O.
Präp. IV.	0.1637 g Sbst.:	0.3166 g CO_2,	0.0976 g H_2O.
$C_{12}H_{18}O_7$.	Ber. C 52.55,		H 6.57.
	Gef. » 52.14, 52.20, 52.40, 52.75,		» 6.40, 6.57, 6.60, 6.62.

Das specifische Gewicht des destillirten Esters, mit dem Pyknometer bestimmt, beträgt 1.139 (13°/4°), dasjenige des nicht destillirten Präparates II 1.116 (13°/4°).

Der Acetontricarbonsäureester giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid intensiv kirschrothe Färbung. Er ist mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mischbar und beinahe unlöslich in Wasser, aber beträchtlich löslich in den meisten verdünnten Säuren, z. B. Essigsäure, Schwefelsäure. Er löst sich nicht allein in ätzenden Alkalien und secundären Alkalicarbonaten, sondern zum Unterschied von Acetondicarbonsäureester (und Phloroglucintricarbonsäureester) auch in Bicarbonatlösung, und zwar ohne Entbindung von Kohlensäure. Seine alkoholisch-wässrige Lösung röthet Lakmus. Der Ester ist ferner in Ammoniak und in den wässrigen Lösungen anderer Basen, z. B. Piperidin, löslich; die ammoniakalische Lösung giebt nach dem Wegkochen überschüssiger Base mit Kupferacetat keinen Niederschlag.

Trotz seines stark sauren Charakters lässt sich der Acetontricarbonsäureester nicht in alkoholisch-wässriger Lösung mit Natronlauge titriren; bei zahlreichen Versuchen mit $^1/_{10}$-Normalalkali unter Anwendung von Präparaten verschiedener Herstellung und von Lakmus oder Phenolphtaleïn als Indicator trat recht langsam Farbenumschlag ein und es wurde zu solcher Neutralisation wenig über 80 pCt. der berechneten Alkalimenge verbraucht.

Die Reinheit des Esters lässt sich daran erkennen, dass die alkalischen Lösungen farblos (die des Rohproducts ist intensiv gelb) sind und dass die Sodalösung beim Einleiten von Kohlensäure keine Trübung zeigt.

Von Brom wird der Körper sofort in der Kälte angegriffen unter Bromwasserstoffentwickelung und Bildung eines gebromten Säureesters; gegen Kaliumpermanganat ist der Ketonsäureester in Sodalösung nicht beständig. er entfärbt das Oxydationsreagens aber nicht sehr rasch. Er ist gegen concentrirte Salpetersäure in der Kälte beständig, löst sich bei gelindem Erwärmen ohne Veränderung darin auf und wird erst im siedenden Wasserbad oder rasch beim Kochen angegriffen.

Der Ester ist mit Wasserdampf flüchtig, aber diese Eigenschaft lässt sich zur Reinigung nicht anwenden, da durch Zersetzung erheblicher Verlust bewirkt wird.

Mit Semicarbazid reagirt der Acetontricarbonsäureester träge, und das langsam in geringer Ausbeute sich abscheidende krystallisirende Product der Einwirkung unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung (gef. C 38.44, H 4.70) stark vom erwarteten Semicarbazon. — Beim Schütteln mit Kupferacetatlösung giebt der Ester, wenn annähernd rein, eine krystallinische oder sehr rasch erstarrende, ölige Ausscheidung, mit Bleiacetat giebt die alkoholische Lösung eine in der Hitze

lösliche, flockige Fällung, mit Barytwasser ein schwer lösliches, krystallisirendes Salz; die ätherische Lösung scheidet beim Stehen über festem Kaliumcarbonat ein Kaliumsalz als krystallinische Kruste ab.

Destillat von der Einwirkung des Natriums auf Malonsäureester.

Bei der Condensation des Malonesters unter den oben angegebenen Bedingungen gingen 3.6—3.8 g eines Destillates über, das bei der Rectification in eine zwischen 75 und 80° siedende Hauptfraction und eine geringe Menge (ca. 0.4 g) Malonester zerfiel. Die erstere erwies sich schon durch ihren Geruch und durch das specifische Gewicht, welches bei 10° 0.854 betrug, als ein Gemenge von Essigester und Alkohol. 100 g dieser Fraction des Destillates wurden wiederholt mit kalt gesättigter Chlorcalciumlösung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet; ich erhielt nun etwa 40 g reinen Essigester, der bei 77° sott, das specifische Gewicht 0.915 bei 10° und die richtige Zusammensetzung zeigte. Die Chlorcalciumlösung gab beim Destiliren noch etwas Essigester ab und dann eine reichliche Menge Aethylalkohol.

Bei Anwendung von Malonsäuremethylester[1]) bestand das Destillat aus Essigsäuremethylester und Holzgeist.

Nebenproduct des Acetontricarbonsäureäthylesters.

Bei der Vorschrift zur Isolirung des neuen Esters habe ich der Beseitigung einer constant auftretenden, festen, gelblich gefärbten Beimengung gedacht, welche je nach der Temperatur bei der Auflösung des Natriums in einer Menge von 0.2—1.3 pCt. des angewandten Malonsäureesters entstand. Diese Substanz ist in siedendem Alkohol schwer, in kaltem Alkohol und in Aether fast garnicht, ziemlich leicht löslich in Benzol und in Eisessig, unlöslich in Wasser; sie krystallisirt in hellgelben, länglichen, gerundet rechteckigen Blättchen oder in kurzen, gekreuzten Nädelchen und schmilzt bei 177—178°. Die alkoholische Lösung des Körpers, welcher wie der Acetontricarbonsäureester von ätzenden Alkalien, sowie von secundären und auch von primären Alkalicarbonaten gelöst wird, röthet Lakmus und giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe Färbung. Zu Folge den Analysen[2]) kommt diesem Ester, dessen Constitution noch aufzuklären bleibt, vermuthlich die Formel $C_{16}H_{18}O_{11}$ zu.

[1]) Den Acetontricarbonsäuremethylester habe ich in schlechterer Ausbeute als den Aethylester erhalten, als ein dem letzteren sehr ähnliches, farbloses Oel, dessen Reinigung durch mehrere Beimengungen (zwei krystallisirte Nebenproducte kamen zur Analyse) erschwert wird.

[2]) Für die erste Analyse diente ein ausgefälltes Product, für die zwei folgenden aus Alkohol umkrystallisirte Präparate.

0.1632 g Sbst.: 0.3129 g CO_2, 0.0664 g H_2O.
0.1910 g Sbst.: 0.3698 g CO_2, 0.0777 g H_2O.
0.2265 g Sbst.: 0.4364 g CO_2, 0.0986 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_{11}$. Ber. C 52.68, H 4.39.
Gef. » 52.29, 52.80, 52.54, » 4.52, 4.52, 4.59.

Salze des Acetontricarbonsäureesters.

Das Kupfersalz, ein primäres Salz des Esters, unterscheidet sich sehr deutlich von dem Kupfersalz des Acetondicarbonsäureesters und ist zur Charakterisirung der neuen Verbindung besonders geeignet. Es krystallisirt in feinen, weichen, seidenglänzenden, sternförmig gruppirten, hellgrünen Nadeln und ist in Wasser, sowie in Ligroïn fast unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol und Holzgeist, leicht in Chloroform und Benzol und ziemlich leicht löslich in Aether. Zur Reinigung krystallisirt man es aus Benzol um oder fällt es aus alkoholischer Lösung mit Wasser aus. Das Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser und verliert dieses im Vacuum über Schwefelsäure, wobei es sich zunächst in ein dunkelgrünes Oel verwandelt, um schliesslich wieder krystallinisch zu erstarren; im wasserfreien Zustand ist der Körper äusserst hygroskopisch, beim Stehen an der Luft nimmt er wieder 2 Moleküle Wasser auf. Das krystallwasserhaltige Kupfersalz schmilzt bei 83—85°, das wasserfreie bei 58—60°. Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Ester aus dem Salze in Freiheit gesetzt.

Analyse des lufttrocknen Salzes. 0.1542 g Sbst: 0.0086 g H_2O.
0.2982 g Sbst.: 0.0154 g H_2O.
0.2131 g Sbst.: 0.0257 g CuO.
0.2038 g Sbst.: 0.3324 g CO_2, 0.1062 g H_2O.

$(C_{12}H_{17}O_7)_2Cu.2H_2O$. Ber. C 44.61, H 5.89, Cu 9.85, $2H_2O$ 5.58.
Gef. » 44.48, » 5.79, » 9.64, » 5.58, 5.16.

Analyse des entwässerten Salzes. 0.1884 g Sbst.: 0.0241 g CuO.
0.1811 g Sbst.: 0.3113 g CO_2, 0.0934 g H_2O.

$(C_{12}H_{17}O_7)_2Cu$. Ber. C 47.24, H 5.58, Cu 10.43.
Gef. » 46.88, » 5.73, » 10.22.

Alkalisalze. Vereinigt man den Ester mit der molekularen Menge Aetzkali in äthylalkoholischer Lösung, so entsteht keine Ausscheidung und auch auf Zusatz von Aether keine Fällung; das primäre Kalium- (und Natrium-)-Salz ist ätherlöslich. Wendet man hingegen auf 1 Molekül Acetontricarbonsäureester 2 und 3 Moleküle Kaliumhydroxyd gelöst in Alkohol, an, so scheiden sich allmählich, rasch auf Zusatz von ziemlich viel Alkohol und etwas Wasser, wohlausgebildete, feine Prismen und Nadeln ab, beim Verdünnen mit Aether dichte krystallinische Fällungen. Die unter oft abgeänderten Bedingungen dargestellten Präparate von schönen und ziemlich luftbeständigen

Kaliumsalzen entsprachen indessen nicht in ihrer Zusammensetzung dem Di- und dem Tri-Kaliumsalz des Esters; es wurde vielmehr gewöhnlich ein anscheinend reines und einheitliches (krystallwasserhaltiges) Salz gewonnen, welches mit Säuren unter gleichzeitiger Entbindung von Kohlensäure[1]) den Ester regenerirte und nach dem Trocknen über Schwefelsäure entsprechend der Formel $K_3C_{12}H_{15}O_7 + CO_2 + H_2O$ oder $K_2C_{12}H_{16}O_7 . KHCO_3$ zusammengesetzt zu sein scheint.

0.2296, 0.2004, 0.2828, 0.1984 g Sbst.: 0.1352, 0.1150, 0.1664, 0.1132 g K_2SO_4.
$C_{12}H_{16}O_7K_2 . KHCO_3$. Ber. K 26.07.
Gef. » 26.44, 25.77, 26.42, 25.62.

Mit Natriumalkoholatlösung giebt der Ester keine Ausscheidung, sondern erst auf Zusatz von Aether flockige, hygroskopische Fällungen, welche zu Folge den Analysen Gemenge sind.

Das beschriebene Kaliumsalz giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum dichte, flockige Fällungen, löslich in viel Wasser, mit Kupfersulfat nur in ganz concentrirter Lösung einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich in Wasser, Alkohol oder überschüssigem Fällungsmittel leicht löst, mit Mercuronitrat einen sich sofort dunkelfärbenden zersetzlichen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid bei gelindem Erwärmen eine weisse, krystallinische Ausscheidung.

Silbersalz. Das erwähnte Kaliumsalz giebt mit Silbernitrat einen weissen, krystallinischen, wenig lichtempfindlichen Niederschlag, welcher in Wasser beträchtlich löslich ist. Die Analyse, für welche das Salz unter Verlust der Hauptmenge aus verdünnter Lösung abgeschieden[2]) und allerdings nicht ganz frei von Silbercarbonat erhalten wurde, ergab zwar keine guten Resultate, machte es aber immerhin sehr wahrscheinlich, dass das tertiäre Silbersalz des Acetontricarbonsäureesters vorlag. Das Silbersalz zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung des Metalls, es regenerirt mit verdünnter Salpetersäure den Ester und setzt sich mit Jodmethyl in der Kälte vollständig um.

0.1607 g Sbst.: 0.0890 g Ag.
0.2156 g Sbst.: 0.1220 g Ag.
$C_{12}H_{15}O_7Ag_3$. Ber. Ag 54.44. Gef. Ag 55.38, 56.59.

Bildung des Acetondicarbonsäureäthylesters.

Bevor ich den Tricarbonsäureester in ganz reinem Zustand erhalten hatte, versuchte ich wiederholt, das (oben als Präparat I bezeichnete) Rohproduct durch Destillation unter vermindertem Druck

[1]) Der Gehalt an Kohlensäure bezw. Carbonat rührt wohl von partieller Ketonspaltung her.

[2]) Das Salz wurde mit einem kleinen Theile der zur Zersetzung ausreichenden Menge verdünnter Salpetersäure gewaschen.

zu reinigen; dabei zersetzte sich dasselbe indessen unter heftigem Schäumen und starker Gasentwickelung grösstentheils. Die Hauptmenge des zwischen 145 und 150° bei 20 mm Druck übergehenden Zersetzungsproductes (11 g aus 25 g Acetontricarbonsäureester) zeigte alle charakteristischen Eigenschaften und bei nochmaliger Destillation unter einem Druck von 13 mm den Siedepunkt 140° des Acetondicarbonsäureesters. Zur sicheren Identificirung wurde der Ester in das Kupfersalz verwandelt, welches bei 144—145° schmolz und dessen Merkmale übereinstimmten mit den Angaben von H. v. Pechmann und M. Dünschmann[1]):

0.2721 g Sbst.: 0.0471 g CuO.

$(C_9H_{12}O_5)_2Cu$. Ber. Cu 13.66. Gef. Cu 13.83.

Der Acetondicarbonsäureester entsteht durch partielle Verseifung und Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure aus dem Condensationsproduct des Malonesters; es ist somit wohl verständlich, dass ich auch durch Eindampfen der ätherischen Lösung des Mononatriumsalzes und Destillation des syrupösen Rückstandes unter vermindertem Druck in guter Ausbeute den Dicarbonsäureester aus dem Tricarbonsäureester des Acetons gewinnen konnte.

Säure- und Keton-Spaltung des Acetontricarbonsäureesters.

Wässrige Alkalien verseifen in der Kälte langsam den Ester, aber es gelang nicht, die entsprechende Ketonsäure zu isoliren; vielmehr entstand fast quantitativ Malonsäure durch die Säurespaltung unter Aufnahme eines Moleküls Wasser.

Löst man den Ester in der 4 Molekülen Kaliumhydroxyd entsprechenden Menge Normalalkalilauge auf, so ist die Verseifung bei Zimmertemperatur erst nach etwa einer Woche beendigt, sodass bei einer Probe Zusatz von Schwefelsäure keine Trübung mehr bewirkt. Die angesäuerte und von etwas Harz abfiltrirte Lösung wird nun mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Essigester oftmals extrahirt; beim Verdunsten des Lösungsmittels in der Kälte bleibt reine Malonsäure in Krystallen vom Schmp. 134° zurück. Bei Anwendung von 3 Mol.-Gew. Aetzkali blieb ein Theil des Esters unverändert, aber auch in diesem Falle zeigte das Ausbleiben der Eisenchloridreaction, dass der Malonsäure gar keine Ketonsäure beigemengt war. Dasselbe Ergebniss erhielt ich beim Verseifen mit einer wässrigen Lösung von Piperidin.

Es verdient bemerkt zu werden, dass sich der Acetontricarbonsäureester in diesem Verhalten von dem Dicarbonsäureester unterscheidet; ich habe mich davon überzeugt, dass letzterer durch Normalalkalilauge in der Kälte schon in 24 Stunden, also viel rascher und unter reichlicher Bildung der Acetondicarbonsäure vom Schmp.

[1]) Ann. d. Chem. 261, 176.

135°, verseift wird, welche durch Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit viel Essigester und vorsichtiges Verdunsten des Lösungsmittels leicht isolirt werden kann.

Beim Kochen mit mässig concentrirten Mineralsäuren entsteht durch Ketonspaltung des Acetontricarbonsäureester Aceton, welches ich ebenso isolirte, wie v. Pechmann[1]) es bei der Spaltung des Acetondicarbonsäureesters angiebt. Zur Identificirung führte ich das Keton in Dibenzalaceton, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 112°, über.

Ueberführung in Phloroglucintricarbonsäureester.

Molekulare Mengen von Acetontricarbonsäureester und Malonester versetzte ich in absolut ätherischer Lösung mit alkoholfreiem Natriumäthylat (3 Mol.); nach kurzem Erwärmen im Wasserbad destillirte ich den Aether ab und liess dann die Temperatur bis 145° steigen. Die feste Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen und aus der filtrirten Lösung durch Einleiten von Kohlensäure der Phloroglucintricarbonsäureester ausgefällt in einer Ausbeute, welche die Hälfte der Theorie ein wenig überstieg und deren Betrag die Entstehung aus dem angewandten Malonsäureester allein völlig ausschloss. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildete das Phloroglucinderivat hellgelbe Prismen vom Schmp. 105—106° und zeigte die von A. v. Baeyer (l. c.) angegebenen Eigenschaften.

---

192. V. Hanslik und Al. Bianchi: Ueber einige Derivate des *p*-Toluylaldehydes.

(Eingegangen am 28. April.)

Von den Derivaten des *p*-Toluylaldehydes sind im Vergleiche zu jenen des Benzaldehydes, bis heute noch wenige bekannt[2]), obschon dieser bereits von Cannizzaro[3]), Grimaux und Lauth[4]) dargestellt worden ist, und heute so viele Methoden zu seiner Darstellung dienen, wie z. B. jene von Bornemann und die besonders einfache und sinnreiche von Gattermann. Im Besitze einer grösseren Menge dieses Aldehydes, haben wir uns vorgenommen, an ihm alle, bis jetzt bekannten, Aldehydcondensationen zu realisiren, beginnend mit den einfachsten.

---

[1]) Ann. d. Chem. 261, 164.

[2]) Stierlin, diese Berichte 22, 380; Kröber, diese Berichte 23, 1033; v. Miller und Rohde, diese Berichte 23, 1397; Wörner, diese Berichte 29, 152; Fiquet, Ann. chim. phys. [6] 29, 429; Rügheimer, Ann. d. Chem. 280, 36; Bouveault, Compt. rend. 122, 999.

[3]) Ann. d. Chem. 124, 254. [4]) Bl. 7, 233.

Zu den bereits bekannten Eigenschaften des *p*-Toluylaldehydes wollen wir noch das spec. Gewicht bei 12° = 1.072 und den Brechungscoëfficienten für Natriumlicht bei 14° = 1.5484 hinzufügen. Die Natriumbisulfit-Lösung bildet weisse, glänzende Schuppen, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

$C_8H_9O_4SNa$. Ber. S 14.30, Na 11.27.
Gef. » 14.32, » 11.15.

p-Toluylidenphenylhydrazon, $\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{1}{C}H : N_2H . C_6H_5$,

erhalten durch Condensation äquimolekularer Mengen des Aldehydes und Phenylhydrazins in alkoholischer Lösung, bildet kleine, hellgelbe Kryställchen, löslich in den üblichen organischen Solventien; Schmelzpunkt 108°.

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. N 13.37. Gef. N 13.59, 13.42.

p-Toluyliden-*p*-sulfophenylhydrazon,

$\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{1}{C}H : N_2\overset{1}{H} . C_6H_4 . \overset{4}{S}O_3H$,

bildet kleine, schwach gelblich gefärbte Prismen vom Schmp. 270—271°.

$C_{14}H_{14}N_2SO_3$. Ber. N 9.68. Gef. N 9.86; 9.82.

Di-*p*-toluylidenhydrazon (*p*-Tolalazin),

$CH_3 . C_6H_4 . CH : N . N : CH . C_6H_4 . CH_3$.

Dieser schon von Bouveault[1]) aus Di-*p*-tolylglyoxylsäurehydrazon erhaltene Körper fällt beim Condensiren des Aldehydes mit Hydrazin in wässriger Lösung als feines, weisses Pulver aus, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol in citronengelben, rhombischen, fein gestreiften Pyramiden anschiesst; Schmp. 154—155°.

$C_{16}H_{16}N_2$. Ber. N 11.89. Gef. N 11.66, 12.00.

p-Toluyliden-*o*-nitrophenylhydrazon,

$\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{1}{C}H : N_2\overset{1}{H} . C_6H_4 . \overset{2}{N}O_2$,

bildet aus verdünntem Alkohol kleine, wohl ausgebildete, rothe Nadeln, vom Schmp. 181°.

$C_{14}H_{13}N_3O_2$. Ber. N 16.51. Gef. N 16.44, 16.70.

p-Toluyliden-*p*-nitrophenylhydrazon,

$\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{1}{C}H : N_2\overset{2}{H} . C_6H_4 . \overset{4}{N}O_2$,

krystallisirt in kleinen, derben, dunkelrothen Nadeln, die eine grüne Fluorescenz zeigen; fein zerrieben, stellt es ein orangefarbenes Pulver, vom Schmp. 196° dar.

$C_{14}H_{13}N_3O_2$. Ber. N 16.51. Gef. N 16.77, 16.59.

---

[1]) Compt. rend. 122.

p-Toluyliden-*o*-nitro-*p*-sulfophenylhydrazon,

$$\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{1}{C}H : \overset{1}{N}_2H . C_6H_3(\overset{2}{N}O_2) . SO_3\overset{4}{H},$$

erhalten durch Eindampfen einer verdünnten alkoholischen Lösung beider Componenten, ist im Gegensatz zu den obigen beiden Hydrazonen leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, Aether löslich und ein schöner orangefarbener Farbstoff, welcher Wolle in 3-procentiger Lösung orange anfärbt, während er auf Seide schwächer zieht; sonderbar ist, dass dasselbe Hydrazon des Benzaldehydes, unter denselben Bedingungen ausgefärbt, eine hellere Nüance zeigt. Schmp. 195°.

$C_{14}H_{13}N_3SO_5$. Ber. N 12.57, S 9.55.
Gef. » 12.42, » 9.67.

p-Toluyliden-*m*-nitranilin, $\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{1}{C}H : \overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{3}{N}O_2$, bildet nach dreifachem Umkrystallisiren bräunlich gelbe Krystallconglomerate, vom Schmp. 79°.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 11.70. Gef. N 11.24, 11.81, 11.89.

p-Toluyliden-*p*-nitranilin, $\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{1}{C}H : \overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{N}O_2$.

p-Nitranilin wird mit der doppelten der theoretischen Menge *p*-Toluylaldehyd auf 120° während einiger Zeit erhitzt, die erkaltete Masse mit Aether ausgezogen und das zurückbleibende Product aus Aceton umkrystallisirt; lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 135°, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, Ligroïn.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 11.70. Gef. N 11.97.

p-Toluyliden-*m*-nitro-*m*-xylidin,

$$\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{1}{C}H : \overset{1}{N} . C_6H_2(\overset{4.6}{C}H_3)_2\overset{3}{N}O_2,$$

bildet sich leicht durch Condensation beider Componenten in absolutalkoholischer Lösung und schiesst in glänzenden, gelben, monoklinen Krystallschuppen, vom Schmp. 145°, an.

$C_{16}H_{16}N_2O_2$. Ber. N 10.48. Gef. N 10.67, 10.62.

p-Toluyliden-*m*-nitro-*p*-xylidin,

$$\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{1}{C}H : \overset{1}{N} . C_6H_2(\overset{2.5}{C}H_3)_2\overset{3}{N}O_2,$$

kleine, hellgelbe Prismen aus Alkohol, Schmp. 110°.

$C_{16}H_{16}N_2O_2$. Ber. N 10.48. Gef. N 10.30, 10.52.

p-Methyl-malachitgrünleukobase,

$$CH_3 . C_6H_4 . CH : (C_6H_4 . N[CH_3]_2)_2.$$

Durch Condensation von *p*-Toluylaldehyd mit überschüssigem Dimethylanilin in Gegenwart von wasserfreiem $ZnCl_2$ bei Wasserbadtemperatur, Abblasen des überschüssigen Amins, Waschen der Rohbase mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man diese Verbindung

in winzigen Krystallnadeln vom Schmp. 93 — 94°; leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien.

$C_{24}H_{28}N_2$. Ber. C 83.70, H 8.14, N 8.16.
Gef. » 83.43, 83.65, » 8.24, 8.25, » 8.36.

Die Oxydation der Leukobase zum Farbstoff gelingt leicht mit Chloranil in alkoholischer Lösung oder mit PbO_2 in schwach essigsaurer Lösung; nach dem Ausfällen des Bleies mit Glaubersalz scheidet man mit Ammoniakflüssigkeit die farblose Farbstoffbase ab und führt sie in's Oxalat über, welches in kleinen, kupferglänzenden Kryställchen anschiesst. Nüance und Farbkraft sind dieselben wie bei gewöhnlichem Malachitgrün.

m-Nitro-*p*-toluylaldehyd, $\overset{4}{C}H_3 . C_6H_3(\overset{3}{N}O_2) . \overset{1}{C}HO$.

Man löst 11 g KNO_3 (oder 10 g gewöhnl. 63-proc. Salpetersäure) in 60 g concentrirter Schwefelsäure und lässt in dieses Nitrirungsgemisch bei 0° 12 g *p*-Toluylaldehyd einfliessen, giesst auf Eis, wobei der nitrirte Aldehyd weiss und bereits analysenrein ausfällt; durch Umkrystallisiren aus Aether schiesst er in centimeterlangen Nadeln vom Schmp. 43—44° an, welche in Aether, Alkohol, Benzol und dergl. sich reichlich lösen. Da einerseits die CHO-Gruppe nach *m*-, die CH_3-Gruppe andererseits nach *o*- dirigiren, so war anzunehmen, dass eine Nitrirung nach *m*- stattfand, was sich auch als vollkommen richtig erwies: alle Krystallfractionen zeigten dasselbe Aussehen und denselben Schmelzpunkt; mit Aceton in sodaalkalischer Lösung nach v. Baeyer und Drewson condensirt, gaben sie mit Alkali keine Indigofärbung.

$C_8H_7NO_3$. Ber. C 58.17, H 4.24, N 8.51.
Gef » 58.10, » 4.39, » 8.66, 8.71.

m-Nitro-*p*-toluylidenphenylhydrazon,

$\overset{4}{C}H_3(\overset{3}{N}O_2)C_6H_3 . \overset{1}{C}H : N_2H . C_6H_5$.

Orangefarbene, kleine Krystallschuppen. Schmp. 112°.

$C_{14}H_{13}N_3O_2$. Ber. N 16.51. Gef. N 16.68.

Di-*m*-nitro-*p*-toluylidenhydrazon,

$\overset{4}{C}H_3(\overset{3}{N}O_2)C_6H_3 . \overset{1}{C}H : N . N : \overset{1}{C}H . C_6H_3(\overset{3}{N}O_2)\overset{4}{C}H_3$,

dargestellt durch Condensation seiner Componenten und nachheriges Waschen mit Alkohol und Aether, bildet ein lichtgelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 184—185°; schwer löslich in den meisten organischen Solventien.

$C_{16}H_{14}N_4O_4$. Ber. N 17.22. Gef. N 17.38, 17.42.

m-Nitro-*p*-toluyliden-*p*-nitrophenylhydrazon,

$$\overset{4}{CH_3}(\overset{3}{NO_2})C_6H_3 . \overset{1}{CH} : \overset{1}{N_2}H . C_6H_4 . \overset{4}{NO_2},$$

stellt ein braunrothes krystallinisches Pulver dar vom Schmp. 223—224°.

$C_{14}H_{12}N_4O_4$. Ber. N 18.71. Gef. N 18.73, 18.86.

m-Nitro-*p*-toluyliden-*o*-nitro-*p*-sulfophenylhydrazon,

$$\overset{4}{CH_3}(\overset{3}{NO_2})C_6H_3 . \overset{1}{CH} : \overset{1}{N_2}H . C_6H_3(\overset{2}{NO_2}) . \overset{4}{SO_3}H,$$

erhältlich in Form krystallinischer Schuppen vom Schmp. 200—202°, ist wasserlöslich und färbt Wolle in schwach saurem Bade orange an.

$C_{14}H_{12}N_4SO_7$. Ber. N 14.78, S 8.42.
Gef. » 14.97, 14.80, » 8.70.

m-Nitro-*p*-toluyliden-*m*-nitranilin,

$$\overset{4}{CH_3}(\overset{3}{NO_2})C_6H_4 . \overset{1}{C}H : N . C_6H_4 . \overset{3}{NO_2},$$

lichtgelbe, krystallinische Nadeln aus Alkohol, Schmp. 156°.

$C_{14}H_{12}N_3O_4$. Ber. N 14.72. Gef. N 14.99, 14.80.

Da sich beim directen Nitriren des *p*-Toluylaldehydes nur die *m*-Nitroverbindung bildet, so haben wir uns bemüht, durch Nitration der *p*-Methylzimmtsäure zum *o*-Nitroderivate zu gelangen. Diese schon von Kröber beschriebene Säure erhält man in einer Ausbeute von 70—75 pCt. durch 24-stündiges Erhitzen von 2 Th. *p*-Toluylaldehyd mit 1 Th. wasserfreiem Natriumacetat und 3 Th. Essigsäureanhydrid auf 160—170°; das noch warme Reactionsgemisch wird in Wasser gegossen und der unveränderte Aldehyd mit Wasserdampf abgeblasen; dann wird alkalisch gemacht, mit etwas Thierkohle entfärbt, filtrirt und in der Kälte mit Schwefelsäure die nun analysenreine Säure ausgefällt; sie bildet grosse, farblose Krystallschuppen, Schmp. 198—199°, und zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften der gewöhnlichen Zimmtsäure.

Wir beabsichtigen, in Bälde über den weiteren Verlauf unserer Arbeit zu veröffentlichen.

Mülhausen i. E. Chemieschule.

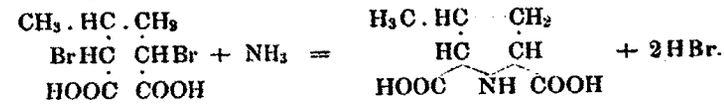
193. Richard Willstätter und Walther von Sicherer: Ueber Carbonsäuren des Pyrrolidins.

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

(Eingegangen am 3. Mai.)

Wichtige Abbauproducte der Atropa- und Coca-Alkaloïde sind in den letzten Jahren als Carbonsäuren des Pyrrolidins erkannt worden[1]: namentlich C. Liebermann's Hygrinsäure und G. Merling's Tropinsäure. Da nun bisher Pyrrolidincarbonsäuren noch nicht auf synthetischem Wege erhalten wurden, haben wir uns ihre Darstellung zum Ziel gesetzt, um einen gründlichen Vergleich der Eigenschaften und des Verhaltens mit jenen Oxydationsproducten der Pflanzenbasen auszuführen. Nicht zum Wenigsten richtet sich dabei unser Interesse auf eine Verallgemeinerung der merkwürdigen Beobachtungen, welche sich bei der erschöpfenden Methylirung von Tropinsäure[2]) ergeben haben.

Das geeignetste Ausgangsmaterial für unsere synthetischen Versuche bildet die Adipinsäure; indessen verdiente es für die Ausarbeitung einer Darstellungsmethode von Carbonsäuren des Pyrrolidins den Vorzug, zunächst die viel leichter zugängliche (*dl*)-β-Methyladipinsäure anzuwenden. Wir haben nun gefunden, dass der Ester der Dibrommethyladipinsäure, die sich nach der Volhard'schen Methode bequem gewinnen liess, beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak in guter Ausbeute eine Imidosäure von der Formel $C_7H_{11}NO_4$, eine β-Methylpyrrolidin-α_1-α_2-dicarbonsäure, liefert, welche gemäss folgender Gleichung entsteht:



Während wir mit der Ausdehnung unserer Versuche auf Adipinsäure beschäftigt waren, erschien vor wenigen Wochen eine interessante Abhandlung von M. Scholtz und P. Friemelt[3]) über die Einwirkung von 1.4-Dibrompentan auf primäre und secundäre Amine. Diese Forscher übertragen auf das 1.4-Dibrompentan die Versuche von M. Scholtz[4]) über die Reaction von Aminen mit *o*-Xylylenbromid, bei welchen eine sterische Hinderung der Ringschliessung beobachtet wurde, und gelangen

[1]) C. Liebermann u. G. Cybulski, diese Berichte 28, 578; R. Willstätter, diese Berichte 31, 1534.

[2]) R. Willstätter, diese Berichte 28, 3271.

[3]) Diese Berichte 32, 818.

[4]) Diese Berichte 31, 414, 627, 1154, 1707.

zu mehreren Alkylderivaten des Pyrrolidins, z. B. bei der Einwirkung von Anilin zum *N*-Phenyl-*α*-Methylpyrrolidin. Da wir eine unliebsame Collision zu vermeiden wünschen, sehen wir uns zur Veröffentlichung der ersten Ergebnisse unserer noch unvollständigen Arbeit genöthigt, bei deren Fortsetzung wir die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf bromirte Carbonsäuren in der angedeuteten Richtung unserer Versuche verfolgen wollen.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Dibrompimelinsäure[1]) hat der Eine von uns vor Jahren untersucht und dabei das nämliche Reactionsproduct isolirt, Δ^1-Cyclopentendicarbonsäure, wie bei der Behandlung des gebromten Esters mit Natriumäthylat. Im Gegensatz dazu konnten wir bei Anwendung der Methyladipinsäure die Bildung einer ungesättigten, stickstofffreien Säure nicht constatiren.

Die Methylpyrrolidincarbonsäure zeigt in manchen charakteristischen Merkmalen Aehnlichkeit mit der Tropinsäure, mit deren Formulirung das Resultat unseres synthetischen Versuches in Einklang steht.

α_1-α_2-Dibrom-β-Methyl-adipinsäureäthylester, $C_{11}H_{18}Br_2O_4$.

Die β-Methyladipinsäure, welche durch Oxydation von Pulegon mit Kaliumpermanganat nach dem Verfahren von F. W. Semmler[2]) dargestellt wurde, nimmt bei der Bromirung nach Volhard's Methode leicht zwei Atome Brom auf; das rohe Bromid der gebromten Säure liefert beim Eintragen in absoluten Alkohol den Ester, der durch wiederholte Fractionirung im Vacuum völlig rein erhalten wurde. Der Dibrommethyladipinsäureester destillirt unter einem Druck von 24 mm zwischen 202 und 204° (Quecksilber im Dampf), bei 9 mm Druck bei 182—183° (Quecksilber im Dampf) als farbloses, stark lichtbrechendes, schweres Oel.

0.2968 g Sbst.: 0.3860 g CO_2, 0.1291 g H_2O.
0.2638 g Sbst.: 0.2670 g AgBr (nach Carius).
0.2718 g Sbst.: 0.2744 g AgBr.

$C_{11}H_{18}Br_2O_4$. Ber. C 35.29, H 4.81, Br 42.78.
Gef. » 35.42, » 4.83, » 43.05, 42.99.

β-Methylpyrrolidin-α_1-α_2-dicarbonsäure, $C_7H_{11}NO_4$.

Den Ersatz der beiden Halogenatome im Dibrommethyladipinsäureester durch die Imidogruppe führten wir aus, indem wir den Ester mit der fünffachen Gewichtsmenge 20-procentigen, methylalkoholischen Ammoniaks im Einschlussrohr 5 Stunden lang auf ca. 140° erhitzten. Um die Dicarbonsäure des Methylpyrrolidins zu isoliren, versetzten

[1]) R. Willstätter, diese Berichte 28, 655.
[2]) Diese Berichte 25, 3516.

wir die methylalkoholische Flüssigkeit mit einem Ueberschuss concentrirter Barytlösung und leiteten so lange Wasserdampf durch, als das Entweichen von Ammoniak nachweisbar war. Hierauf wurde der Baryt der Hauptmenge nach mit Kohlensäure, dann quantitativ mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure ausgefällt, der Bromwasserstoff mit Silberoxyd, gelöstes Silber mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und nun das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein bräunlicher Syrup, welcher beim Anrühren mit absolutem Alkohol den grössten Theil der entstandenen Methylpyrrolidindicarbonsäure in krystallinischen Flocken abschied, in einer Ausbeute von annähernd 50 pCt. der berechneten Menge. Der alkoholischen Mutterlauge liess sich noch eine geringe Menge der nämlichen Substanz entziehen, wobei eine syrupöse, ebenfalls stickstoffhaltige Säure den Rückstand bildete; dieses Nebenproduct haben wir vorläufig noch nicht untersucht.

Die Methylpyrrolidindicarbonsäure ist in Wasser spielend leicht, in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich, in kaltem so gut wie unlöslich, in Aether, Chloroform, Ligroïn unlöslich. Für die Analyse haben wir die Säure durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, und dieselbe in Form feiner, harter, weisser Nädelchen, welche zu Büscheln oder Warzen vereinigt waren, erhalten. Sie schmilzt bei 239° unter Zersetzung, welche schon früher beginnt.

0.1305 g Sbst.: 0.2314 g CO_2, 0.0763 g H_2O.
0.1129 g Sbst.: 7.8 ccm N (10°, 730.5 mm).

$C_7H_{11}NO_4$. Ber. C 48.55, H 6.35, N 8.09.
Gef. » 48.34, » 6.48, » 7.95.

Die neue, zweicarboxylige Säure, deren Lösung sauer reagirt, ist zu Folge der Titration (Indicator, Phenolphtaleïn) ebenso wie die Tropinsäure[1]) einbasisch.

0.0692 g Sbst. erforderten 4.0 ccm $^1/_{10}$-Normalalkali (ber. 4.0 ccm).

Ebenso wie bei Hygrinsäure und Tropinsäure constatirt wurde, färben die Dämpfe der überhitzten Substanz einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn intensiv roth. Die verdünnte schwefelsaure Lösung des Körpers ist gegen Kaliumpermanganat lange beständig, weit weniger beständig ist die Lösung in Soda. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung der Methylpyrrolidindicarbonsäure mit Silberoxyd findet allmähliche Abscheidung des Metalls statt. Die Säure bildet ein leicht lösliches Kupfersalz, das sich aus concentrirter, heisser Lösung in blauen, strahligen Krystallbüscheln abscheidet. Als Imidoverbindung liefert sie ein Nitrosamin, ein in Wasser leicht lösliches Oel, das die Liebermann'sche Reaction zeigt; dasselbe ist zu Folge der Titration zweibasisch, zum Unterschied von der Imidosäure.

[1]) Diese Berichte 28, 3278.

Das platinchlorwasserstoffsaure Salz der Methylpyrrolidindicarbonsäure ist in heissem Wasser leicht, schwerer in kaltem löslich, unlöslich in Alkohol. Charakteristisch ist seine Krystallisation in dreiseitigen, an den Ecken abgestumpften Täfelchen, welche sich über 200° allmählich zersetzen, ohne zu schmelzen. Leider reichte uns die Substanz nur für eine nicht ganz genaue Platinbestimmung aus.

0.0732 g Sbst.: 0.0185 gPt.

$PtCl_6H_2(C_7H_{11}NO_4)_2$. Ber. Pt 25.69. Gef. Pt 25.27.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung, die durch Digeriren der Säure mit feuchtem Silberoxyd sich bildet, in weissen Flocken aus. Für die Analyse wurde es durch Versetzen einer mit Natronlauge neutralisirten, sehr concentrirten Lösung der Säure mit Silbernitrat abgeschieden. Es löst sich in Wasser leicht und mit saurer Reaction; zu Folge der Silberbestimmung liegt ein primäres Salz vor.

0.1253 g Sbst.: 0.0639 g AgCl.

$C_7H_{10}NO_4Ag$. Ber. Ag 38.57. Gef. Ag 38.38.

---

194. Johannes Thiele: Condensation des Nitromethans mit aromatischen Aldehyden.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

Die Condensation des Nitromethans mit Fettaldehyden durch Kaliumcarbonat[1]) ist auf aromatische Aldehyde nicht übertragbar[2]). Mit Chlorzink ist zwar Condensation möglich, doch nicht in allen Fällen[3]). Sehr leicht wirkt dagegen Nitromethan auf aromatische Aldehyde oder Zimmtaldehyd bei Gegenwart von alkoholischem Kali. Dabei scheinen allgemein zuerst Kaliumsalze von Additionsproducten zu entstehen, die beim Ansäuern leicht in Styrolderivate übergehen

ω-Nitrostyrol.

1 Mol.-Gew. Benzaldehyd wird mit wenig Alkohol und 1 Mol.-Gew. Nitromethan vermischt. Dazu giebt man, anfangs tropfenweise unter guter Kühlung, 1 Mol.-Gew. concentrirtes, methylalkoholisches Kali. Nach dem Vermischen fällen Mineralsäuren aus der mit Wasser klar verdünnten Flüssigkeit in ausgezeichneter Ausbeute rasch er-

[1]) Henry, Compt. rend. 120, 1266: 121, 212. Recueil 16, 250: 17, 1.
[2]) Posner, diese Berichte 31, 656.
[3]) Posner, diese Berichte 31, 656. Priebs, Ann. d. Chem. 225, 321.

starrendes ω-Nitrostyrol. Aus Alkohol gelbliche Prismen vom Schmp. 58°.

0.1528 g Sbst.: 12.8 ccm N (14°, 712 mm).

$C_8H_7NO_2$. Ber. N 9.39. Gef. N 9.25.

m-ω-Dinitrostyrol.

Wird unter Anwendung von *m*-Nitrobenzaldehyd ebenso dargestellt, wie das ω-Nitrostyrol. Das ausgeätherte Dinitrostyrol bildet aus Alkohol gelbliche Nädelchen vom Schmp. 125° [1]).

0.1024 g Sbst.: 13.4 ccm N (13°, 707 mm).

$C_8H_6N_2O_4$. Ber. N 14.44. Gef. N 14.37.

o-Nitrophenyl-nitroäthanol.

Kaliumsalz, $NO_2.C_6H_4.CH(OH).CH(NO_2)K$. Dasselbe fällt als gelbes Pulver aus, wenn man *o*-Nitrobenzaldehyd bei Gegenwart von wenig Alkohol in gleicher Weise condensirt. Zur Analyse wird das mit Alkohol gewaschene und darin unlösliche Salz in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol und Aether wieder ausgefällt. Orange Blättchen, welche im Exsiccator unter Wasserverlust gelb werden.

0.1059 g Sbst. (vacuumtrocken): 10.6 ccm N (12°, 725 mm).

0.2879 g Sbst.: 0.0987 g K_2SO_4.

$C_8H_7N_2O_5K$. Ber. N 11.20, K 15.60.

Gef. » 11.33, » 15.37.

Aus der Lösung des Kaliumsalzes fällt beim Ansäuern der Alkohol als gelbliches Oel, das durch Eisenvitriol und Natronlauge schnell in einen blauen Farbstoff verwandelt wird (Indigo?).

Acetat. Der Alkohol wird mit Essigsäureanhydrid vermischt und eine Spur Schwefelsäure zugegeben. Unter starker Erhitzung scheidet sich das Acetat krystallinisch ab. Man verdünnt mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um.

Fast weisse Nadeln vom Schmp. 109°.

0.1880 g Sbst.: 19.1 ccm N (13°, 707 mm).

0.1564 g Sbst.: 0.2707 g CO_2, 0.0588 g H_2O.

0.4256 g Sbst.: 0.201° Siedepunktserhöhung in 29.81 g $CHCl_3$.

0.6568 g Sbst.: 0.323° Siedepunktserhöhung in 29.81 g $CHCl_3$.

$C_{10}H_{10}N_2O_6$. Ber. C 47.24, H 3.98, N 11.02.

Gef. » 47.21, » 4.18, » 11.16.

Mol.-Gew. Ber. 254. Gef. 260, 250.

Durch Alkalien wird das Acetat leicht verseift, dabei entsteht ein fester Körper (vielleicht der Alkohol).

ω-*p*-Dinitrostyrol.

p-Nitrobenzaldehyd, mit dem vierfachen Gewicht Alkohol und der berechneten Menge Nitromethan übergossen, löst sich auf Zusatz

---

[1]) Schmp. 122° nach Friedländer und Lazarus, Ann. d. Chem. 229, 233.

von 1 Mol.-Gew. Kali leicht zu einer rothen Flüssigkeit auf, aus der nach dem Verdünnen mit Wasser Mineralsäuren einen gelben, flockigen Niederschlag von Dinitrostyrol fällen. Sehr schwer löslich in Alkohol, bildet es daraus gelbe Nädelchen vom Schmp. 196—199° (Zers. über 190°).

0.1070 g Sbst.: 13.6 ccm N (5.5°, 711 mm).
0.1209 g Sbst.: 15.6 ccm N (12°, 725 mm).
$C_8H_6N_2O_4$. Ber. N 14.44. Gef. N 14.51, 14.60.

Fällt man mit Essigsäure, so scheint sich wenigstens theilweise ω-*p*-Dinitro-phenyläthanol zu bilden.

p-Phenylen-bis-nitroäthylen, $NO_2.CH:CH.C_6H_4.CH:CH.NO_2$.

3 g Terephtalaldehyd und 3 g Nitromethan in 50 ccm absolutem Alkohol werden mit methylalkoholischem Kali (2 Mol.) versetzt. Es fällt sofort ein weisses Kaliumsalz aus, welches, abgesaugt und in Wasser gelöst, mit Mineralsäuren den Dinitrokörper in gelben Flocken fallen lässt. Schwer löslich in heissem Alkohol, orangefarbene, glänzende Krystalle, die über 200° sich zersetzen und etwa bei 230° unter Gasentwickelung und Rothfärbung völlig schmelzen.

0.1352 g Sbst.: 0.2705 g CO_2, 0.0471 g H_2O.
0.1154 g Sbst.: 13.2 ccm N (14°, 706 mm).
$C_{10}H_8N_2O_4$. Ber. C 54.54, H 3.63, N 12.72.
Gef. » 54.56, » 3.87, » 12.49.

p-Phenylen-bis-nitroäthanol,
$NO_2 . CH_2 . CH(OH) . C_6H_4 . CH(OH) . CH_2 . NO_2$.

Versetzt man die nicht zu verdünnte Lösung obigen Kaliumsalzes mit Essigsäure, so fällt ein bräunlicher, krystallinischer Niederschlag aus, der an wenig kalten Alkohol gelbliche Verunreinigungen abgiebt. Der fast weisse Rückstand wird mit Thierkohle aus absolutem Alkohol (schwer löslich) als schwach-gelbliches Krystallpulver erhalten, das je nach der Art des Erhitzens bei 163—168° schmilzt (Zers.).

0.1450 g Sbst.: 0.2507 g CO_2, 0.0630 g H_2O.
0.1006 g Sbst.: 9.8 ccm N (11°, 727 mm).
$C_{10}H_{12}N_2O_6$. Ber. C 46.88, H 4.69, N 10.94.
Gef. » 47.15, » 4.83, » 11.10.

Bei vorstehenden Versuchen wurde ich von Hrn. Dr. Meisenheimer auf das Allertrefflichste unterstützt.

195. Johannes Thiele: Ueber Hydrocinnamoïn.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

Wie E. Charon kürzlich mittheilte[1]), liefert Crotonaldehyd mit Kupfer-Zink reichliche Mengen des entsprechenden Pinakons. Ich habe vor längerer Zeit auf gleiche Weise den Zimmtaldehyd reducirt und dabei das Hydrocinnamoïn,

$$C_6H_5 . CH : CH . CH(OH) . CH(OH) . CH : CH . C_6H_5,$$

erhalten. 100 g Zimmtaldehyd werden mit 200 g Zinkstaub, der mit 75 g Kupfersulfat verkupfert ist, und 1500 ccm Alkohol von ca. 33 pCt. 2—2½ Stdn. gekocht, wobei der Geruch nach Zimmtaldehyd völlig verschwindet. Nach dem Erkalten saugt man ab und zieht den Zinkstaub mehrmals mit kochendem Alkohol aus. Der Alkohol hinterlässt ein dickes, gelbliches Oel, aus dem sich bald Hydrocinnamoïn in weissen Blättchen abscheidet. Man wäscht mit Aether und krystallisirt aus Alkohol um. Weisse Blättchen, schwer löslich in Alkohol und Aether, Schmp. 153—154°. Ausbeute 11—12 g.

0.1708 g Sbst.: 0.5090 g CO_2, 0.1077 g H_2O.
0.2052 g Sbst.: 0.6100 g CO_2, 0.1259 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_2$. Ber. C 81.20, H 6.77.
Gef. » 81.26, 81.07, » 7.00, 6.82.

Hydrocinnamoïn reducirt Permanganat in Soda und nimmt in Eisessig Brom auf. Durch Säuren oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird es sehr leicht verharzt, ebenso beim Behandeln mit alkoholischem Kali, sodass Versuche, durch Wasserabspaltung einen Körper,

$$C_6H_5 . CH : CH . CH : \underset{\underset{OH}{|}}{C} . CH : CH . C_6H_5,$$

darzustellen, bis jetzt erfolglos blieben. Kochen mit PbO_2 und Wasser giebt Zimmtaldehyd und Zimmtsäure. Essigsäureanhydrid greift nur schwer an.

Diacetat. 2.6 g Hydrocinnamoïn, in 8 ccm Pyridin gelöst, werden unter Eiskühlung mit 2.4 g Acetylchlorid versetzt. Man lässt über Nacht stehen, versetzt die feste Masse mit Wasser und wäscht mit verdünnter Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man weisse, kleine Prismen vom Schmp. 118—119° (Erweichen von 115° ab). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig oder Alkohol. Ausbeute quantitativ.

[1]) Compt. rend. 128, 736.

0.1480 g Sbst.: 0.3955 g CO_2, 0.0885 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O_4$. Ber. C 75.43, H 6.29.

Gef. » 75.38, » 6.43.

Dibenzoat. 3 g Hydrocinnamoïn in Pyridin werden ebenso mit 4 g Benzoylchlorid behandelt. Feine, farblose Nadeln aus Benzol-Ligroïn, leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol. Schmp. 169—170°. Durch Verseifung wird Hydrocinnamoïn zurückgebildet.

0.1670 g Sbst.: 0.4977 g CO_2, 0.0868 g H_2O.

$C_{32}H_{26}O_4$. Ber. C 81.01, H 5.49.

Gef. » 81.25, » 5.77.

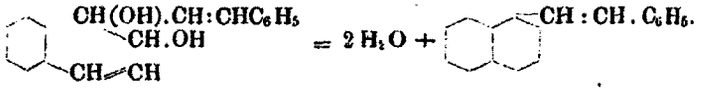
Das dicke Oel, welches das Hauptproduct der Reduction des Zimmtaldehyds ist, scheidet allmählich noch etwas Hydrocinnamoïn aus. Destillirt man das Oel, so erhält man unter Verkohlung und Wasserabspaltung ein braunes Destillat, aus dem sich ein Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{14}$, in weissen Blättchen abscheidet, die, in Alkohol sehr schwer löslich, bei 205—207° schmelzen.

0.2065 g Sbst.: 0.7098 g CO_2, 0.1165 H_2O.

$C_{18}H_{14}$. Ber. C 93.91, H 6.09.

Gef. » 93.75, » 6.26.

Vielleicht liegt Phenyl-α-naphtyläthylen vor:



---

196. Otto Fischer: Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *N*-Alkyl-Pyridone und -Chinolone. II.

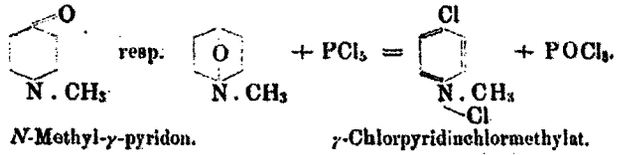
[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

Vor einem Jahre habe ich (diese Berichte 31, 609) eine Mittheilung veröffentlicht, worin ich ein Verfahren angab, α-Chlor-Pyridine und -Chinoline aus den Decker'schen *N*-alkylirten Pyridonen etc. zu gewinnen. Diese Reaction ist inzwischen durch eine Reihe jüngerer Fachgenossen näher studirt worden. Es zeigte sich, dass die Reaction eine allgemeine ist, insofern überall da, wo sich Alkyl-Pyridine oder -Chinoline durch Oxydation in α-*N*-Alkylpyridone etc. überführen lassen, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in der Hitze sich Halogenalkyl abspaltet und α-Chlor-Pyridine und -Chinoline entstehen. So gaben sowohl *N*-Methyl- wie -Aethyl-Pyridon mit Phosphorpentachlorid das α-Chlorpyridin, aber auch *N*-Benzylpyridon spaltet Benzylchlorid ab und giebt α-Chlorpyridin. Aus den *N*-alkylirten Toluchinolonen, Naphtochinolonen wurden ebenfalls α-Chlortoluchino-

line und α-Chlornaphtochinoline gewonnen, nicht minder verhielt sich das Orthomethoxy-*N*-Methylchinolon durchaus analog. Auch Phosphorpentabromid zeigte die Reaction, indem α-Brom-Pyridine und -Chinoline gewonnen wurden.

Andererseits verhalten sich die *N*-alkylirten γ-Pyridone verschieden. Hierbei wird, falls die Einwirkung des Phosphorpentachlorids bei nicht extrem hohen Temperaturen von Statten geht, das Sauerstoffatom glatt durch zwei Chlor ersetzt, ohne dass Chloralkyl sich abspaltet, z. B.



N-Methyl-γ-pyridon. γ-Chlorpyridinchlormethylat.

Letzteres ist allerdings bei höheren Temperaturen unbeständig und geht über 200° unter Abspaltung von Chlormethyl in γ-Chlorpyridin über. Analog geben ja auch die *ms*-alkylirten Isorosindone zunächst Dichlorproducte, welche bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Chloralkyl in Monochlorazine verwandelt werden (Ber. 31, 2477). Das Verhalten der *N*-Alkyl-β-Pyridone gegen Phosphorpentachlorid wird ebenfalls studirt und später Gegenstand weiterer Abhandlungen werden.

Experimenteller Theil.

α-Chlorpyridin (bearbeitet von den HHrn. W. Hoerger und R. Jaeger)[1]. Was zunächst die Darstellung desselben betrifft, so sei den früheren Mittheilungen Folgendes zugefügt. Als Ausgangsproduct dienten die von Decker beschriebenen *N*-Methyl- resp. Aethyl-Pyridone (auch die Benzylverbindung liefert dasselbe Resultat). Bei der Gewinnung dieser Körper haben wir im Wesentlichen die Methoden von Decker benutzt, jedoch gefunden, dass man diese zur Erzielung grösserer Ausbeuten zweckmässig etwas modificirt. Es ist dabei gleichgültig, ob man vom Pyridin-Jodmethylat oder -Brommethylat, oder auch vom Pyridin-Jodäthylat resp. -Bromäthylat ausgeht, da diese Substanzen sich alle bequem nach bekannten Methoden leicht in quantitativen Ausbeuten gewinnen lassen. Dieselben wurden, wie dies Decker angiebt, in alkoholischer Lösung mit Ferricyankalium oxydirt. Da aber durch die starke alkalische Brühe leicht Verharzungen eintreten, so ist es sehr zweckmässig, das in Wasser gelöste Jodmethylat zum Ferricyankalium allmählich zuzusetzen und nach

[1]) Siehe deren Dissertationsschriften, Erlangen 1899.

jedesmaligem Zusatz die Flüssigkeit mit darüber befindlichem lauwarmem Benzol (nicht Aether) auszuschütteln. Erst nach vollständiger Oxydation wird dann stark alkalisch gemacht und der Rest des *N*-Alkylpyridons durch mehrmaliges Schütteln mit heissem Benzol extrahirt. Wir konnten so durch Fractioniren des Rohproductes mit Leichtigkeit ca. 80 pCt. der Theorie an den alkylirten Pyridonen gewinnen.

Für die Ueberführung der alkylirten Pyridone in α-Chlorpyridin wurde früher (Ber. 31, 611) bei 130—140° operirt. Bei dieser Temperatur braucht die vollständige Umwandlung sehr lange Zeit (8—12 Stunden). Es ist deshalb zweckmässig, das Alkylpyridon nur mit Phorphoroxychlorid zu benetzen und nach Zusatz von einem Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid (ca. 2½ Theile, nicht Moleküle, wie in der letzten Abhandlung versehentlich angegeben war) auf 150—170° zu erhitzen. Hierbei geht die Umwandlung viel rascher von Statten, und wir konnten die Ausbeute an α-Chlorpyridinen bis auf ca. 80 pCt. der theoretischen Menge bringen.

Das spec. Gew. des α-Chlorpyridins wurde bei 15° zu 1.205 gefunden.

Von den Salzen wurde noch das charakteristische Quecksilberchloriddoppelsalz analysirt; dasselbe krystallisirt, wie bereits früher bemerkt, aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen Prismen, die sich in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure leicht lösen.

0.1887 g Sbst.: 0.1144 g HgS.

$C_5H_4NCl.HgCl_2$. Ber. Hg 52.0. Gef. Hg 52.25.

Das α-Chlorpyridin ist sehr beständig und widersteht oxydirenden Einflüssen. So gelang es nicht, dasselbe irgendwie glatt zu nitriren. Auch das Chloratom tauscht sich viel schwerer aus, als das Chlor im α-Chlorchinolin, sodass hier der Unterschied zwischen dem Pyridinring und Chinolinring deutlich zum Ausdruck kommt. Natrium und molekulares Silber wirken erst bei sehr hohen Temperaturen ein, etwas leichter gepulvertes Aluminium. Dahingegen wird α-Chlorpyridin durch Natrium in alkoholischer Lösung leicht reducirt, wodurch bei energischer Reduction hauptsächlich Piperidin entsteht. Dasselbe wurde durch Abdestilliren von Natriumäthylat getrennt und in alkoholischer Salzsäure aufgefangen; letztere hinterliess das salzsaure Salz des Piperidins krystallinisch. Nach der Reinigung wurde dasselbe in meist büschelförmigen, farblosen Nadeln erhalten, welche nach dem Trocknen bei 235° schmolzen.

0.1198 g Sbst. (im Toluolbad getrocknet): 12.8 ccm N (21°, 738 mm).

$C_5H_{11}N.HCl$. Ber. N 11.52. Gef. N 11.8.

Ebenso gab das Product die für Piperidin charakteristischen Reactionen mit Nitrit (Nitrosopiperidin), sowie mit Schwefelkohlenstoff. Bei letzterem Reagens wurde das zuerst von Cahours, später

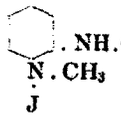
von Ehrenberg und Ladenburg gewonnene, in kleinen, gelblichen Tafeln krystallisirende piperidyldithiocarbaminsaure Piperidin erhalten und von Prof. Lenk krystallographisch mit den Messungen von Dr. Petersen (Ber. 17, 513) in Uebereinstimmung gefunden.

Jodmethylat des α-Jodpyridins. Wie W. Roser (Ann. d. Chem. 282, 374) gefunden hat, wird α-Chlorchinolin durch Jodmethyl unter Abspaltung von Chlormethyl in α-Jodchinolinjodmethylat umgewandelt. Dasselbe besitzt ein sehr locker gebundenes Jodatom, da das Product schon durch Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt wird.

Das α-Chlorpyridin zeigt dieselbe Reaction, jedoch erfolgt dieselbe einerseits nicht so leicht (man muss zur Beendigung derselben das α-Chlorpyridin ca. 20 Stunden mit 2 Mol.-Gew. Jodmethyl auf 100° erhitzen), andererseits ist das α-Jodatom bedeutend fester gebunden, und man kann die Verbindung sowohl aus Wasser wie aus Alkohol unzersetzt umkrystallisiren. Das Reactionsproduct wurde aus heissem Wasser in farblosen, bei 207° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln gewonnen.

0.1286 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1752 g AgJ.

$C_6H_7NJ_2$. Ber. J 73.2. Gef. J 73.4.

α-Anilidopyridinjodmethylat,  . Das α-Jodatom im α-Jodpyridinjodmethylat tauscht sich gegen basische Reste leicht aus, jedenfalls viel leichter, als das Chlor im α-Chlorpyridin.

1 Mol.-Gew. des Jodids wurde in verdünnter alkoholischer Lösung mit 2 Mol.-Gew. Anilin einige Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Der klare Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade vollständig abgedampft, der Rückstand mehrere Male aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und das Product mit Aether gewaschen. Schöne, weisse Nadeln vom Schmp. 176—179° unter Zersetzung.

0.141 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1064 g AgJ.

$C_{12}H_{13}N_2J$. Ber. J 40.6. Gef. J 40.7.

Das daraus durch Behandeln der wässrigen Lösung mit Chlorsilber entstehende Chlormethylat ist in Wasser sehr leicht löslich. Durch Eindampfen seiner wässrigen Lösung scheidet es sich als Oel ab, welches nach und nach zu strahligen Krystallen erstarrt, welche bei ca. 65° schmelzen.

0.1346 g Sbst.: 0.0868 g AgCl.

$C_{12}H_{13}N_2Cl$. Ber. Cl 16.1. Gef. Cl 15.9.

Das Goldsalz fällt als gelbes, krystallinisches Pulver aus wässriger Lösung aus. Beim Kochen zersetzt es sich, während es sich aus heissem Alkohol unverändert umkrystallisiren lässt.

0.1252 g Sbst.: 0.0472 g Au.

$C_{12}H_{12}N_2Cl, AuCl_4$. Ber. Au 37.6. Gef. Au 37.7.

Das Platinsalz bildet rothgelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 214°.

Ber. Pt 22.8 Gef. Pt 23.0.

α-Amidopyridin. Dasselbe wurde bekanntlich zuerst von W. Marckwald [1]) aus Amidonicotinsäure durch Abspalten von Kohlensäure gewonnen. Derselbe giebt an, dass Ammoniak nur sehr schwer auf α-Chlorpyridin einwirke (über 200°) und scheint keine gute Ausbeute an α-Amidopyridin hierbei erhalten zu haben. Dies können wir bestätigen. Wässriges oder alkoholisches Ammoniak geben nur unbefriedigende Resultate. Dagegen fanden wir, dass frisch geschmolzenes Chlorzinkammoniak nach 5-stündiger Einwirkung bei 220° (wir nahmen etwa die 3—4-fache Menge des Chlorzinkammoniaks) eine quantitative Ueberführung des α-Chlorpyridins in Amidopyridin gestattet. Das letztere wurde aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf abgetrieben, dann aus dem stark mit concentrirter Natronlauge versetzten Destillat ausgeäthert und endlich aus Ligroïn umkrystallisirt, wobei schimmernde Blättchen vom Schmp. 56° erhalten wurden. Wir können die Angaben Marckwald's bezüglich dieser starken Base vollauf bestätigen. Die Benzoylverbindung schmolz bei 165°, wie auch M. gefunden hat.

0.1264 g Sbst.: 34 ccm N (18°, 742 mm).

$C_5H_6N_2$. Ber. N 29.7. Gef. N 29.8.

Das Amidopyridin giebt, wenn man sein salzsaures Salz mit etwas mehr, als einem Mol.-Gew. Kaliumcyanat in concentrirter wässriger Lösung einige Stunden kocht, einen in kaltem Wasser schwerlöslichen Harnstoff, der aus nicht zu verdünnter alkoholischer Lösung in farblosen Prismen vom Schmp. 195° erhalten wurde.

0.1236 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 34 ccm N (20°, 744 mm).

$NH_2 . CO . NH . C_5H_4N = C_6H_7N_3O$. Ber. N 30.6. Gef. N 30.8.

Der durch längeres Kochen des α-Amidopyridins mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung gewonnene Dipyridylsulfoharnstoff, $CS . (NH . C_5H_4N)_2$, ist in kaltem Wasser sehr schwerlöslich, lässt sich aber aus siedendem Wasser oder aus verdünntem Alkohol in schönen, farblosen Prismen vom Schmp. 147° gewinnen.

α-Amidopyridin bildet mit Aldehyden zum Theil charakteristische Condensationsproducte, z. B. mit Salicylaldehyd eine aus wenig Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisirende Oxybenzylidenverbindung vom Schmp. 69°, mit *p*-Nitrobenzaldehyd eine bei 148° schmelzende *p*-Nitrobenzylidenverbindung. Diese Körper zerfallen wieder leicht in ihre Componenten, zum Theil schon mit Wasser.

[1]) Diese Berichte 26, 2188 u. 27, 1320, sowie 31, 2496.

α-Anilidopyridin (Phenylamidopyridin). Dasselbe lässt sich ebenso leicht wie α-Amidopyridin gewinnen durch Erhitzen des Chlorpyridins mit Chlorzinkanilin auf 200° im Rohre. Es destillirt mit Wasserdampf und scheidet sich dabei in farblosen Blättchen ab, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser und in Ligroïn schwer lösen. Sein Schmelzpunkt wurde bei 108° beobachtet. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, giebt es mit Salpetersäure nur eine schwache Gelbfärbung (Unterschied vom Diphenylamin).

0.1107 g Sbst.: 16.5 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{11}H_{10}N_2$. Ber. N 16.75. Gef. N 16.5.

Das α-Anilidopyridin bildet ein aus verdünntem Alkohol in röthlichen Prismen vom Schmp. 149° krystallisirendes Goldsalz.

$C_5H_4N.NH.C_6H_5.HCl + AuCl_3$. Ber. Au 38.7. Gef. Au 39.0.

Das Platinsalz bildet aus verdünntem Alkohol ein röthliches, krystallinisches Pulver, dessen Schmp. bei 202° beobachtet wurde.

$(C_5H_4N.NH.C_6H_5.HCl)_2PtCl_4$. Ber. 25.9. Gef. 26.

Das α-Anilidopyridin giebt, in essigsaurer Lösung mit Nitrit versetzt, ein in feinen, hellgelben Prismen krystallisirendes, bei 102° schmelzendes Nitrosamin, welches in Alkohol, Benzol, Aether, auch in Ligroïn ziemlich leicht löslich ist. Es besitzt noch basische Eigenschaften und löst sich z. B. leicht in Salzsäure.

0.1309 g Sbst.: 24.8 ccm N (20.7°, 742 mm).

$C_{11}H_9N_3O$. Ber. N 21.1. Gef. N 21.1.

Bemerkenswerth ist, dass es nicht gelang, dieses Nitrosamin im Sinne der von O. Fischer und E. Hepp aufgefundenen Methode in eine *p*-Nitrosobase umzulagern.

α-Chlorpyridin aus Benzylpyridon und Phosphorpentachlorid. Wie bereits in der Einleitung bemerkt, entsteht auch aus *N*-Benzylpyridon unter Abspaltung von Benzylchlorid α-Chlorpyridin. Dieser Versuch war unternommen worden, um festzustellen, ob die Grösse des an der Stickstoffgruppe befindlichen Radicals vielleicht die Abspaltung verhindere oder nicht.

Das bisher noch nicht beschriebene *N*-Benzylpyridon wurde aus Pyridinchlorbenzylat nach dem Verfahren Decker's gewonnen. Das stark verunreinigte Rohproduct wurde mehrere Male aus Ligroïn krystallisirt, wobei längeres Kochen mit Thierkohle sich zweckmässig erwies, und so in farblosen, glänzenden, rhomboëderartigen Krystallen vom Schmp. 75—76° gewonnen. Dasselbe ist leicht löslich in Benzol und lässt sich aus der concentrirten Lösung durch Ligroïn ausfällen.

0.1523 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 734 mm).

0.1164 g Sbst.: 0.3318 g CO_2, 0.0682 g H_2O.

$C_{12}H_{11}NO$. Ber. C 77.80, H 5.95, N 7.6.
Gef. » 77.74, » 6.01, » 7.7.

Das *N*-Benzylpyridon ist schwach basisch, seine Salze dissociiren leicht. Am leichtesten rein zu gewinnen war das **Quecksilberchlorid-Salz**, $C_{12}H_{11}NO,HgCl_2$, welches aus Alkohol feine, weisse Nädelchen vom Schmp. 124° bildet.

0.2042 g Sbst.: 0.1042 g HgS.

0.2009 g Sbst.: 0.1265 g AgCl.

$C_{12}H_{11}NO,HgCl_2$. Ber. Hg 43.8, Cl 15.50.
Gef. » 44.0, » 15.48.

Wurde das Benzylpyridon mit Phosphoroxychlorid benetzt und mit einem Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im Oelbade längere Zeit auf 140—150° erhitzt, so war Benzylchlorid abgespalten und *α*-Chlorpyridin gebildet. Dasselbe wurde aus dem alkalisch gemachten Reactionsgemisch mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Ausäthern fractionirt, wobei es bei 167° überging und alle charakteristischen Eigenschaften des *α*-Chlorpyridins zeigte.

Ueberführung von *N*-Alkylpyridonen in *α*-Brompyridin
(bearbeitet von L. Leidel).

Die Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Alkylpyridone verläuft etwas verschieden von der des Pentachlorids. Da das Pentabromid sehr leicht dissociirt, so wirkt das abgespaltene Brom im status nascendi weiter ein, besonders wenn die Reactionstemperatur hoch liegt. So wurde bei der Einwirkung von PBr_5 auf *N*-Methylpyridon beim Erhitzen auf 140—150° vorwiegend **Dibrompyridin** gewonnen, während nur wenig Monobrompyridin entstand. Setzt man aber als Verdünnungsmittel Phosphoroxybromid hinzu, so entsteht vorwiegend **Monobrompyridin**.

10 g *N*-Methylpyridon wurden mit 20 g Phosphoroxybromid vermischt, dann 40 g Phosphorpentabromid zugefügt und das Gemisch etwa 5 Stunden auf 120—130° erhitzt. Das alkalisch gemachte Product wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei anfangs fast nur öliges Monobrompyridin überging, erst zum Schluss ging auch etwas festes Dibrompyridin über. Das Destillat wurde ausgeäthert, sorgfältig getrocknet und rectificirt, wobei das *α*-Monobrompyridin zwischen 192—194° überging.

Dasselbe stellt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch dar. Ihr spec. Gewicht wurde bei 15° zu 1.657 gefunden.

Das *α*-Brompyridin ist in Wasser etwas löslich und wird daraus durch conc. Alkali abgeschieden. Es ist schwach basisch und bildet ein in farblosen Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz.

0.2053 g Sbst.: 0.2482 AgBr.

C_5H_4NBr. Ber. Br 50.6. Gef. Br 51.0.

Das Platinsalz scheidet sich aus stark salzsaurer Lösung in der Wärme in schönen, rothen Nadeln aus.

0.355 g Sbst. (des bei 100° getrockneten Salzes): 0.0947 g Pt.

$(C_5H_4NBr.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 26.9. Gef. Pt 26.6.

Das Goldsalz, aus salzsaurer Lösung abgeschieden, bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 173°.

0.2195 g Sbst. (lufttrocken): 0.0835 Au.

Ber. Au 38.1. Gef. Au 38.0.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet aus Weingeist weisse, leichte Nadeln.

$C_5H_4NBr + HgCl_2$. Ber. Hg 46.6. Gef. Hg 46.5.

Das nebenbei entstehende Dibrompyridin bildet weisse, bei 93° schmelzende Nadeln aus Alkohol. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Es ist nur sehr schwach basisch.

$C_5H_3NBr_2$. Ber. Br 67.5. Gef. Br 67.4.

Mit Platinchlorid giebt es in stark salzsaurer Lösung rothe, nadelförmige Krystalle, welche durch Wasser dissociiren. Das mit Salzsäure ausgewaschene und exsiccatortrockne Salz gab:

$(C_5H_3NBr_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.5. Gef. Pt 21.8.

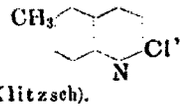
Das Goldsalz bildet gelbe Krystalle; das Quecksilberchloridsalz farblose, in Wasser und in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln.

α-Bromchinolin. 10 g *N*-Methylchinolon wurden mit 28 g Phosphorpentabromid im Oelbade so lange auf 120—140° erhitzt, bis kein Brommethyl mehr entwich. Das Reactionsproduct wurde aus der alkalisch gemachten Masse mit Wasserdampf abgetrieben, dann ausgeäthert und letztere Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein gelbliches Oel zurück, welches alsbald erstarrte. Es wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schönen seidenweichen Nadeln vom Schmp. 48° erhalten.

0.17 g Sbst.: 0.0655 g AgBr.

C_9H_6NBr. Ber. Br 38.4. Gef. Br 38.5.

Hieraus geht hervor, dass das gewonnene *α*-Bromchinolin identisch ist mit dem von A. Claus und Pollwitz (Journ. f. prakt. Chem. 41, 41) gewonnenen.

α-Chlor-*p*-toluchinolin, 

(bearbeitet von P. Klitzsch).

Dasselbe wurde in derselben Weise gewonnen, wie das *α*-Chlorchinolin (Ber. 31, 611). Da das *p*-Toluchinolon noch nicht beschrieben ist, so sei bemerkt, dass es sich nach dem Verfahren von H. Decker aus *p*-Toluchinolinjodmethylat sehr leicht darstellen lässt. Das in gelben Krystallen krystallisirende Jodmethylat, wurde in wässriger Lösung in das Oxydationsgemisch (Ferricyankalium und Natronlauge)

nach und nach eingetragen und das Reactionsproduct sofort mit heissem Benzol ausgeschüttelt. Die mit Thierkohle gereinigte Benzollösung hinterliess das *p*-Toluchinolon in derben, farblosen Tafeln vom Schmp. 90°. Das Product ist nur wenig löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

0.132 g Sbst.: 0.3702 g CO_2, 0.0743 g H_2O.

$C_{11}H_{11}NC$ Ber. C 76.3, H 6.4.
Gef. » 76.4, » 6.2.

Das *p*-Toluchinolon ist schwach basisch. Es bildet aus alkoholischer Salzsäure kurze, farblose Nadeln des salzsauren Salzes; sein Pikrat bildet feine, gelbe, seidenglänzende, verfilzte Nadeln (aus Alkohol).

Die Umwandlung des *p*-Toluchinolons in *α*-Chlor-*p*-toluchinolin wurde genau so ausgeführt wie beim *α*-Chlorchinolin (Ber. 31, 612) beschrieben. Das mit Wasserdampf abgetriebene Product wurde aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 116° erhalten. Es besitzt den Geruch des *p*-Toluchinolins. Es löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether.

0.2162 g Sbst.: 0.5395 g CO_2, 0.096 g H_2O.
0.1586 g Sbst.: 8.3 ccm N (16°, 736 mm).
0.164 g Sbst.: 0.137 g AgCl.

$C_{10}H_8NCl$. Ber. C 67.6, H 4.5, N 7.9, Cl 20.0.
Gef. » 68.0, » 4.4, » 8.3, » 20.1.

Das salzsaure Salz bildet aus alkoholischer Salzsäure farblose, lange Nadeln. Es dissociirt mit Wasser.

$C_{10}H_8NCl.HCl$. Ber. Cl 32.8. Gef. Cl 32.7.

Das Platinsalz bildet aus salzsäurehaltigem Alkohol gelbliche Blättchen.

0.1605 g Sbst. verloren beim Trocknen (110°): 0.0035 g H_2O.
0.157 g Sbst. (wasserfrei): 0.375 g Pt.

$(C_{10}H_8NCl.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Ber. H_2O 2.30, Pt 24.0.
Gef. » 2.18, » 23.8.

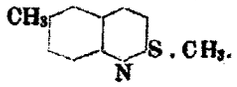
Das Chloratom im *α*-Chlortoluchinolin ist beweglich wie im *α*-Clorchinolin. So tauscht es sich z. B. auch leicht gegen SH um, wobei *p*-Methyl-*α*-thiochinolin entsteht. Dasselbe wird leicht gewonnen, wenn man das Chlorid mit 1 Mol. Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung einige Stunden unter Druck auf 150° erhitzt. Die dicken, gelben Nadeln des Reactionsproductes wurden mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol oder Benzol in schönen, feinen, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 210° erhalten. In seinen Eigenschaften ist es dem *α*-Thiochinolin von J. Roos[1]) (Ber. 21, 620) durchaus analog.

[1]) Dasselbe lässt sich aber auch aus *α*-Chlorchinolin und Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung bei 150° erhalten. Es schmilzt, wie auch Roos angiebt, bei 175°.

0.0866 g Sbst.: 6.2 ccm N (18°, 747 mm).
0.1583 g Sbst.: 0.40 g CO_2, 0.074 g H_2O.
0.104 g Sbst.: 0.142 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_9NS$. Ber. C 68.5, H 5.1, N 8.0, S 18.3.
Gef. » 68.9, » 5.1, » 8.1, » 18.5.

Das *p*-Methyl-*α*-Thiochinolin bildet mit Jodäthyl (in Weingeist-Lösung mit 1 Mol.-Gew. Jodäthyl auf 100° erhitzt) ein Jodäthylat, welches aus Alkohol-Aether in gelben Nädelchen erhalten wurde. Es bildet ferner einen bei 50° schmelzenden, in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirenden Methyläther,



Derselbe wurde aus dem Thioproduct durch Einwirkung von Jodmethyl in Holzgeist-Lösung und Zusatz von 1 Mol.-Gew. Natriummethylat bei 60—70° gewonnen.

Wasserstoffsuperoxyd verwandelt das *p*-Methyl-*α*-Thiochinolin in heisser, alkoholischer Lösung rasch in das entsprechende Disulfid, $C_{20}H_{16}N_2S_2$. Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, derben Blättchen vom Schmp. 195°.

0.166 g Sbst.: 11.6 ccm N (16°, 748 mm).
0.1047 g Sbst.: 0.139 g $BaSO_4$.
0.17 g Sbst.: 0.434 g CO_2, 0.0767 g H_2O.

$C_{20}H_{16}N_2S_2$. Ber. C 69.0, H 4.60, N 8.0, S 18.30.
Gef. » 69.6, » 4.36, » 8.0, » 18.15.

Um endlich festzustellen, ob auch die Alkylnaphtochinolone mit Phosphorpentachlorid Chloralkyl abspalten und in *α*-Chlornaphtochinoline übergehen, hat Hr. R. Jaeger auch die beiden von A. Claus und Imhof (Journ. f. prakt. Chem. 57, 77) sowie von Claus und Besseler (Journ. f. prakt. Chem. 57, 49) dargestellten Verbindungen, nämlich Methyl-*α*-Naphtochinolon und Methyl-*β*-Naphtochinolon, mit Phosphorpentachlorid behandelt.

Die Umwandlung erfolgte hierbei etwas schwieriger, man musste mit einem Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im Oelbade auf 180° erhitzen. Dann aber geschah die Reaction sehr rasch und war in einer halben Stunde beendet. Die Ausbeute war fast quantitativ. Die Producte wurden isolirt durch Extraction mit Aether aus der schwach alkalischen Reactionsmasse. Das Rohproduct wurde aus verdünntem Alkohol und Kochen mit guter Thierkohle gereinigt.

Das *α*-Chlor-*α*-naphtochinolin bildet farblose Nädelchen vom Schmp. 105°. Es ist mit Wasserdampf schwer flüchtig.

0.1721 g Sbst.: 0.1173 g AgCl.

$C_{13}H_8NCl$. Ber. Cl 16.6. Gef. Cl 16.8.

Das aus Methyl-β-Naphtochinolon gewonnene Chlorid wurde aus verdünntem Alkohol und Entfärben mit Thierkohle in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 118° erhalten. Es ist ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol.

0.1407 g Sbst.: 0.0927 g AgCl.

0.1723 g Sbst.: 0.118 g AgCl.

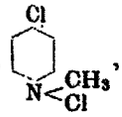
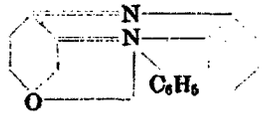
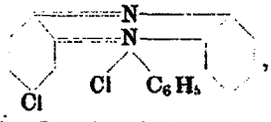
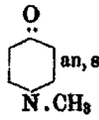
$C_{19}H_9NCl$. Ber. Cl 16.6. Gef. Cl I. 16.27, II. 16.8.

---

197. Otto Fischer und Karl Demeler: Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *N*-Alkyl-Pyridone und -Chinolone. III.

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

(Eingegangen am 8. Mai.)

Alkyl-γ-pyridone und Acridone. Diese γ-Derivate verhalten sich gegen Phosphorpentachlorid von den α-Derivaten[1]) insofern verschieden, als hier die Abspaltung von Chloralkyl erst bei viel höheren Temperaturen stattfindet, sodass hierbei, analog wie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aposafranone und Rosindone, der Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt wird, welche verschiedene Functionen besitzen; z. B. giebt γ-Methylpyridon mit einem Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid das γ-Chlorpyridinchlormethylat,  , so-wie Aposafranon,  , das Chlorphenylphenazoniumchlorid,  , giebt. Damit dürfte ein ziemlich erheblicher Beweis geliefert sein, dass diese Alkyl-γ-pyridone keine Ketone, sondern, wie auch Ad. Claus annimmt, betaïnartige Verbindungen sind. Nimmt man die Ketonformel  an, so müsste unter dem Einfluss des Phosphorpentachlorids eine Umlagerung ein-

[1]) s. voranstehende Abhandlung und diese Berichte 31, 609.

treten, was ja allerdings nicht ausgeschlossen, aber doch auch nicht gerade wahrscheinlich ist. Bei Annahme der Betaïnformel 

lässt sich jedenfalls der Vorgang bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid leichter verstehen.

Das bei 89° schmelzende *N*-Methyl-γ-pyridon wurde mit Phosphoroxychlorid gemischt und mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im Oelbade bis zur vollständigen Lösung längere Zeit bei 125—130° digerirt. Nach dem Erkalten war eine bräunliche, krystallinische Masse abgeschieden, welche sich leicht in Alkohol oder Wasser löste, während sie in Aether unlöslich war. Zur Entfernung des Oxychlorids wurde das Product öfter mit Aether gewaschen; dann nahm man mit wenig absolutem Alkohol auf, schüttelte mit Thierkohle und fällte das Filtrat mit Aether. Die letztere Operation wurde eventuell wiederholt und lieferte so farblose, treppen- oder stern-förmig gruppirte Nadeln. Dieselben sind sehr hygroskopisch; sie wurden im Vacuum getrocknet.

0.3921 g Sbst.: 0.6798 g AgCl.

0.3424 g Sbst.: 0.5995 g AgCl.

$C_6H_7NCl_2$. Ber. Cl 43.3.
Gef. » 43.0, 43.3.

Das Goldsalz ist in absolutem Alkohol schwer löslich, leichter in Wasser, aus verdünntem Alkohol wurde es in schönen goldgelben, flachen Nadeln gewonnen. Schmp. 188—190°.

0.307 g Sbst: 0.1292 g Au.

$C_6H_7NCl_2 + AuCl_3$. Ber. Au 42.14. Gef. Au 42.1.

Das Platinsalz ist ebenfalls in absolutem Alkohol sehr schwer löslich und wurde aus stark verdünntem Weingeist in rothgelben Nadeln gewonnen.

0.2017 g Sbst.: 0.059 g Pt.

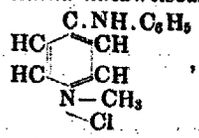
$(C_6H_7NCl_2)_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.3. Gef. Pt 29.2.

Das γ-Chlorpyridinchlormethylat ist nicht unzersetzt flüchtig, vielmehr zersetzt es sich über 200°, wobei Chlormethyl und Salzsäure gebildet werden und ausserdem ein beträchtlicher Theil in salzsaures γ-Chlorpyridin übergeht. Die nach etwa 3-stündigem Erhitzen des Chlormethylats auf 210° gewonnene, zähe, halbfeste Masse lieferte mit Baryt erhitzt γ-Chlorpyridin. Dasselbe wurde in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, wobei aus der eingeengten Lösung schöne, orangefarbige, prismatische Krystalle sich abschieden. Dieselben enthalten 1 Molekül Krystallwasser, wie dies auch Ciamician und Dennstädt (diese Berichte 14, 1153) für das aus wässriger

Lösung krystallisirte Salz angeben. Im Toluolbad getrocknet, schmolz das Platinsalz bei 202°.

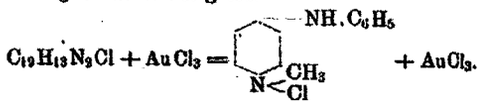
0.1822 g Sbst.: 0.0561 g Pt.

$(C_5H_5NCl_2)_2PtCl_4$. Ber. Pt 30.6. Gef. Pt 30.8.

Das γ-Chloratom im γ-Chlorpyridinchlormethylat ist sehr reactionsfähig, so tauscht es sich leicht gegen basische Reste, wie $.NH.C_6H_5$, aus. Zu diesem Zwecke wurde es in concentrirter, wässriger Lösung mit zwei Mol.-Gew. Anilin auf dem Wasserbade erwärmt, es war nach kurzer Zeit salzsaures Anilin nachweisbar. Leider ist aber das Anilidopyridinchlormethylat,  , in Wasser so leicht löslich, dass es nur unter starkem Verlust vollständig frei von salzsaurem Anilin zu erhalten ist. Dagegen bildet es in Wasser schwer lösliche Doppelsalze mit $AuCl_3$ und $PtCl_4$, welche sich durch Krystallisiren leicht von den bezüglichen Anilinsalzen trennen lassen.

Das Goldsalz wurde aus verdünntem Alkohol nach mehrmaliger Krystallisation in orangefarbigen Nadeln vom Schmp. 133° erhalten.

0.253 g Sbst.: 0.0949 g Au.



Ber. Au 37.6. Gef. Au 37.5.

Das Platinsalz bildet aus verdünntem Alkohol hellgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 197°.

0.1946 g Sbst.: 0.0491 e Pt.

$(C_{19}H_{13}N_3Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 25.06. Gef. Pt 25.1.

N-Methylacridon und Phosphorpentachlorid. Das *N*-Methylacridon wurde nach der Vorschrift Decker's (Journ. für prakt. Chem. 45, 193) dargestellt. Sein Schmelzpunkt wurde bei 202—203° gefunden (Decker giebt 190° an). Dasselbe wurde mit 3—4 Theilen Phosphoroxychlorid gemischt und mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid längere Zeit bei 120—130° digerirt. Das Oxychlorid wurde mit Aether ausgewaschen und das Reactionsproduct durch Zusatz von mehreren Theilen Aether zunächst als gelbes, zähflüssiges Oel abgeschieden, das unter Aether nach und nach zu einer mikrokrystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe ist sehr hygroskopisch, ihre wässrige Lösung fluorescirt prachtvoll smaragdgrün. Jedoch ist die Verbindung sehr unbeständig, ihre Lösung in Wasser scheidet schon nach mehrstündigem Stehen zurückgebildetes *N*-Methylacridon ab. Sehr rasch

erfolgt diese Rückbildung durch Kochen der wässrigen Lösung, wodurch schon der Beweis erbracht ist, dass sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid kein Chlormethyl abspaltet.

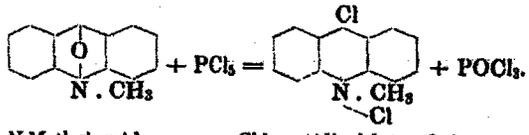
Die exsiccatortrockne Substanz schmolz bei 73°.

0.3948 g Sbst.: 0.4185 g AgCl.

$C_{14}H_{11}NCl_2$. Ber. Cl 26.9. Gef. Cl 26.2.

In Folge der starken Hygroskopicität fiel die Analyse etwas ungenau aus.

Der Process geht demnach in folgender Weise vor sich:



N-Methylacridon γ-Chloracridinchlormethylat

Das Goldsalz bildet aus Wasser orangefarbige Nadeln vom Schmp. 227°.

0.2123 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0735 g Au.

$C_{14}H_{11}NCl_2 + AuCl_3$. Ber. Au 34.7. Gef. Au 34.6.

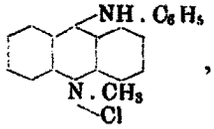
Das Platinsalz bildet aus Wasser einen gelben, krystallinischen Niederschlag vom Schmp. 224—225°.

0.1869 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0416 g Pt.

$(C_{14}H_{11}NCl_2)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.5. Gef. 22.25.

Einwirkung von Anilin und β-Naphtylamin. Das γ-Chloratom ist sehr reactionsfähig, so geht das γ-Chloracridinchlormethylat, mit 2 Mol.-Gew. Anilin in wässriger Lösung geschüttelt, alsbald in hellgelbe Nadeln über, die sich in Wasser in der Hitze lösen und, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schöne, gelbe, seidenglänzende Prismen bilden vom Schmp. 235°.

Die Substanz ist als γ-Anilidoacridinchlormethylat,



,

zu betrachten, wie dies aus der Analyse ihrer Gold- und Platin-Salze hervorgeht.

Das erstere bildet aus verdünntem Alkohol schöne, goldgelbe, flache Nadeln vom Schmp. 182—183°.

0.1957 g Sbst.: 0.0617 g Au.

$C_{20}H_{17}N_2Cl + AuCl_3$. Ber. Au 31.6. Gef. Au 31.5.

Das Platinsalz bildet rothgelbe Nadeln vom Schmp. 242°.

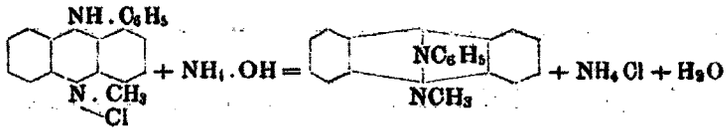
0.3391 g Sbst.: 0.068 g Pt.

$C_{40}H_{34}N_4Cl_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.9. Gef. Pt 20.0.

Die Base des γ-Anilidoacridinchlormethylats ist sauerstofffrei. Sie fällt aus der Lösung dieses Salzes in verdünntem Alkohol mit Ammoniak als gelber Niederschlag aus, der sich leicht in Aether oder absolutem Alkohol löst. Aus 50-procentigem Alkohol wurden gelbe Nadeln vom Schmp. 162—163° erhalten.

0.1412 g Sbst.: 0.437 g CO_2, 0.0773 g H_2O.
0.0704 g Sbst.: 6.4 ccm N (19°, 734 mm).
$C_{20}H_{16}N_2$. Ber. C 84.5, H 5.7, N 9.8.
Gef. » 84.4, » 6.08, » 9.8.

Demnach besitzt die Base folgende Constitution:



Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:3) wird die Verbindung wieder in Anilin und N-Methylacridon gespalten.

Das γ-Naphtalidoacridinchlormethylat wird aus dem γ-Chloracridinchlormethylat mit β-Naphtylamin ebenso dargestellt wie das Anilidoproduct. Es bildet aus verdünntem Alkohol rothgelbe, haarförmige Nadeln vom Schmp. 184—185°.

Sein Goldsalz bildet braunrothe flache Nadeln vom Schmp. 166—167°.

0.1162 g Sbst.: 0.0355 g Au.
$C_{24}H_{19}N_2Cl + AuCl_3$. Ber. Au 29.1. Gef. Au 28.8.

Das Platinsalz krystallisirt in ziegelrothen schiefen Oktaëdern vom Schmp. 256°.

0.2342 g Sbst.: 0.0422 g Pt.
$(C_{24}H_{19}N_2Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 18.07. Gef. Pt 18.0.

Die Base ist ebenfalls wasserfrei, wie die Anilidoverbindung, sie wird aus dem Chlormethylat mit Ammoniak gefällt und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rothen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 177°.

Sie löst sich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether, fast gar nicht in Wasser.

0.0969 g Sbst.: 7.4 ccm N (20.5°, 738.5 mm).
$C_{24}H_{18}N_2$. Ber. N 8.36. Gef. N 8.46.

198. Otto Fischer: Ueber Benzimidazoldicarbonsäure.

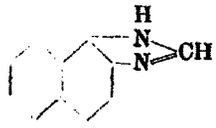
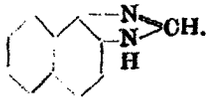
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Mai.)

Diese Mittheilung bildet einen Theil einer im grösseren Umfang unternommenen Untersuchung über das Verhalten von Aminosäuren resp. deren Salze zu Jodalkylen (Halogenalkylen). Namentlich sind solche Säuren in Arbeit genommen, deren Stickstoff sich in einem Ringsystem befindet. Die Veranlassung zu diesen Studien gab mir das eigenthümliche Verhalten der zweibasischen Harminsäure, deren Salze beim Behandeln mit Jodmethyl nur Methylharminsäure und niemals Methylester ergaben (diese Berichte 30, 2487). Es zeigte sich ferner, dass die von mir und G. Körner (diese Berichte 17, 765) beschriebene Tetrahydrochinolin-7-carbonsäure als Kalium- oder Silber-Salz mit Jodmethyl ebenfalls keinen Ester sondern Methyltetrahydrosäure giebt. Andererseits ergaben jedoch die unten beschriebenen benzimidazoldicarbonsauren Salze mit Jodmethyl nur Ester, indem der Imidwasserstoff unsubstituirt bleibt.

Es fragt sich nun, wie sich dieses verschiedene Verhalten erklären lässt. Hängt der Verlauf der Reaction lediglich von der basischen Natur des Stickstoffs ab, oder sind noch andere Factoren in Betracht zu ziehen? Man könnte geneigt sein, Ersteres anzunehmen, seit man durch E. Bamberger und Berlé weiss, dass der Imidstickstoff der Imidazole saure Functionen zeigt. Jedoch lässt sich deren Wasserstoff, wie ich (diese Berichte 22, 644) zeigte, leicht durch Methyl substituiren, und auch die Harminsäure ist kaum mehr basisch. Das Apoharmin, dessen Dicarbonsäure die Harminsäure ist, enthält auch sicher nur eine sehr schwach basische resp. neutrale Imidogruppe, da dieselbe durch Eintritt nur einer Nitrogruppe sauer wird. Das diese Berichte 30, 2481 beschriebene Mononitroapoharmin löst sich, wie die Imidazole sowohl in Alkalien, wie auch in Ammoniak und sogar in der Wärme auch in kohlensauren Alkalien.

Ich behalte mir vor, später diese Verhältnisse nach Vollendung der Untersuchung näher zu beleuchten.

α, β-Naphtimidazol,  resp. 

Wie diese Berichte 25, 2714 mitgetheilt wurde, bildet sich bei der Einwirkung von Ameisensäure auf α-β-Naphtylendiamin ein bei 174° schmelzendes Anhydroproduct, dem eine der beiden obigen Formeln zukommen muss. Es sei bemerkt, dass bei diesem Process

immer nur eine Verbindung erhalten wurde, und es ist noch nicht sicher, welche der beiden möglichen Formeln ihr zukommt. Diese Verbindung ist nun nach mancherlei Richtungen hin von den HHrn. H. Meyer[1]) und O. Zahn[2]) untersucht worden.

Zunächst wurde die Darstellung dadurch verbessert, dass die verlustbringende Isolirung des α-β-Naphtylendiamins umgangen wurde, indem dessen salzsaures Salz im trocknen Zustande mit 2 Theilen Ameisensäure und der berechneten Menge von trocknem ameisensaurem Natrium etwa 10 Stunden auf 130—140° erhitzt wurde. Nachdem die überschüssige Ameisensäure meist abdestillirt war, erstarrte die Masse krystallinisch als ameisensaures Naphtimidazol. Dasselbe wurde aus wenig heissem Wasser und Kochen mit Thierkohle gereinigt und aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln erhalten, welche sich leicht in Wasser lösen.

$C_{12}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 67.28, H 4.67.
Gef. » 67.0, » 4.9.

Die wässrige Lösung des ameisensauren Salzes scheidet auf Zusatz von Salzsäure das Hydrochlorat ab, aus welchem durch Neutralisation mit Soda die Base gewonnen wurde. Dieselbe wurde vortheilhaft aus Benzol krystallisirt.

Von den Salzen wurden noch das Gold- und Platin-Salz analysirt, die beide aus heisser verdünnter Salzsäure gewonnen wurden. Das Goldsalz bildet orangerothe, strahlenförmig vereinigte Nadeln vom Schmp. 269°.

$C_{11}H_9N_2AuCl_4$. Ber. Au 38.8. Gef. Au 38.8.

Das Platinsalz bildet aus heissem Wasser kleine gelbe Nädelchen.

$C_{22}H_{16}N_4Cl_6Pt$. Ber. Pt 26.1. Gef. Pt 26.15.

Tetrahydroproduct, $C_{11}H_{12}N_2$. Reducirt man das Naphtimidazol mit Natrium und Amylalkohol (nach E. Bamberger), so erhält man dieses Reactionsproduct, welches aus Benzol-Ligroïn in feinen, weissen Nädelchen vom Schmp. 196° erhalten wurde.

$C_{11}H_{12}N_2$. Ber. C 76.7, H 6.97.
Gef. » 76.5, » 7.0.

Das Goldsalz krystallisirt aus warmer, verdünnter Salzsäure in kleinen, gelben Nadeln.

$C_{11}H_{13}N_2AuCl_4$. Ber. Au 38.5. Gef. Au 38.4.

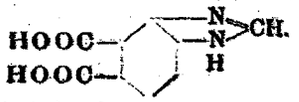
Das Platinsalz bildet aus heisser, verdünnter Salzsäure orangerothe Nädelchen.

$C_{22}H_{26}N_4Cl_6Pt$. Ber. Pt 25.8.
Gef. (bei 110° getrocknet): » 25.8.

---

[1]) S. dessen Dissertation, Erlangen 1897.
[2]) S. dessen Dissertation, Erlangen 1897.

Benzimidazol-o-Dicarbonsäure,



Dieselbe entsteht bei der Oxydation des Naphtimidazols und verhält sich der Phtalsäure analog. Die Oxydation wurde in siedender Eisessiglösung mit etwas mehr, als der berechneten Menge Chromtrioxyd bewirkt. Nach Beendigung derselben wurde mit Wasser verdünnt und die Essigsäure durch Wasserdampf meist ausgetrieben. Beim Einengen schied sich ein Theil grüngefärbter Säure ab, der Rest wurde mit heissem Benzol extrahirt. Die Säure wurde aus siedendem Wasser bei Gegenwart von Thierkohle umkrystallisirt und in weissen, atlasglänzenden Blättchen gewonnen, deren Schmp. bei 251° gefunden wurde.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig auch in heissem Wasser, schwer in Aether und Ligroïn.

$C_9H_6N_2O_4$.

Ber. C 52.4, H 2.9, N 13.7.
Gef. (bei 100° getrocknet): » 52.26, 5.22, » 3.14, 3.05, » 13.6.

Das Silbersalz, in gewöhnlicher Weise dargestellt, bildet weisse, lichtempfindliche Flocken.

$C_9H_4N_2O_4Ag_2$. Gef. Ag 51.4.
Ber. » 51.4, 51.18.

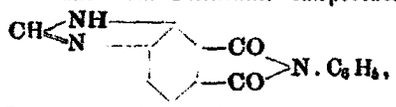
Die Säure ist demnach zweibasisch; sie giebt jedoch vorwiegend saure Salze, auch wurde beim Titriren mit Normalkalilauge neutrale Reaction erreicht, als genau 1 Mol.-Gew. Kalilauge zugesetzt war. Es ist also die eine Carboxylgruppe durch die Basicität des Stickstoffs neutralisirt. Das saure Ammoniumsalz krystallisirt in weissen Nadeln.

$C_9H_9N_3O_4$. Ber. N 18.8. Gef. N 19.4.

Bei Erhitzen über 150° geht die Dicarbonsäure nach und nach in ihr Anhydrid, $C_9H_4N_2O_3$ über, rasch gegen 180°. Dieses sublimirt und destillirt unzersetzt und bildet bei 224—225° schmelzende Nädelchen.

$C_9H_4N_2O_3$. Ber. C 57.4, H 2.1.
Gef. » 57.3, » 2.3.

Durch Kochen der Säure mit 2 Theilen Anilin, bis klare Lösung eingetreten ist, wird das dem Phtalanil entsprechende Anilproduct,



gewonnen. Das Reactiongemisch schied diese Verbindung beim Erkalten krystallinisch ab. Sie wurde aus heissem Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln gewonnen. Sie ist in Wasser und Sodalösung unlöslich.

$C_{15}H_9N_3O_2$. Ber. C 68.5, H 3.4, N 15.9.
Gef. » 68.0, » 3.7, » 15.8.

Gegen Phenole verhält sich die Säure wie auch ihr Anhydrid genau so wie Phtalsäure resp. Phtalsäureanhydrid. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure entsteht ein dem Phenolphtaleïn analoges Product, dessen Lösung in wenig Kalilauge violet, in dickeren Schichten roth ist, während überschüssige Kalilauge entfärbt. Mit Resorcin bildet sich ein dem Fluoresceïn entsprechendes Product, dessen wässrige Lösung im durchfallenden Lichte dunkelroth, im auffallenden grün ist. Die ammoniakalische Lösung fluorescirt fast genau wie Fluoresceïnlösung.

Dimethylester der Benzimidazoldicarbonsäure. Die Säure wurde in Holzgeistlösung mit 2 Mol.-Gew. Kalilauge gekocht, dann erkalten gelassen und nun 2 Mol.-Gew. Jodmethyl zugesetzt und einige Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Es hatte sich ziemlich glatt der Dimethylester gebildet. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol in weissen, baumartig verzweigten Nadeln, welche von 231° an zusammensintern, gewonnen.

$C_{11}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 56.4, H 4.28.
Gef. » 56.5, » 4.36.

Zum Beweise, dass beide Methyle an den Carboxylgruppen sitzen und nicht etwa die eine an der Imidgruppe eingetreten ist, wurde der Ester verseift und zwar durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120°. Die Lösung wurde etwas eingeengt, worauf sich kleine glänzende Blättchen vom Schmp. 251° abschieden, die also die regenerirte Säure waren.

Diese Untersuchung soll auf analoge cyclische Aminodicarbonsäuren ausgedehnt werden.

---

199. C. Harries:
Ueber einige Reactionen der ungesättigten Ketone.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Die in den folgenden Abhandlungen mitgetheilten Untersuchungen, welche ich mit Schülern ausgeführt habe, beschäftigen sich grösstentheils mit der weiteren Ausarbeitung früher von mir und meinen Mitarbeitern entdeckter Reactionen.

Gemeinschaftlich mit Georg Eschenbach[1]) und Fritz Hübner[2]) habe ich gezeigt, dass die $\alpha\beta$-ungesättigten Ketone bei der Reduction neben anderen Producten dimolekulare Verbindungen liefern, welche

[1]) Diese Berichte 29, 380 u. 2121.
[2]) Ann. d. Chem. 296, 295.

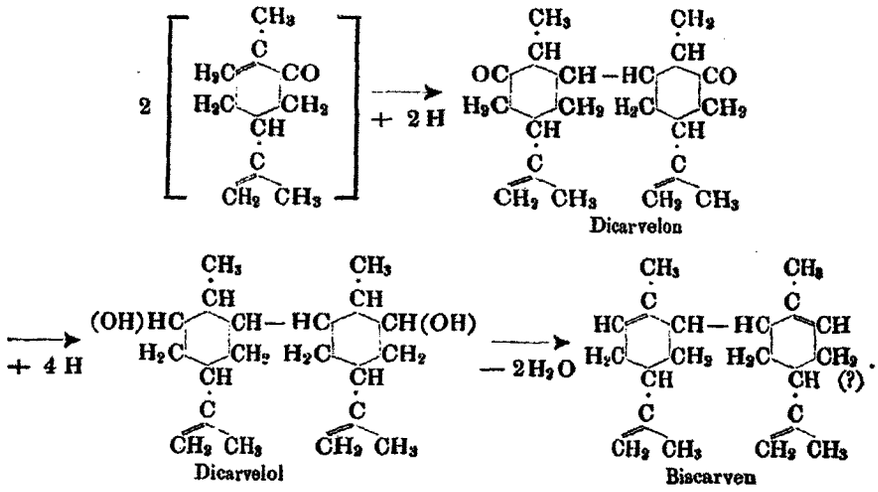
keine Pinakone sind, sondern die Ketonnatur bewahrt haben. Beim Benzalaceton verlief der Vorgang in folgender Weise:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH_3 \\ C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH_3 \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_2.CO.CH_3 \\ C_6H_5.CH.CH_2.CO.CH_3 \end{matrix}.$$

Die Constitution der bei dieser Reaction entstehenden Körper ist in ausführlichen Abhandlungen klar gelegt worden.

Als ich nun damit beschäftigt war, in Gemeinschaft mit Friedrich Kaiser diese Untersuchungen auch auf die cyclischen ungesättigten Ketone auszudehnen, über deren Ergebnisse schon kurz diese Berichte 31, 1806 referirt wurde, hat O. Wallach[1]) gezeigt, dass das dimolekulare Reductionsproduct vom Carvon ein Diketon ist. Er nennt dasselbe Dicarvelon.

Wir haben inzwischen auch das Dicarvelon, aber nach einer anderen Richtung hin als Wallach, untersucht; wir reducirten es zu dem zugehörigen Alkohol, dem Dicarvelol, und stellten aus letzterem durch Wasserabspaltung einen Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{30}$, das Dicarvelen, oder, wie wir es lieber nennen wollen, Biscarven dar. Den Vorgang glauben wir in folgenden Formeln wiedergeben zu dürfen:



Das synthetische Biscarven ist ein sehr empfindlicher Körper, der aber nicht so reactionsfähig wie die Mono- und Sesqui-Terpene ist. Es steht in naher Beziehung zu den Diterpenen, $C_{20}H_{32}$, welche

[1]) Chem. Centralblatt 1898, 572; Ann. d. Chem. 305, 232.

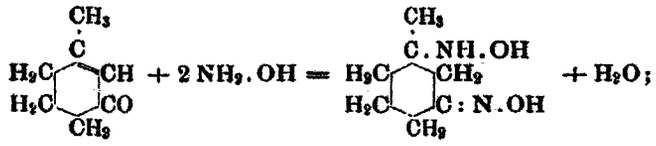
unter den natürlichen Substanzen eine grosse Rolle spielen, aber noch sehr wenig untersucht sind.

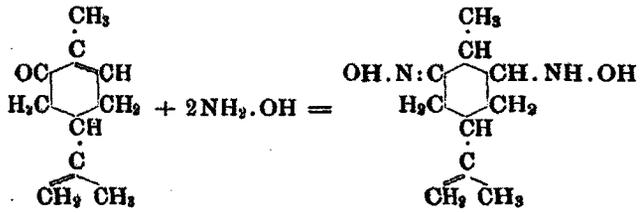
Durch die Ergebnisse des Studiums der Reactionsproducte der $\alpha\beta$-ungesättigten Ketone war ich zu einer neuen Auffassung des Reactionsverlaufes zwischen letzteren und Hydroxylamin gelangt. Im Verfolg derselben habe ich gemeinschaftlich mit Fritz Lehmann[1]) und Ludwig Jablonski[1]) gezeigt, dass bei aliphatischen Ketonen sich Anlagerungsproducte von Hydroxylamin an die doppelte Bindung bilden:

$$(CH_3)_2C:CH.CO.R + NH_2.OH = (CH_3)_2\underset{\underset{H.N.OH}{|}}{C}.CH_2.CO.R$$

Beim Mesityloxyd und Methylcyclohexenon[2]) wurde das Auftreten von stereoisomeren Oximen festgestellt. Hr. R. Gley hat die isomeren Mesityloxime näher untersucht und dabei einige interessante Beobachtungen gemacht.

Abweichend von den aliphatischen Ketonen verhalten sich bei der Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin die cyclischen Ketone, wenn die doppelte Bindung sich im Kern in $\alpha\beta$-Stellung zur Carbonylgruppe befindet. Es bilden sich dann die Oxaminooxime[3]):



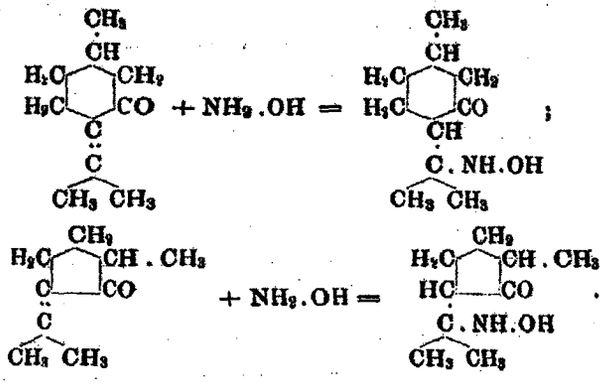


Steht indessen die doppelte Bindung in der Seitenkette in $\alpha\beta$-Stellung zum Carbonyl, so reagiren die cyclischen Ketone wie die Verbindungen der aliphatischen Reihe, indem sie wie Pulegon[4])

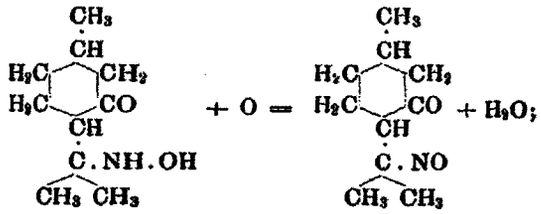
---

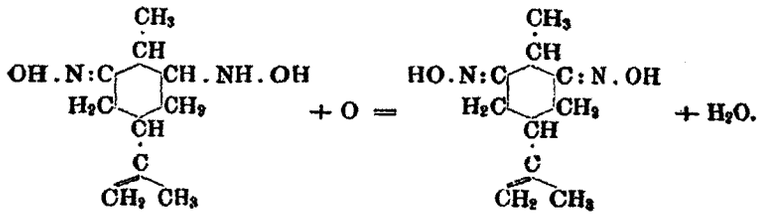
[1]) Diese Berichte 30, 230 u. 2726.
[2]) Diese Berichte 31, 1372.
[3]) Diese Berichte 31, 1372, 1810.
[4]) Diese Berichte 31, 1809.

oder Campherphoron[1]) nur 1 Mol. Hydroxylamin an die doppelte Bindung anlagern:



Oxaminoxime und Hydroxylamine der zweiten Kategorie unterscheiden sich darin von einander, dass erstere beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure 1 Mol. Hydroxylamin abspalten und in die Oxime der zugehörigen ungesättigten Ketone übergehen, letztere hierbei unverändert bleiben. Bei der Oxydation geben die tertiären Hydroxylamine wahre Nitrosokörper, welche ihre Lösungen sehr charakteristisch blau färben, die secundären dagegen farblose Oxime:



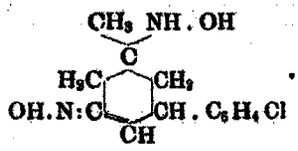


Bei dieser Gelegenheit kann ich eine Abhandlung des Hrn. Knoevenagel[2]) nicht übergehen. In derselben theilt der Verfasser

[1]) Ann. d. Chem. 290, 144; siehe auch die spätere Abhandlung des Hrn. Matfus.

[2]) Ann. d. Chem. 303, 224.

mit, dass er ein anormales Oxim des Chlorphenylmethylcyclohexenons dargestellt habe. Für dieses wird ohne jede Begründung die Formel gewählt:



Darauf citirt Knoevenagel ähnliche Beobachtungen anderer Forscher auf gleichem Gebiet und äussert zum Schluss, analog (?) nehmen Harries und seine Mitarbeiter ganz allgemein eine Anlagerung von Hydroxylamin an ungesättigte Ketone an. Aus dieser Darstellung ersehe ich, dass selbst Chemiker, welche auf dem Gebiet der ungesättigten Ketone eingehende Erfahrung besitzen, über die Geschichte der Hydroxylaminadditionsproducte nicht klar unterrichtet sind. Ich hebe deswegen hervor, dass man vor den Untersuchungen von mir und meinen Mitarbeitern über die Bildung und Constitution der Hydroxylaminadditionsproducte an Ketone gar keine klare Vorstellung gehabt hat, vielmehr dieselben nur als Curiosa betrachtet und ihnen entweder keine oder ganz falsche Constitutionsformeln zugewiesen hat. Ich verweise auf die betreffenden Stellen beim Pulegon[1]), Carvenon[2]), Carvon[3]), Campherphoron[4]) u. a. m. Nur so ist es auch zu erklären, dass E. Knoevenagel bei seinen zahlreichen und gründlichen Untersuchungen der Cyclohexenone früher niemals ein Oxaminooxim aufgefunden hat, während, wie die Arbeit des Hrn. Matfus an einigen Beispielen zeigen wird, diese Derivate der Cyclohexenone leicht darstellbar sind und sich zur Charakterisirung derselben vorzüglich eignen.

In meiner vorläufigen Mittheilung[5]) über Oxydation des Oxaminocarvoxims habe ich bemerkt, dass es mir zur Zeit nicht gelungen sei, diese Verbindung anders als in Form eines Oeles zu isoliren; während Wallach und Schrader[6]) bei monatelangem Stehen dieses Oeles einen festen Körper erhielten. Nach eingehender Untersuchung, die ich gemeinschaftlich mit F. Mayrhofer anstellte, haben wir gefunden, dass man dies Oel vollständig in krystallinischen Zustand überführen kann. Es hat sich dabei aber gezeigt, dass diese Krystalle nicht identisch mit den von Wallach gewonnenen sind. Dieser Forscher hat seine Substanzen, Schmp. 170—173° und 174—175°, durch Waschen mit Aether gereinigt, dieselben sind also schwer löslich in Aether; während das wahre Oxaminocarvoxim von Aether

[1]) Ann. d. Chem. 261, 5.
[2]) Ann. d. Chem. 277, 125.
[3]) Ann. d. Chem. 279, 368.
[4]) Ann. d. Chem. 290, 144.
[5]) Diese Berichte 31, 1810.
[6]) Ann. d. Chem. 279, 368.

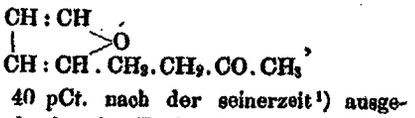
sehr leicht aufgenommen wird und schon bei 60—65° schmilzt. Die Wallach'schen Producte sind wahrscheinlich ein Gemisch der Verbindungen, welche auch durch directe Oxydation aus dem Oxaminooxim entstehen, und über welche ich bereits Mittheilung gemacht habe. Diese kann man durch fractionirte Krystallisation in zwei Körper vom Schmp. 153—155° und 193—194° trennen. Noch wahrscheinlicher wird dies dadurch, dass das Oxaminooxim, wie wir gefunden haben, beim Stehen an der Luft in ätherischer Lösung bereits innerhalb 14 Tagen zu ca. 40 pCt. oxydirt wird, wobei das Gemisch vom Schmp. 150—170° sehr schön herauskrystallisirt. In Betreff der Einzelheiten wird auf die nachfolgenden Arbeiten verwiesen.

---

200. C. Harries und Friedrich Kaiser: Zur Kenntniss der Reduction α-β-ungesättigter Ketone.

(Eingegangen am 1. Mai.)

I. Furfuralaceton. Wie bei der Reduction des Benzalacetons, Benzylaceton und 4.5-Diphenyloktandion-2.7 entstehen, werden aus Furfuralaceton α-Furylbutanon-3 und 4.5-Di-α-furyloktandion-2.7 erhalten.

α-Furylbutanon, 

wird in einer Ausbeute von 40 pCt. nach der seinerzeit[1]) ausgearbeiteten Methode bei der Reduction des Furfuralacetons mit Natriumamalgam und Essigsäure gewonnen. Dasselbe ist, frisch destillirt, ein farbloses Oel von angenehm obstartigem Geruch. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 203° (Faden ganz im Dampf), unter 21—22 mm Druck bei 101—102°, d $\frac{19}{4}$ = 1.0361.

0.2620 g unter 21—22 mm bei 101—102° sied. Oeles gaben 0.6682 g CO_2 und 0.1700 g H_2O.

$C_8H_{10}O_2$. Ber. C 69.57, H 7.25.
Gef. » 69.56, » 7.21.

Die Natriumbisulfitverbindung bildet fettglänzende, weisse Blättchen, welche in Wasser löslich sind.

0.4117 g Sbst. (i. V. getr.): 0.1168 g Na_2SO_4.

$C_8H_{11}O_5SNa$. Ber. Na 9.50. Gef. Na 9.2.

Das Semicarbazon wird nach der Baeyer-Thiele'schen Methode[2]) in kleinen, schwach gelblich gefärbten Blättchen erhalten.

---

[1]) Harries, und Eschenbach, diese Berichte 29, 383.
[2]) Diese Berichte 27, 1916.

1 g Keton giebt 1 g Semicarbazon. Es ist löslich in Benzol, Aether, Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Petroläther und schmilzt bei 143°.

0.1267 g Sbst. (im Vacuum getr.): 23.6 ccm N (757 mm, 16°).

$C_9H_{13}N_3O_2$. Ber. N 21.54. Gef. N 21.74.

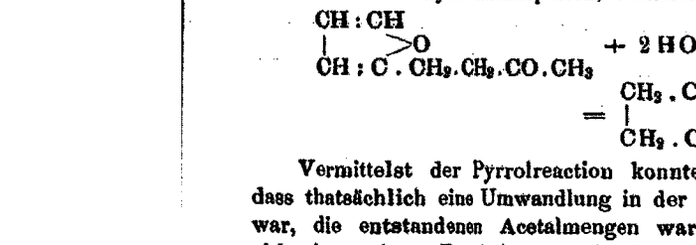
Das *p*-Bromphenylhydrazon ist unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Petroläther, Alkohol, Aether, Benzol. Aus Alkohol krystallisirt es in goldgelben, flachen Prismen vom Schmp. 103—104°.

0.1808 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.1104 g AgBr.

$C_{14}H_{15}N_2OBr$. Ber. Br 26.06. Gef. Br 25.98.

Oxim und Phenylhydrazon sind Oele.

Die Versuche, das α-Furylbutanon durch ganz verdünnte methylalkoholische Salzsäure analog dem Sylvan[1]) zu dem Dimethylacetal eines Diketoaldehyds aufzuspalten, verliefen nicht befriedigend.



Vermittelst der Pyrrolreaction konnte zwar constatirt werden, dass thatsächlich eine Umwandlung in der gewünschten Weise erfolgt war, die entstandenen Acetalmengen waren aber so gering, dass sich eine weitere Bearbeitung vorläufig nicht lohnte.

4.5-Di-α-furyloktandion-2.7, $\begin{matrix} C_4H_3O.CH.CH_2.CO.CH_3 \\ C_4H_3O.CH.CH_2.CO.CH_3 \end{matrix}$.

Dieser Körper wird aus den Reductionsproducten des Furfuralacetons nach der früher angegebenen Methode[2]) isolirt. Er krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner benzolischen Lösung in centimeterlangen, wasserklaren Säulen. Aus Alkohol umkrystallisirt, (1 g wurde von 5.8 ccm siedendem Alkohol aufgenommen), besitzt er den Schmp. 123—124°. Ausbeute 10 pCt.

0.2232 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.5709 g CO_2, 0.1302 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O_4$. Ber. C 70.07, H 6.57.
Gef. » 69.76, » 6.48.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

0.2331 g Sbst. in 21.36 g Benzol gaben eine Depression von 0.208°.

Ber. 274. Gef. 262.

Diphenylhydrazon. Unlöslich in Alkohol, Benzol, Aether; bildet, aus seiner Lösung in Anilin durch Fällen mit Aether gereinigt, büschelförmig gruppirte Blättchen, welche bei 181—183° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

Ausbeute quantitativ.

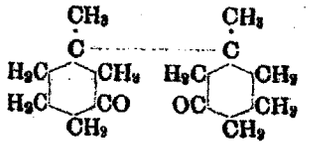
---

[1]) Diese Berichte 31, 41. [2]) loc. cit.

0.2004 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.5460 g CO_2 und 0.1229 g H_2O.
0.2646 g Sbst.: 28.0 ccm N (761 mm, 21°).

$C_{38}H_{30}N_4O_2$. Ber. C 74.01, H 6.61, N 12.38.
Gef. » 74.81, » 6.81, » 12.14.

II. Cyclohexenone. Bereits diese Berichte 31, 1306 ist mitgetheilt worden, dass bei der Reduction des Methylcyclohexenons mit Natriumamalgam in saurer Lösung oder mit Aluminiumamalgam in Aether ein festes Product entsteht, dem nach Analyse und Molekulargrösse die Formel



zugewiesen wurde. Der damals gegebenen Beschreibung dieses Körpers ist nichts hinzuzufügen. 1 g davon werden von 6.7 ccm siedendem absolutem Alkohol aufgenommen.

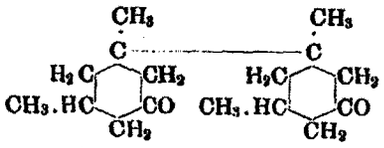
Diphenylhydrazon. Wir haben bereits gezeigt, dass das Reductionsproduct des Methylcyclohexenons seine Ketoneigenschaften bewahrt hat, indem es leicht ein Phenylhydrazon liefert. Dasselbe krystallisirt in sehr regelmässigen, zu Büscheln gruppirten, lanzettförmigen Blättchen, die in den üblichen Solventien unlöslich sind und daher durch Auskochen mit Alkohol und Aether gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei langsamem Erhitzen bei 210°, bei raschem bei 213—215°. Beim längeren Erwärmen auf 110° zersetzt sich die Substanz.

0.1813 g Sbst. (im Vacuum getr.): 21.4 ccm N (748.5 mm, 8°).

$C_{20}H_{28}N_2O$. Ber. N_2 8.97.
$C_{26}H_{34}N_4$. Ber. N_4 13.93. Gef. N 14.09.

Das Semicarbazon bildet farblose, schlecht ausgebildete Kryställchen, ist löslich in Alkohol und schmilzt bei ca. 248—250° unter Zersetzung.

Reduction des 3.5-Dimethyl-Δ^2-cyclohexenons. Nach der früher beschriebenen Reductionsmethode erhält man aus diesem Keton analog eine Verbindung der Formel



Der Schmelzpunkt der in prismatischen Tafeln krystallisirenden Substanz liegt bei 175°, indem sie schon bei 165° zu erweichen anfängt. Das *p*-Bromphenylhydrazon schmilzt bei 215—220°.

0.1559 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.4385 g CO_2 und 0.1465 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_2$. Ber. C 76.80, H 10.40.
Gef. » 76.71, » 10.44.

Knoevenagel[1]) hat aus Dimethylcyclohexenon beim Kochen mit Natronlauge ein dimolekulares Condensationsproduct gewonnen, welches nur eine Ketogruppe enthält. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 113°.

III. Carvon. Wallach und Löhr[2]) haben das Carvon mit Zinkstaub und Natronlauge reducirt, dabei erhielten sie, neben einer beträchtlichen Menge Dihydrocarvon, das Dicarvelon. Bei der Reduction mit Natriumamalgam (2.5-proc.) in schwach essigsaurer Lösung gewinnt man nun gar kein oder nur Spuren von Dihydrocarvon, dagegen quantitativ ein Gemenge dimolekularer Producte. Aus diesem scheiden sich etwa 10 pCt. des Gewichts eines schön krystallisirten Körpers von Ketoneigenschaften aus, der identisch zu sein scheint mit Wallach's Dicarvelon vom Schmp. 148 — 149°. Das Gemenge dimolekularer Producte geht im Vacuum unter ca. 21 mm bei 240—250° und zwar hauptsächlich bei 246° als dickflüssiges, farbloses Liquidum über, ohne nennenswerthen Rückstand zu hinterlassen.

Das Dicarvelon ist von Wallach und Löhr ausführlich beschrieben worden, wir haben nur wenig hinzuzufügen: 1 g löst sich in 4—4.4 ccm siedendem, absolutem Alkohol. Aus Benzol krystallisirt es beim langsamen Verdunsten in grossen, vierseitigen Tafeln.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0.1688 g Sbst.: 0.4901 g CO_2, 0.1515 g H_2O.

$C_{20}H_{30}O_2$. Ber. C 79.47, H 9.93.
Gef. » 79.18, » 9.97.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

0.5563 g Sbst. in 7.90 g Benzol gaben eine Depression von 1.12°.
Ber. 302. Gef. 314.

Das Phenylhydrazon bildet feine, verfilzte Nädelchen und ist unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; aus warmem Anilin lässt es sich aber umkrystallisiren; es schmilzt bei langsamem Erhitzen um 268°, bei schnellem Erhitzen um 271° unter starker Zersetzung. Wallach und Löhr geben für das active Dicarvelondihydrazon den Schmp. 215° an. Wie dieser beträchtliche Unterschied im Schmelzpunkt zu deuten ist, bleibt uns vorläufig unklar, wir haben bei dem Dihydrazon, welches genau nach der von Wallach und Löhr beschriebenen Methode aus dem »Zinkstaub Kalilauge«-Dicarvelon dargestellt war, den gleichen Zersetzungspunkt gefunden.

[1]) Diese Berichte 32, 418.
[2]) Contr.-Bl. 98, 572; Ann. d. Chem. 305, 223.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz.

I. 0.1922 g Sbst.: 0.1514 g H_2O.
II. 0.2117 g Sbst.: 0.6148 g CO_2, 0.1727 g H_2O.
III. 0.1564 g Sbst.: 15.3 ccm N (750.5 mm, 8°).
IV. 0.1382 g Sbst.: 13.4 ccm N (768 mm, 15°).

$C_{20}H_{30}(N_2H.C_6H_5)_2$.

Ber. C 79.67, H 8.71, N 11.62.
» II. 79.14, » I. 8.75, II. 9.06, » III. 11.71, IV. 11.54.

Die Reduction mit Aluminiumamalgam liefert im Wesentlichen die gleichen Resultate; aus 30 g Carvon erhält man bei der Destillation etwa 2 g eines unter 21 mm Druck zwischen 100—120° siedenden, angenehm riechenden Oeles, 24 g eines zwischen 240—250° siedenden, farblosen, dickflüssigen Syrups und als Rückstand einige Gramm eines lichtgelben, colophoniumartigen Harzes. Aus der Fraction 240—250° scheiden sich erst nach monatelangem Stehen Krystalle des Dicarvelons vom Schmp. 148—149° aus, obwohl es bis zu 20 pCt. davon enthält. Man kann dies leicht durch Analyse mittels des Hydrazons feststellen. 0.7 g Syrup gaben 0.22 g Hydrazon. Der Schmelzpunkt dieses Hydrazons lag wieder bei 268°, die Analyse ist oben unter IV. mitgetheilt worden.

Dicarvelol, $(C_{10}H_{18}.OH)_2$.

Als Ausgangskörper für diese Verbindung braucht nicht reines krystallisirtes Dicarvelon angewendet zu werden, man kann auch das um 246° siedende Rohproduct benutzen.

23 g Syrup werden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu der stark siedenden Flüssigkeit im Verlauf von einer halben Stunde 10 g metallisches Natrium in kleinen Portionen eingetragen. Die Reactionsmasse färbt sich dabei roth, der Alkohol wird darauf zum grössten Theil abdestillirt, der Rest in Wasser geschüttet und mit verdünnter Essigsäure genau neutralisirt. Das im Wasser schwimmende, hellgelbe Oel wird in Aether aufgenommen und darnach im Vacuum fractionirt. Bei 232—236° unter 12 mm Druck gingen 19 g eines lichtgelben, fadenziehenden Syrups über, der manchmal schon in der Vorlage theilweise erstarrt. Um das Dicarvelol daraus zu gewinnen, löst man ihn in ca. 50 ccm heissem Benzol, worauf sich nach einigen Stunden sternförmig gruppirte, weiche Prismen ausscheiden. Die Ausbeute beträgt 2.3—2.5 g. Die krystallinische Verbindung ist leicht in Alkohol, Benzol, Aether, sehr leicht in Eisessig löslich, von Petroläther und Wasser wird sie nicht aufgenommen. Aus der Benzolmutterlauge können durch Fällen mit Petroläther noch weitere Mengen im unreinen Zustande gewonnen werden. Die Verbindung vermag in eisessigsaurer Lösung Brom zu entfärben. Die Hydroxylgruppen mittels Phenylisocyanat nachzuweisen, gelang nicht. Der Schmelzpunkt der Substanz ist nicht scharf; sie sintert bei 171—172° be-

trächtlich, schmilzt aber erst bei 185° völlig. Einmal wurde ein Präparat bei längerem Stehen der Mutterlaugen in härteren Nadeln erhalten, die bei 203—205° schmolzen. Es können natürlich hier *cis-trans*-isomere Formen vorliegen. Analyse des bei 100° getrockneten Körpers (schwer verbrennlich).

0.1877 g Sbst: 0.5395 g CO_2. 0.1882 g H_2O.

$C_{20}H_{34}O_2$. Ber. C 78.43, H 11.11.
Gef. » 78.89, » 11.14.

Dihydrobromid des Dicarvelols. Zu einer Lösung von 1.2 g des Dicarvelols in möglichst wenig Eisessig werden ca. 12 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig gegeben. Nach einigen Stunden scheidet sich 1 g eines weissen, sandigen Körpers ab, der in siedendem Alkohol, Petroläther, Ligroïn, Aceton, Wasser fast ganz unlöslich ist, von Benzol und Essigester leichter aufgenommen wird. Er lässt sich schwer umkrystallisiren und wurde deshalb zur Analyse durch Auskochen mit Alkohol und Aceton gereinigt, er schmilzt dann bei 226°. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0.1619 g Sbst.: 0.3084 g CO_2, 0.1080 g H_2O.
0.1660 g Sbst.: 0.1328 g AgBr.

$C_{20}H_{36}O_2Br_2$. Ber. C 51.28, H 7.69, Br 34.19.
Gef. » 51.97, » 7.41, » 34.04.

Biscarven, $C_{20}H_{30}$.

12 g des bei 185° schmelzenden Körpers werden mit 5 g Phosphorsäureanhydrid in einem Kölbchen innig vermischt und in ein auf 80° vorgewärmtes Oelbad getaucht. Beim langsamen Steigen der Temperatur auf 100° tritt eine stürmische Reaction ein, nach deren Beendigung noch 15 Minuten auf 110° erwärmt wird.

Das über der Phosphorsäure befindliche rothbraune Oel lässt sich in Aether aufnehmen und wird nach dem Verdunsten desselben mit Glaubersalz getrocknet. Bei der Fractionirung im Vacuum gingen unter 10 mm Druck bei 100° ca. 0.5 g einer aromatisch riechenden, beweglichen Flüssigkeit über [Cymol (?)], bei 165—180° destillirten 5 g eines dicken, hellgelben Oeles. Bei wiederholter Fractionirung sott die Hauptmenge dieses Oeles bei 169—171° unter 11 mm Druck. Der Kohlenwasserstoff ist eine lichtgelbe Flüssigkeit von schwach kautschukartigem Geruch, leichter als Wasser, von kaltem Alkohol wird er schwer aufgenommen. Eine höchst charakteristische Reaction erhält man, wenn eine Auflösung desselben in Eisessig mit einer eben solchen von Brom in Eisessig versetzt wird; es tritt dann unter vorübergehender Absorption des Broms eine schön dunkelviolette Färbung der Flüssigkeit ein. Eisessig-Schwefelsäure oder concentrirte Schwefelsäure allein färbt die Substanz tiefroth, auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung. Diese Reaction ist

schon bei natürlichen Diterpenen beobachtet worden. So hat Tucholka[1]) gezeigt, dass sich der Kohlenwasserstoff Bisabolen, $(C_{10}H_{16})_2$, aus der Bisabol-Myrrha mit Eisessig-Schwefelsäure intensiv roth färbt. Spec. Gewicht und optische Activität konnten wir aus Mangel an Material nicht mehr bestimmen. Das Hydrobromid erhielten wir nur als Oel.

Analyse des unter 11 mm Druck bei 169—171° siedenden Oeles.

0.2551 g Sbst.: 0.8269 g CO_2, 0.2510 g H_2O.

$C_{20}H_{30}$. Ber. C 88.89, H 11.11.
Gef. » 88.40, » 10.93.

IV. Carvenon. Wallach hat gezeigt, dass Carvenon bei der Reduction mit Natrium und Alkohol unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff in Tetrahydrocarveol übergeht. Bei der Reduction nach unseren Methoden bildet sich als Hauptproduct ein Syrup, Sdp. (10 mm) 180—190°, der wahrscheinlich die dem Dicarvelon aus Carvon entsprechende Verbindung enthält; das sich daraus langsam abscheidende krystallinische Product ist noch nicht näher untersucht worden.

---

201. C. Harries: Ueber das Verhalten von Mesityloxyd gegen Natriumbisulfit.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Gemeinschaftlich mit Ludwig Jablonski habe ich in der Abhandlung über stereoisomere aliphatische Ketoxime die Gründe erörtert, welche beim Mesityloxyd das Auftreten von zweierlei Oximen veranlassen können. Ich habe darauf hingewiesen, dass einerseits eine Stickstoffisomerie im Sinne der Hantzsch-Werner'schen Theorie, andererseits eine Stellungsisomerie der doppelten Bindung beim Mesityloxyd selbst vorliegen könne.

$$(CH_3)_2C:CH.\underset{OH.\ddot{N}}{\underset{\ddot{}}{C}}.CH_3 \quad \text{und} \quad (CH_3)_2C:CH.\underset{\ddot{N}.OH}{\underset{\ddot{}}{C}}.CH_3$$

oder

$$(CH_3)_2C:CH.\underset{\ddot{N}.OH}{\underset{\ddot{}}{C}}.CH_3 \quad \text{und} \quad CH_3.\underset{CH_2}{\underset{\ddot{}}{C}}.CH_2.\underset{\ddot{N}.OH}{\underset{\ddot{}}{C}}.CH_3$$

Die im Folgenden publicirten Versuche sind unternommen, das käufliche Mesityloxyd in zweierlei Producte zu zerlegen. Zu dem Ende prüfte ich das Verhalten von Mesityloxyd gegen saures schwefligsaures Natrium. Pinner hat zuerst über das Verhalten von Mesityloxyd gegen Bisulfit Mittheilungen gemacht. Er hat Mesityloxyd längere Zeit mit Bisulfit in Berührung gelassen und bemerkte,

[1]) Archiv der Pharm. 235, 281.

dass dasselbe sich allmählich löste, aber aus dieser Lösung nicht wieder abgeschieden werden konnte. Die mesityloxydhaltige Bisulfitlauge neutralisirte er nun mit Soda, dampfte ein und extrahirte den Rückstand mit Alkohol. Beim Verdunsten des Alkohols hinterblieb eine hygroskopische Krystallmasse, welche die Zusammensetzung $C_6H_{11}O.SO_3Na + H_2O$ besass, und der in Berücksichtigung ihrer Eigenschaften die folgende Structurformel zugewiesen wurde:

$$\underset{SO_3Na}{(CH_3)_2C}.CH_2.CO.CH_3 + H_2O$$

Als man das Krystallwasser durch Trocknen zu entfernen versuchte, zersetzte sich die Substanz. Durch concentrirte Natronlauge wurde sie in Mesityloxyd und Natriumsulfit gespalten.

Zu meinen Versuchen verwendete ich durch langsame Destillation bei niederem Vacuum sorgfältig gereinigtes, käufliches Mesityloxyd. Beim energischen Schütteln dieses Productes mit überschüssigem, 40-procentigem, wässrigem Natriumbisulfit auf der Maschine bemerkte ich, dass von 100 g ca. 60 g innerhalb 24 Stunden ziemlich rasch absorbirt waren. Nach dieser Zeit verlangsamte sich aber die Absorption und, wenn selbst die Bisulfitlösung erneuert wurde, blieb nach achttägigem Schütteln ein Theil ungelöst. Dieses Verhalten des Mesityloxyds gegen Natriumbisulfit habe ich bei jedem Versuch in gleicher Weise constatiren können.

Der nach fünftägigem Schütteln vom Bisulfit nicht aufgenommene Antheil wurde mit Wasser und Soda gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destillirt; er sott bei gewöhnlichem Druck bei 127—130° und unter 12 mm constant bei 34°, das spec. Gewicht war bei 18° 0.8568. Eine Analyse zeigte, dass er der Zusammensetzung nach reines Mesityloxyd war.

0.1556 g Sbst.: 0.1467 g H_2O, 0.4178 g CO_2.

$C_6H_{10}O$. Ber. C 73.47, H 10.20.

Gef. » 73.23, » 10.47.

Ich werde später die Eigenschaften dieses Productes mit denjenigen der in Lösung gegangenen Antheile des Mesityloxyds zum Vergleich gegenüberstellen.

Der in Lösung gegangene Antheil wurde wie folgt verarbeitet. Um ein Bild über das bei der Reaction zwischen Bisulfit und Mesityloxyd zunächst entstandene Anlagerungsproduct zu gewinnen, neutralisirte ich die saure Lösung nicht erst mit Soda, sondern dampfte dieselbe im Vacuum bei 40° Heiztemperatur ein. Der weisse, krystallinische Rückstand wurde mehrfach mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus den bis zu einem Drittel ihres Volumens eingeengten alkoholischen Laugen scheidet absoluter Aether ein in schönen, glänzenden Blättern krystallisirendes Salz aus, welches die Pinner'sche Sulfonsäure-Verbindung vom Schmp. 95° ist. 1 g ist in 2 ccm

siedendem Alkohol löslich. Die Ausbeute entspricht der vom Natriumbisulfit absorbirten Menge Mesityloxyd und ist annähernd quantitativ. Aus diesem Versuche geht hervor, dass sich Mesityloxyd nicht in der Hauptreaction, wie man eigentlich erwarten sollte, mit zwei Molekülen $NaHSO_3$ verbindet. Beim Allylaceton[1]) scheint dies der Fall zu sein. Trocknet man das sulfonsaure Salz des Mesityloxyds im Vacuum mehrere Tage über Schwefelsäure, so verliert es ein Molekül Wasser und geht in die wasserfreie Verbindung über. Die weisse Krystallmasse schmilzt bei 158—160° ohne Zersetzung.

0.2043 g Sbst.: 0.1044 g CO_2, 0.2698 g H_2O.

$(CH_3)_2C.CH_2.CO.CH_3$ Ber. C 35.64, H 5.44.
SO_3Na Gef. » 36.01, » 5.67.

Aus den alkoholischen, mit Aether gefällten Mutterlaugen konnte in sehr kleiner Menge noch ein anderes Salz durch Eindampfen isolirt, aber selbst durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether nicht in völlig reinem Zustand erhalten werden. Dies Salz schmilzt bei 158—160° unter stürmischer Zersetzung. Es ist wahrscheinlich die gesuchte Verbindung von Mesityloxyd mit 2 Molekülen Natriumbisulfit.

0.2306 g Sbst.: 0.1054 g Na_2SO_4.
0.2018 g Sbst.: 0.0749 g H_2O, 0.1586 g CO_2.

$(CH_3)_2C.CH_2.C.(OH).CH_3$ Ber. Na 15.03, C 23.52, H 3.92.
SO_3Na SO_3Na Gef. » 14.80, » 21.43, » 4.12.

Zur Regenerirung des Mesityloxyds aus dem sulfonsauren Salz habe ich zwei Wege eingeschlagen:

I. Zerlegung durch Natronlauge. 100 g sulfonsaures Salz, aus Alkohol-Aether umkrystallisirt, werden in 200 g Wasser gelöst und dazu bei 10° 200 ccm 40-procentige Natronlauge gegeben. Nach kurzer Zeit entsteht Trübung, aber erst nach 12 Stunden hat sich das Mesityloxyd vollständig abgeschieden. Man nimmt in Aether auf, trocknet es und destillirt im Vacuum. Ausbeute ca. 25 g rein oder 56 pCt. der Theorie. Die verhältnissmässig schlechte Ausbeute rührt davon her, dass ein grosser Theil des Mesityloxyds in Aceton gespalten wird.

II. Zerlegung durch trockne Destillation. Bei der trocknen Destillation zerfällt das sulfonsaure Salz ziemlich glatt in Natriumsulfit, Schwefligesäure, Wasser und Mesityloxyd.

$$2\left(\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2.CO.CH_3\\ SO_3Na + H_2O\end{matrix}\right) = SO_3Na_2 + SO_2 + 3H_2O + (CH_3)_2C:CH.CO.CH_3.$$

[1]) Ann. d. Chem. 201, 81.

Die Ausbeute an Mesityloxyd ist besser, als die nach dem vorigen Verfahren angegebene, da sich nicht soviel Aceton bildet. Andererseits enthält das so gewonnene Mesityloxyd kleine Mengen eines übelriechenden, schwefelhaltigen Körpers, der nur durch mehrfache Destillation im Vacuum ganz entfernt werden kann. Ausbeute etwa 60 pCt. der Theorie.

Das nach beiden Methoden aus dem sulfonsauren Salz regenerirte Mesityloxyd siedet unter gewöhnlichem Druck nicht constant zwischen 127—130°, unter 11 mm genau bei 34—35°. Das spec. Gewicht beträgt 0.85618 bei 18°. Das im Vacuum überdestillirte Oel ist vollständig farblos, stark lichtbrechend, von angenehmem, honigartigem Geruch.

Ich wende mich nunmehr zum Vergleich der beiden Antheile des Mesityloxyds, welche durch die Behandlung mit Natriumbisulfit getrennt wurden. Zunächst seien hier nochmals die physikalischen Eigenschaften gegenüber gestellt.

nicht von Bisulfit absorbirt:	absorbirt:
Sdp. 12 mm 34°; D^{18} 0.8568.	Sdp. 11 mm 34—35°; D^{18} 0.85618.

Beide Antheile liefern nun bei der Behandlung mit Hydroxylamin dieselben stereoisomeren Oxime und das Diacetonhydroxylamin, mit Semicarbazid das von Scholz beschriebene Semicarbazon; mit Eisenchlorid erhält man bei beiden keine Färbung. Es zeigen sich nur Unterschiede in der Schnelligkeit des Reactionsverlaufes, nicht in der Verschiedenartigkeit der Reactionsproducte. Ich glaube deshalb nicht, dass hier structurverschiedene isomere Mesityloxyde vorliegen. Immerhin merkwürdig ist, dass das aus der Sulfonsäure-Verbindung regenerirte Mesityloxyd sich ohne jeden Rückstand bei 12-stündigem Schütteln mit Natriumbisulfit verbindet:

47 g mit 450 g $NaHSO_3$ behandelt, waren nach 12 Stunden absorbirt, während gleichzeitig ausgeführte Controllversuche mit im Vacuum destillirten, constant siedenden, käuflichen Mesityloxyd folgendes Resultat ergaben:

50 g mit 450 g $NaHSO_3$ geschüttelt, hinterliessen nach 20 Stdn. 14 g.
30 g mit 150 g $NaHSO_3$ geschüttelt, hinterliessen nach 20 Stdn. 15 g.

Ebenso zeigte sich bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in wässriger Lösung auf beide Antheile ein Unterschied in der Reactionsgeschwindigkeit. Gley und ich[1]) haben gezeigt, dass sich beim Kochen von Mesityloxyd mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin glatt Diacetonhydroxylamin bildet, welches am besten in Form seines Oxalats isolirt wird.

3 g (nicht absorbirtes) Mesityloxyd + 2.1 g $NH_2.OH, HCl$ + 20 g Wasser gekocht. Die Reaction ist vollständig beendet nach 3½-stündigem Kochen, Lösung bräunlich, Ausbeute an Diacetonhydroxylamin-Oxalat 2.25 g oder 41 pCt. der Theorie.

[1]) Diese Berichte 31, 1808.

3 g (absorbirtes und regenerirtes) Mesityloxd + 2.1 g $NH_2.OH, HCl$ + 20 g Wasser gekocht, Lösung fast farblos. Reaction ist bereits nach 2-stündigem Kochen vollständig beendet.

Ausbeute 2.6 g Diacetonhydroxylamin-Oxalat oder 48 pCt. der Theorie.

Gegen Semicarbazid verhalten sich beide Spielarten des Mesityloxyds gleich, je 3 g davon gaben 1.2 g getrocknetes Semicarbazon. Aus der Mutterlauge konnten durch Kaliumcarbonat je 1.3 g eines basischen Oeles abgeschieden werden, welches theilweise erstarrte. Ich verweise hier auf die später gegebene Beschreibung in der Abhandlung über Verhalten von Mesityloxyd gegen Semicarbazid.

Durch diese Versuche ist festgestellt, dass die Ursache des Auftretens von 2 Oximen beim Mesityloxyd nicht darin seinen Grund hat, dass das käufliche Mesityloxyd ein Gemisch von structurisomeren Verbindungen ist. (Vielleicht liegt in demselben ein Gemenge von zwei durch eine feine physikalische Isomerie unterschiedenen Spielarten vor, deren Existenz zu erklären, unsere Structurformeln nicht ausreichend sind.)

---

202. C. Harries und R. Gley: Ueber die stereoisomeren Mesityloxime.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Es ist gezeigt [1]) worden, dass das Mesityloxydoxim in zwei sterischen Formen auftritt, welche man erhält, je nachdem man freies Hydroxylamin oder salzsaures Hydroxylamin auf Mesityloxyd einwirken lässt. Sie wurden als α- oder labiles und β- oder stabiles Mesityloxim bezeichnet. Das ölige α-Oxim lässt sich beim Erhitzen seines Chlorhydrates oder durch mehrfach wiederholte Destillation im Vacuum in das feste (stabile) β-Oxim umlagern. Durch Kochen mit Alkalien wird aber das letztere wieder in das erstere zurückverwandelt, wie dies schon häufig bei stereoisomeren Oximen der aromatischen Reihe beobachtet wurde. Man unterscheidet daher zwischen alkalistabilen und säurestabilen Mesityloximen. Kocht man 3 g festes β-Mesityloxim mit 10 ccm 40-procentiger Natronlauge und 50 g Wasser 3 Stunden tüchtig am Rückflusskühler, so ist dasselbe vollständig in die α-Verbindung übergegangen. Um das Reactionsproduct zu isoliren, wird die Flüssigkeit vorsichtig angesäuert und dann mit Kaliumcarbonat neutralisirt. Das sich abscheidende ölige α-Oxim siedet, wie früher schon angegeben wurde, bei 83—84° unter 9 mm Druck. Beide Oxime sind mit Wasserdampf leicht flüchtig, sie werden sogar aus stark alkalischer Lösung allmählich mit Wasserdampf übergetrieben.

---

[1]) Diese Berichte 31, 1371.

Sie unterscheiden sich durch ihre Wasserlöslichkeit, das α-Oxim wird von Wasser wenig, das β-Oxim dagegen ziemlich leicht aufgenommen. Formulirt man jetzt die Mesityloxime nach Hantzsch, so kommt jedenfalls der alkalistabilen Form die Configuration:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C{:}CH.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3(+) \\ \quad (-) \qquad N.OH(-) \end{array}$$

der säurestabilen die folgende zu (vergl. diese Berichte 32, 291):

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C{:}CH.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3(+) \\ (-) \quad OH.N \\ \qquad\quad (+) \end{array},$$

wenn man annimmt, dass im Mesityloxyd die doppelte Bindung negative, die Methylgruppe positive Eigenschaften besitzt.

Versuche, die beiden Oxime nach Beckmann's Methode umzulagern. Bei der Behandlung derselben mit Phosphorpentachlorid tritt äusserst stürmische Reaction ein, welche bis zur Verkohlung der Masse führt. Es konnten daraus nur geringe Mengen basischer Producte isolirt werden, deren Untersuchung wegen Mangel an Material aufgegeben werden musste.

Schon früher ist gezeigt worden [1]), dass beim Kochen des β-Oximchlorhydrats (säurestabil) mit Wasser durch eine Umlagerung der Hydroxylamingruppe Diacetonhydroxylamin entsteht. Man muss annehmen, dass hierbei intermediär Mesityloxyd und salzsaures Hydroxylamin gebildet wird, welches sich dann an die doppelte Bindung anlagert.

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C{:}CH.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3 + H_2O = (CH_3)_2C{:}CH.CO.CH_3 \\ \quad HO.N, HCl \\ \qquad + HCl, NH_2.OH = (CH_3)_2\overset{\cdot}{C}.CH_2.CO.CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad HN.OH, HCl. \end{array}$$

Das α-Mesityloximchlorhydrat (alkalistabil) erleidet beim Kochen mit Wasser die gleiche Umwandlung, nur kann man hierbei deutlich beobachten, dass sich erst Mesityloxyd auf der wässrigen Flüssigkeit als Oel abscheidet, um erst nach einiger Zeit wieder in Lösung zu gehen.

Weiterhin ist untersucht worden, wie sich das alkalistabile Mesityloxim bei längerem Kochen mit sehr starkem Alkali verhält, man konnte auch hierbei eine Umlagerung im Sinne der Beckmann'schen Reaction erwarten. Zu diesem Zweck wurden 35 g α-Oxim zunächst in Kalilauge, die 20 g Kaliumhydrat in 35 g Wasser enthält, gelöst, und dazu noch eine Auflösung von 50 g Kalihydrat in 35 g Wasser gegeben. Nach 20-stündigem Kochen am Rückflusskühler wird durch die braungefärbte Reactionsmasse Wasserdampf geblasen. Die Destillate scheiden

[1]) Diese Berichte 31, 1808.

auf Zusatz von Kaliumcarbonat 25 g eines Oeles ab, welches bei der Destillation im Vacuum in zwei Fractionen, ca. 60—70° und circa 80—85°, zerlegt werden konnte. Die von 60—70° siedende Fraction bildet den kleineren Antheil, sie erstarrt in der eisgekühlten Vorlage zu grossen, strahligen Blättern oder Nadeln. Dieselben schmolzen, von anhaftendem Oel durch Abpressen befreit und getrocknet (2 g), bei 59° und sind identisch mit Acetoxim. Die höhere Fraction, der Hauptantheil, war unverändertes α-Mesityloxim. Ein Theil des α-Mesityloxims war also durch die energische Behandlung mit Kali in Aceton und Acetoxim gespalten worden:

$$(CH_3)_2C{:}CH.\underset{\substack{\cdot\cdot\\ N.OH}}{C}.CH_3 + H_2O = (CH_3)_2CO + CH_3.\underset{\substack{\cdot\cdot\\ N.OH}}{C}.CH_3$$

Dieser eigenthümliche Befund zeigt, dass die doppelte Bindung im Mesityloxim zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, C : N, stabiler als diejenige zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff, HC : CH, ist.

Natriumsalz des α-Mesityloxims, $(CH_3)_2C : CH . \underset{\substack{\cdot\cdot\\ N.ONa}}{C} . CH_3$.

3 g α-Oxim werden mit einer Auflösung von etwas weniger, als der berechneten Menge Natrium (0.55 g) in gerade der genügenden Menge absolutem Alkohol vermischt und das weisse Natriumsalz durch absoluten Aether ausgefällt. Dasselbe besitzt undeutlich krystallinischen Habitus und ist hygroskopisch.

0.2182 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.1122 g Na_2SO_4.
$C_6H_{10}NONa$. Ber. Na 17.04. Gef. Na 16.67.

Natriumsalz des β-Mesityloxims, nach derselben Methode bereitet, gleicht dem ersteren Product, nur ist es nicht so zerfliesslich.

0.1883 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.1018 g Na_2SO_4.
$C_6H_{10}NONa$. Ber. Na 17.04. Gef. Na 17.51.

Beide Natriumsalze zersetzen sich bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen.

Bromhydrat des α-Mesityloxims, $(CH_3)_2C{:}CH.\underset{\substack{\cdot\cdot\\ N.OH, HBr}}{C}.CH_3$.

Dasselbe wird erhalten, wenn in eine absolut-ätherische Auflösung des α-Mesityloxims trocknes Bromwasserstoffgas geleitet wird. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol-Aether gereinigt, bildet es beiderseitig zugespitzte, gekreuzte Nadeln, welche bei 93° zu sintern anfangen und bei 114° undeutlich schmelzen.

0.2755 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.2663 g AgBr.
$C_6H_{12}NOBr$. Ber. Br 41.24. Gef. Br 41.13.

Die Umlagerung des α-Mesityloxims in die β-Form vermittels dieses Bromhydrates geht durch Erwärmen nicht so glatt wie diejenige mit dem Chlorhydrat vor sich.

Bromhydrat des β-Mesityloxims, $\begin{matrix}(CH_3)_2:C:CH.\overset{..}{C}.CH_3\\ OH.N,HBr\end{matrix}$

krystallisirt aus Alkohol-Aether in vierseitigen, weissen Tafeln, die bei 129° unter Zersetzung schmelzen.

0.2067 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 16.5 ccm N (758 mm, 17°).
0.2244 g Sbst.: 0.2189 g AgBr.

$C_6H_{12}NOBr$. Ber. N 7.22, Br 41.24.
Gef. » 7.37, » 41.51.

α-Acetylmesityloxim, $\begin{matrix}(CH_3)_2C:CH.\overset{..}{C}.CH_3\\ N.O.OC.CH_3\end{matrix}$

α-Mesityloxim verbindet sich mit der äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid unter stürmischer Reaction, man muss, um Umlagerungen verhüten, unter Kühlung arbeiten. Mit Wasser gewaschen und mit zu Kaliumcarbonat getrocknet, siedet die Acetylverbindung unter 11 mm bei 104° als farblose Flüssigkeit. Durch Schütteln mit 10-procentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur wird sie garnicht verändert, erst beim Erwärmen auf ca. 75° tritt Verseifung ein. Aus der Reactionsflüssigkeit konnte das regenerirte α-Oxim wiedergewonnen werden. Spec. Gewicht 0.9934 bei 14°.

0.2869 g des unter 11 mm bei 109° sied. Oeles gaben 22 ccm N (768 mm, 18°)
0.1522 g Sbst: 0.3441 g CO_2, 0.1163 g H_2O.

$C_8H_{13}NO_2$. Ber. N 9.03, C 61.94, H 8.39.
Gef. » 9.00, » 61.66, » 8.49.

β-Acetylmesityloxim, $\begin{matrix}(CH_3)_2C:CH.\overset{..}{C}.CH_3\\ CH_3.CO.O.\overset{..}{N}\end{matrix}$

β-Mesityloxim und Essigsäureanhydrid reagiren beim Vermischen kaum mit einander. Die Masse wurde deshalb, um die Reaction zu vervollständigen, noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet, siedet die farblose Flüssigkeit unter 8—9 mm bei 100°. Das spec. Gewicht beträgt 0.9945 bei 14°. Das β-Acetylmesityloxim wird durch Natronlauge viel leichter verseift, als die andere Modification; nur einmaliges Durchschütteln mit einem kleinen Ueberschuss von 5-procentiger Natronlauge genügt, um vollständige Verseifung zu bewirken. Aus der Lösung kann das regenerirte feste β-Oxim wieder gewonnen werden.

0.1953 g des unter 8—9 mm bei 100° siedenden Oeles gaben 16.1 ccm N (751 mm, 20°). 0.1501 g Sbst.: 0.3379 g CO_2, 0.114 g H_2O.

$C_8H_{13}NO_2$. Ber. N 9.03, C 61.94, H 8.39.
Gef. » 9.38, » 61.40, » 8.44.

α-Benzoylmesityloxim, $\begin{matrix}(CH_3)_2C:CH.\overset{..}{C}.CH_3\\ N.O.CO\,C_6H_5\end{matrix}$

Nach der Schotten-Baumann'schen Methode unter guter Kühlung erhalten; bildet zunächst ein Oel. Dasselbe erstarrt beim

Verdunsten seiner ätherischen Lösung in farblosen, schrägen, vierseitigen Tafeln. Aus Petroläther wiederholt umkrystallisirt, schmelzen dieselben bei 45—46°.

0.139 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 8.1 ccm N (762 mm, 21°).
0.1587 g Sbst.: 0.4174 g CO_2, 0.0978 g H_2O.
$C_{13}H_{15}NO_2$. Ber. N 6.45, C 71.89, H 6.91.
Gef. » 6.70, » 71.73, » 6.85.

β-Benzoylmesityloxim, $\begin{matrix}(CH_3)_2C:CH.\underset{\cdot\cdot}{C}.CH_3\\ H_3C_6OC.O.\overset{\cdot\cdot}{N}\end{matrix}$, krystallisirt, nach derselben Methode bereitet, aus Petroläther in weissen, schief abgeschnittenen Prismen, welche ebenfalls bei 44 — 45° schmelzen. Reibt man aber gleiche Mengen dieser Modification und der anderen zusammen, so bildet sich ein Oel.

0.2133 g Sbst. (im Vacuum getr.): 12.8 ccm N (26°, 763 mm).
0.1851 g Sbst.: 0.4866 g CO_2, 0.1189 g H_2O.
$C_{13}H_{15}NO_2$. Ber. N 6.45, C 71.89, H 6.91.
Gef. » 6.75, » 71.70, » 6.84.

Goldschmidt[1]) hat gezeigt, dass Oxime mit Phenylcarbonimid wohl charakterisirte Verbindungen liefern, auch aus dem Mesityloxim erhält man diese Derivate.

Phenylcarbonimidderivat des α-Mesityloxims,

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C:CH.\underset{\cdot\cdot}{C}.CH_3\\ N.O.CO.NH.C_6H_5\end{matrix}$$

2 g Oxim werden in absolut ätherischer Lösung mit 2 g Phenylcarbonimid vermengt, beim Verdunsten des Aethers erstarrt der Rückstand. Beim Umkrystallisiren gewinnt man aus Petroläther strahlig angeordnete, lange Nadeln vom Schmp. 82—83°. Ausbeute quantitativ. Die Verbindung lässt sich auch aus siedendem Wasser umkrystallisiren.

0.1743 g Sbst. (im Vacuum getr.): 18.6 mm N (20°, 765 mm).
0.1798 g Sbst.: 0.4425 g CO_2, 0.1107 g H_2O.
$C_{13}H_{16}N_2O_3$. Ber. N 12.07, C 67.24, H 6.90.
Gef. » 12.37, » 67.12, » 6.84.

Phenylcarbonimidderivat des β-Mesityloxims,

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C:CH.\underset{\cdot\cdot}{C}.CH_3\\ C_6H_5.NH.CO.O.\overset{\cdot\cdot}{N}\end{matrix}$$

Auf gleiche Weise bereitet; krystallisirt aus Petroläther in strahlig angeordneten, vierseitigen Tafeln vom Schmp. 82—83°. Eine Mischung aus gleichen Theilen α- und β-Derivat schmilzt schon bei 55° ungenau. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Körper lässt sich ebenfalls aus heissem Wasser umkrystallisiren.

---

[1]) Diese Berichte 22, 3104.

0.2025 g Sbst. (im Vacuum getr.): 21.4 ccm N (19°, 757 mm).
0.2604 g Sbst.: 0.6416 g CO_2, 0.1577 g H_2O.
$C_{13}H_{16}N_2O_2$. Ber. N 12.07, C 67.24, H 6.90.
Gef. » 12.34, » 67.20, » 6.73.

Die beiden Phenylcarbonimidkörper unterscheiden sich stark durch ihre Löslichkeit in siedendem Petroläther.

Vom α-Derivat wird 1 g von 20 ccm, vom β-Derivat 1 g von 120 ccm aufgenommen.

Benzyläther des α-Mesityloxims, $\begin{matrix}(CH_3)_2C{:}CH\,.\,\underset{\cdot\cdot}{C}\,.\,CH_3\\ N.O.CH_2.C_6H_5\end{matrix}$.

10 g α-Oxim werden in absolutem Alkohol gelöst, mit Natriumäthylat, welches 2.04 g Natrium enthält, vermischt und hierzu 11.2 g Benzylchlorid, durch wenig Alkohol verdünnt, gegeben, sodass die ganze Flüssigkeit etwa 150 ccm beträgt. Nach zweitägigem Stehen in der Kälte hat sich eine reichliche Menge Kochsalz abgeschieden und die Reaction ist annähernd beendet. Der Alkohol wird abdestillirt und der ölige Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat wird alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende, farblose, stark lichtbrechende Oel siedet im Vacuum unter 10—11 mm bei 131—132° und besitzt einen angenehmen Geruch. Spec. Gewicht 0.9844 bei 16°. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren nicht löslich. Von concentrirter Salzsäure wird es leicht aufgenommen. Das Chloroplatinat krystallisirt in schönen, gefiederten Nadeln.

0.2358 g des unter 10—11 mm bei 131—132° siedenden Oeles 14.2 ccm N (756 ccm, 19°).
0.2398 g Sbst.: 0.6718 g CO_2, 0.1818 g H_2O.
$C_{13}H_{17}NO$. Ber. N 6.90, C 76.85, H 8.37.
Gef. » 6.93, » 76.41, » 8.42.

Benzyläther des β-Mesityloxims, $\begin{matrix}(CH_3)_2C:CH\,.\,\underset{\cdot\cdot}{C}\,.\,CH_3\\ C_6H_5\,.\,CH_2.O.N\end{matrix}$.

In gleicher Weise bereitet; ist ebenfalls ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von nicht unangenehmem Geruch, welches unter 8—9 mm bei 129°, unter 10 mm bei 129—130° siedet. Spec. Gewicht 0.9877 bei 16°. Ausbeute fast quantitativ. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren nicht löslich. Von concentrirter Salzsäure wird es leicht aufgenommen. Das Chloroplatinat krystallisirt in schönen, goldgelben Prismen.

0.2153 g Sbst. des unter 8—9 mm bei 129° sied. Oeles gaben 13.7 ccm N (23°, 755 mm).
0.2549 g Sbst.: 0.7142 g CO_2, 0.1925 g H_2O.
$C_{13}H_{17}NO$. Ber. N 6.90, C 76.85, H 8.37.
Gef. » 7.18, » 76.42, » 8.39.

Spaltungsversuche mit den beiden isomeren Benzyläthern.

Beckmann[1]) hat gezeigt, dass *anti*-Benzylbenzaldoxim durch concentrirte Salzsäure in salzsaures *α*-Benzylhydroxylamin, welches Fehling'sche Lösung nicht reducirt, und *syn*-Benzylbenzaldoxim bei der gleichen Behandlung in Benzaldehyd und *β*-Benzylhydroxylamin, welches Fehling'sche Lösung stark reducirt, zerfällt. Analog sollten sich die beiden Benzyläther der Mesityloxime verhalten. Beim längeren Stehen (5 g in 50 ccm rauch. Salzsäure) in der Kälte verändern dieselben sich wenig; erwärmt man 2 Stdn. auf 100° im Einschlussrohr, so scheiden beide die gleiche Menge (1.3 g) eines Oels ab, das sich bei näherer Untersuchung als Benzylchlorid erwies. In der salzsauren Lösung ist bei beiden, neben einer reichlichen Quantität Salmiak und etwas Benzoësäure, ein stark Fehling'sche Flüssigkeit reducirender Körper enthalten, der aber wegen Mangel an Material nicht genau untersucht werden konnte. Nach diesen Ergebnissen scheinen sich jedoch die beiden Mesityloxime von den beiden Benzaldoximen verschieden zu verhalten.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die Oxime.

Mesitylnitrimin, $C_6H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2C:CH.\underset{\underset{N.NO_2}{\|}}{C}.CH_3$

Von Angeli und Rimini[2]) einerseits, Tiemann[3]) und Mahla[4]) andererseits, ist die Beobachtung gemacht worden, dass einige Oxime der Campherreihe mit salpetriger Säure unter Wasseraustritt reagiren. Gleichzeitig gelang es R. Scholl und G. Born[4]), auch aus Pinakolinoxim mit salpetriger Säure eine Verbindung darzustellen, welche sie als Nitrimin ansehen und deren Entstehung sie nach folgender Gleichung erklären:

$$\begin{matrix}(CH_3)\\(CH_3)_3C\end{matrix}\!\!>C:N.OH + HNO_2 = \begin{matrix}CH_3\\(CH_3)_3C\end{matrix}\!\!>C:N.NO_2 + H_2O.$$

Diese Substanz bildet kein Kaliumsalz und ist gegen Permanganat beständig.

Das Verhalten von salpetriger Säure zu stereoisomeren Oximen ist unseres Erachtens noch nicht untersucht worden. Beide Mesityloxime liefern nun mit Isoamylnitrit und Eisessig ein und dasselbe Nitrimin, das alkalistabile leicht und quantitativ, das säurestabile erst beim Erwärmen, nicht ohne geringe Zersetzungserscheinungen.

20 g *α*-Mesityloxim werden in 30 g Eisessig gelöst und dazu 25 g Isoamylnitrit unter Kühlung gegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Nitrimin in quantitativer Ausbeute ab. Aus 95-procentigem

[1]) Diese Berichte 22, 435; diese Berichte 22, 1534.
[2]) Gazz. chim. 25 [1], 406; 26 [1], 29, 84.
[3]) Diese Berichte 28, 1079; 29, 2807. [4]) Diese Berichte 28, 1361.

Alkohol krystallisirt es in prächtigen, weissen Nadeln — 1 g wird von 15—16 g bei Siedehitze aufgenommen —, die einen schwach bläulichen Schimmer besitzen. In Petroläther und Aether sind sie nicht, leicht in Essigester, heissem Wasser und absolutem Alkohol löslich. Von kochender Natronlauge wird die Substanz nicht verändert. Sie schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei ca. 155—156°. Ausbeute 24.5 g.

0.1927 g Sbst. (im Vacuum getr.): 32.5 ccm N (15°, 750 mm).
0.1508 g Sbst.: 0.2802 g CO_2, 0.0974 g H_2O.

$C_6H_{10}N_2O_2$. Ber. N 19.72, C 50.70, H 7.04.
Gef. » 19.59, » 50.68, » 7.18.

Behandelt man das β-Oxim mit Isoamylnitrit und Eisessig genau in der gleichen Weise, so tritt auch bei längerem Stehen in der Kälte keinerlei Reaction ein. Erwärmt man aber kurze Zeit im Wasserbade, bis sich Blasen zu entwickeln anfangen, und kühlt dann rasch in einer Kältemischung ab, so scheidet sich ebenfalls aus der braun gefärbten Reactionsflüssigkeit das Nitrimin ab. Die Ausbeute ist nicht quantitativ. Der Schmelzpunkt verändert sich nicht, wenn man gleiche Theile des aus α- und β-Oxim bereiteten Nitrimins zusammen verreibt.

Einwirkung von rauchender Salzsäure auf das Nitrimin.

10 g Nitrimin werden unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 40 ccm 40-procentiger Salzsäure gelöst. Die Lösung färbt sich vorübergehend intensiv blaugrün. Ist diese Färbung verschwunden und wird abgekühlt, so scheidet sich eine chlorhaltige Verbindung in dicken, weissen, glänzenden Blättern aus, welche, aus siedendem Ligroïn oder heissem Wasser umkrystallisirt, den Schmp. 48° anzeigt. In Aether ist dieselbe leicht löslich. Die Ausbeute beträgt ca. 11 g. Der Körper besitzt sehr merkwürdige Eigenschaften; er ist ausserordentlich stabil, beim Kochen mit Ammoniak oder Natronlauge bleibt er unverändert, durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure bis auf 120° wird er nicht angegriffen und fällt aus ihrer Lösung auf Zusatz von Wasser wieder aus. Das Chlor ist sehr fest gebunden, es lässt sich durch Kochen mit Silbernitrat weder in ammoniakalischer, noch saurer Lösung nachweisen. Durch Kochen mit Zinkstaub und Alkohol wird das Chlor allmählich herausgenommen. Die Substanz destillirt unter gewöhnlichem Druck unzersetzt. Nach den Resultaten der Analyse ist der Körper folgendermaassen entstanden:

$$(CH_3)_2C:CH.\underset{\substack{\|\\ N.NO_2}}{C}.CH_3 + 2\,HCl = C_6H_{10}N_2OCl_2 + H_2O$$
$$= [(CH_3)_2CCl.CHCl.C(:N.NO).CH_3](?)$$

0.2004 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.2693 g CO_2, 0.0933 g H_2O.
0.1553 g Sbst.: 18.4 ccm N (10°, 753 mm).
0.2026 g Sbst.: 0.2919 g AgCl.

$C_8H_{10}N_2OCl_2$. Ber. C 36.55, H 5.08, N 14.21, Cl 36.04.
Gef. » 36.65, » 5.17, » 14.11, » 35.64.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.2181 g Sbst., 18.18 g Benzol, Depression 0.322.
Ber. 197. Gef. 186.

Nach den stabilen Eigenschaften zu urtheilen, scheint ein cyclisches Product entstanden zu sein. Die nähere Untersuchung desselben behalten wir uns vor, auch sollen die stereomeren Methylcyclohexenonoxime unter ähnlichen Gesichtspunkten studirt werden.

---

203. C. Harries und F. Kaiser: Zur Kenntniss des Verhaltens von Mesityloxyd gegen Semicarbazid.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Scholtz[1]) hat das Semicarbazon des Mesityloxyds nach der Methode von Baeyer[2]), Thiele durch Zusammengeben äquimolekularer Mengen salzsauren Semicarbazids, Mesityloxyd und essigsauren Natriums in wässrig-alkoholischer Lösung bereitet. Er fand den Schmp. zu 156° und zeigte, dass das Semicarbazon bei der Destillation in einen isomeren Körper vom Schmp. 129° übergeht. Ueber die Gründe dieser Isomerie hat Scholtz sich bisher nicht geäussert, er hat aber bereits darauf aufmerksam gemacht, dass die direct aus Mesityloxyd gewonnene Verbindung, ihrer Semicarbazonnatur entsprechend, durch Säuren unter Wasseraufnahme in ihre Componenten zerlegt wird, während diese Spaltung bei der niedriger schmelzenden Modification nicht gelingt. Da beim Mesityloxyd das Auftreten von zwei stereoisomeren Oximen festgestellt wurde, war es möglich, dass auch diese Semicarbazone stereoisomer seien. Es scheint indessen hier keine Stereoisomerie, sondern Structurisomerie vorzuliegen. Der Körper vom Schmp. 156° ist das wahre Semicarbazon, während der andere vom Schmp. 129° eine Base ist, welche in Anbetracht ihrer Beständigkeit wahrscheinlich ringförmige Constitution besitzt, wie in folgenden Formeln angedeutet wird:

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2\dot{C}.CH_2.\ddot{C}.CH_3 \\ NH_2.CO.N\text{———}N \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} (CH_3)_2\dot{C}.CH:\dot{C}.CH_3 \\ HN\text{———}N.CO.NH_2. \end{array}$$

---

[1]) Diese Berichte 29, 610. [2]) Diese Berichte 27, 1918.

Auch E. Fischer und O. Knoevenagel[1]) haben bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mesityloxyd ein Pyrazolinderivat erhalten.

Einwirkung einer wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid auf Mesityloxyd.

Es ist gezeigt worden[2]), dass Mesityloxyd mit wässrigem, salzsaurem Hydroxylamin Diacetonhydroxylamin liefert. In ähnlicher Weise behandelten wir Mesityloxyd mit einer wässrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat in äquimolekularen Mengen und bemerkten, dass nach 12-stündigem Stehen in der Kälte das auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmende Mesityloxyd vollständig verschwunden war. Bei genauer Neutralisation mit Kaliumcarbonat schied sich nun in reichlicher Menge ein festes, basisch riechendes Product aus, welches den Schmp. 130—131° anzeigt und identisch ist mit dem durch Destillation des Semicarbazons gewonnenen Körper. Semicarbazon und Base unterscheiden sich besonders dadurch, dass letztere mit Pikrinsäure ein gut krystallisirendes Pikrat liefert, ersteres aber nicht. Um dasselbe zu bereiten, löst man das Product in Aether und fällt mit einer absolut ätherischen Lösung von Pikrinsäure. Lange, gelbe Säulen vom Schmp. 136—137°; sehr wenig löslich in Aether, wenig in kaltem, leicht in heissem Benzol und Alkohol.

0.1596 g Sbst. (im Vacuum getr.): 29.7 ccm N (18°, 760 mm).
0.1795 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.2693 g CO_2, 0.0708 g H_2O.

$C_7H_{13}N_3O, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 40.62, H 4.17, N 21.87.
Gef. » 40.92, » 4.38, » 22.09.

Das Mesityloxydsemicarbazon schmilzt übrigens, wenn man es mit Aether wäscht, nicht bei 156°, wie Scholtz angiebt, sondern etwas höher, bei 162—164° unter Zersetzung.

Andere ungesättigte Ketone reagiren ebenfalls mit salzsaurem Semicarbazid in wässriger Lösung.

Hierüber sollen ausführliche Untersuchungen angestellt werden. Es scheint dies eine technisch wichtige Methode zu sein, um zu einheitlichen Semicarbazidderivaten zu gelangen.

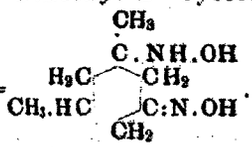
[1]) Ann. d. Chem. 239, 194. [2]) Diese Berichte 31, 1808.

204. C. Harries und I. Matfus: Ueber die Oxaminooxime einiger Cyclohexenone.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Es ist das Verdienst von E. Knoevenagel, die Cyclohexenone[1]) der Bearbeitung leicht zugänglich gemacht zu haben. Nach der von ihm gegebenen Vorschrift wurden die für die folgenden Versuche als Ausgangsmaterial dienenden Ketone dargestellt.

Oxaminooxim des 3.5-Dimethyl-Δ^3-Cyclohexenons,



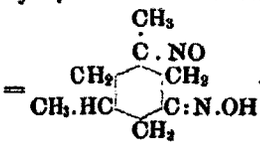
$C_8H_{16}N_2O_2$ =

4 g Dimethylcyclohexenon werden mit einer Auflösung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin — bereitet aus 4.5 g salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in 20 ccm Methylalkohol, und 1.4 g Natrium, gelöst in 14 ccm Methylalkohol — versetzt. Am andern Tage krystallisirt bereits eine erhebliche Menge des Oxaminooxims in schönen Nadeln vom Schmp. 155—158° aus, während die Mutterlauge eine blaugrüne Färbung annimmt. Durch Eindampfen der Mutterlauge im Vacuum gewinnt man noch mehr von diesem Körper. Ausbeute 2.5 g oder 50 pCt. der Theorie. Die Substanz kann aus heissem Wasser — 1 g wurde von 10 ccm bei Siedehitze aufgenommen — umkrystallisirt werden. In verdünnten Säuren und Alkalien löst sie sich leicht, oxydirende Mittel wie concentrirte Salpetersäure oder Quecksilberoxyd färben ihre Lösung in Wasser intensiv blau unter Bildung des später beschriebenen Nitrosokörpers. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Oxaminoxim in Dimethylcyclohexenonoxim und Hydroxylamin. Der analoge Zerfall ist zuerst von Wallach[2]) beim Carvenonoxaminoxim beobachtet worden.

0.1259 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.2578 g CO_2, 0.1076 g H_2O.
0.1863 g Sbst.: 26.1 ccm N (759 mm, 20°).

$C_8H_{16}N_2O_2$. Ber. C 55.81, H 9.30, N 16.27.
Gef. » 55.83, » 9.49, » 16.14.

Nitrosodimethylcyclohexanonoxim,



$C_8H_{14}N_2O_2$ =

Das Oxaminoxim wird in Methylalkohol gelöst und in der Siedehitze so lange mit überschüssigem, gelbem Quecksilberoxyd behandelt,

[1]) Ann. d. Chem. 281, 25. [2]) Ann. d. Chem. 277, 125.

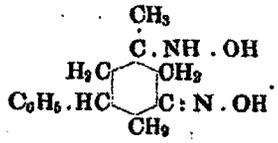
als dasselbe noch reducirt wird. Die blaue Flüssigkeit scheidet beim Erkalten den Nitrosokörper in blau gefärbtem Zustande aus. Das Nitrosooxim wird von den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, leicht aufgenommen. Zur Reinigung wird es daher mit Petroläther ausgekocht und dann mit wenig Methylalkohol so lange gewaschen, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Der Zersetzungspunkt der Substanz liegt bei 125°, indem sie sich bereits bei 102° blau färbt. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt sie sich unter Gasentwickelung. Neutralisirt man nachher die Lösung mit Soda, so krystallisirt eine weisse Verbindung vom Schmp. 70—76° heraus, die mit dem Knoevenagel'schen Dimethylcyclohexenonoxim [1]) identisch zu sein scheint.

0.1561 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.3207 g CO_2, 0.1178 g H_2O.
0.1242 g Sbst.: 17.6 ccm N (759 mm, 20°).

$C_8H_{14}N_2O_2$. Ber. C 56.48, H 8.23, N 16.46.
Gef. » 56.03, » 8.38, » 16.29.

3-Methyl-5-Phenyl-Δ^2-Cyclohexenonoxaminoxim,

$C_{13}H_{18}N_2O_2$ =



Die Bereitungsweise dieser Verbindung ist genau die gleiche wie diejenige des Dimethylcyclohexenonoxaminoxims. Schon nach mehrstündigem Stehen krystallisirt ein Theil der Substanz aus; der Rest wird durch Eindampfen und Extrahiren des öligen Rückstandes mit Benzol gewonnen. Aus 9 g Methylphenylcyclohexenon erhielten wir ca. 7 g Oxaminooxim oder 55 pCt. der Theorie. Dasselbe krystallisirt in farblosen Prismen, welche aus Benzol gereinigt — 1 g wird von 8 g Benzol bei Siedehitze aufgenommen — bei langsamem Erhitzen bei 151—152°, bei schnellem Erhitzen bei 165° schmelzen. In ihren Eigenschaften gleicht diese Verbindung ganz der vorigen. Durch oxydirende Agentien wird sie leicht in den seine Lösungen intensiv blau färbenden Nitrosokörper übergeführt.

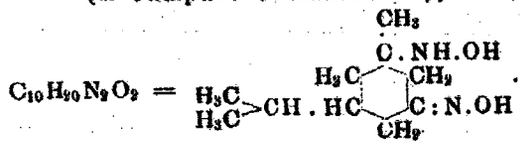
0.1465 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3573 g CO_2, 0.1016 g H_2O.
0.1969 g Sbst.: 20.4 ccm N (748 mm, 19°).

$C_{13}H_{18}N_2O_2$. Ber. C 66.66, H 7.69, N 11.96.
Gef. » 66.51, » 7.70, » 11.79.

---

[1]) Ann. d. Chem. 281, 114.

3-Methyl-5-Isopropyl-Δ^2-Cyclohexenonoxaminooxim (*m*-Campher-Oxaminooxim).



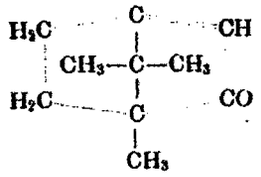
$C_{10}H_{20}N_2O_2$ =

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Hexenon ist nach 24 Stunden beendet. Die Isolirung ist die gleiche. Aus 5 g Hexenon erhielten wir 3.215 g oder 52 pCt. der Theorie. Das Oxaminooxim krystallisirt aus Benzol in schönen, prismatischen Nadeln, die bei 105° schmelzen. Es ist in verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich unter Abspaltung von einem Molekül Hydroxylamin ein öliges Oxim. Knoevenagel hat auch beim Methylisopropylcyclohexenon ein öliges Oxim beobachtet. Bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien giebt es die übliche Blaufärbung unter Bildung eines Nitrosokörpers.

0.1550 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.1405 g H_2O, 0.3404 g CO_2.
0.1244 g Sbst.: 15.2 ccm N (752 mm, 18°).
$C_{10}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 60.00, H 10.00, N 14.00.
Gef. » 59.89, » 10.07, » 14.03.

Wir haben noch das Isoacetophoron und das Camphenon auf die Oxaminooximreaction hin geprüft. Die Versuche über das Oxaminooxim des Isoacetophorons sind indessen noch nicht abgeschlossen.

Das Camphenon von Angeli[1]) ist nach der Bredt'schen Campherformel



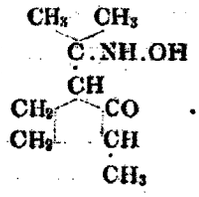
ein $\alpha\beta$-ungesättigtes Keton, und man sollte erwarten, dass es mit 2 Molekülen Hydroxylamin unter Bildung eines Oxaminooxims reagire. Wir konnten indessen nach unserer Methode kein solches Product erhalten. Da man nun bisher Erfahrungen über Oxaminooxime bei cyclischen Ketonen mit Kernbindung nicht gesammelt hat, kann aus diesem negativen Ergebniss vorläufig kein Rückschluss auf die Constitution des Camphenons selbst gezogen werden.

[1]) Diese Berichte 27, Ref. 590. Gazz. chim. 23 (2) 351; 24 (2) 318.

205. C. Harries und L. Matfus: Zur Constitution des Campherphorons.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Camphoronhydroxylamin,



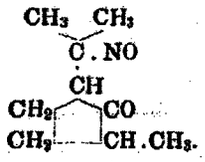
Königs und Eppens[1]) haben zuerst ein Oxim vom Campherphoron dargestellt, Kerp[2]), der diesen Versuch wiederholte, fand aber, dass dieses Oxim nicht die einfache Zusammensetzung besitzt, sondern stets ein Molekül Wasser enthält, welches sich durch Trocknen nicht entfernen lässt. Nach den von Kerp für das Campherphoronoximhydrat angegebenen Eigenschaften war nicht daran zu zweifeln, dass dasselbe kein Oxim, sondern ein Hydroxylamin wie das Pulegonhydroxylamin[3]) sei. Die Untersuchung hat diese Anschauung bestätigt. Bei der Bereitung des Oximhydrats aus rohem Campherphoron beobachteten wir, dass die Methoden von Königs, Eppens und Kerp nicht vortheilhaft zur Erlangung einer guten Ausbeute sind. Eine reichlichere Ausbeute erhielten wir, als wir das vorzügliche, von Beckmann und Pleissner[4]) zur Gewinnung des Pulegonhydroxylamins angewendete Verfahren auf das Campherphoron übertrugen.

Je 5 g Campherphoron (zweimal im Vacuum destillirt) werden mit 3 g salzsaurem Hydroxylamin, 3.62 g Natriumbicarbonat, 8 g gewöhnlichem Aether und 2.5 g 90-proc. Alkohol 2 Stunden am Wasserbade unter Rückfluss gekocht. Die filtrirte Lösung wird darauf langsam im Vacuum verdunstet. Nach ca. 2 Stunden ist der Rückstand zu einem Krystallbrei erstarrt, aus dem die Krystalle durch Digeriren mit absolutem Aether in rein weissem Zustande abgeschieden werden. Durch Wiederholung dieser Procedur gewinnt man schliesslich aus 5 g rohem Campherphoron 3 — 3.5 g Hydroxylamin. Das auf diesem Wege erhaltene Product stimmt in seinen Eigenschaften durchaus mit den von Königs, Eppens und Kerp für dasselbe angegebenen überein. Der Schmelzpunkt liegt bei 119—120°. Die Substanz reducirt beim

[1]) Diese Berichte 26, 810.
[2]) Ann. d. Chem. 290, 144.
[3]) Harries und Röder, diese Berichte 31, 1808.
[4]) Ann. d. Chem. 261, 5.

mässigen Erwärmen Fehling'sche Flüssigkeit und giebt beim Kochen ihrer Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd die charakteristische Blaufärbung. Letztere Reaction deutet mit Sicherheit darauf hin, dass die Hydroxylamingruppe sich an die doppelte Bindung in β-Stellung zum Carbonyl an ein tertiäres Kohlenstoffatom angelagert hat. Das von Kerp bereits analysirte Oxalat, welches man am besten durch Fällen einer Lösung des Campherphoronhydroxylamins in absolutem Aether mit einer solchen von wasserfreier Oxalsäure in absolutem Aether erhält, schmilzt bei 154°.

7-Nitrosodihydrocampherphoron,



Zum weiteren Beweis für die Richtigkeit unserer Auffassung der Constitution des Camphoronhydroxylamins stellten wir durch Oxydation daraus den Nitrosokörper selbst dar. Hier hat sich die von O. Piloty und Ruff[1]) ausgearbeitete Methode am geeignetsten erwiesen. 2.2-Camphoronhydroxylamin werden mit 4.63 g concentrirter Schwefelsäure mit 10 g Wasser verdünnt, vermischt, dazu lässt man unter guter Kühlung eine Auflösung von 2.33 g Kaliumbichromat in 20 ccm Wasser vorsichtig zutropfen. Aus der Reactionsflüssigkeit wird der Nitrosokörper sogleich mit Wasserdämpfen übergetrieben, derselbe erstarrt in der Vorlage zu einem schönen, blauen Krystallkuchen. Ausbeute 1.7 g oder 83 pCt. der Theorie. Das Nitrosodihydrocamphoron ist in Alkohol, Aether, Petroläther löslich, am besten wird es durch Waschen mit wenig Methylalkohol gereinigt, es wird dann ganz weiss, sintert bei 73° und schmilzt bei 80—82° mit blauer Farbe. Von verdünnten Säuren wird es in der Kälte nicht, von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure dagegen leicht unter Gasentwickelung aufgenommen.

0.167 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.3893 g CO_2, 0.1323 g H_2O.

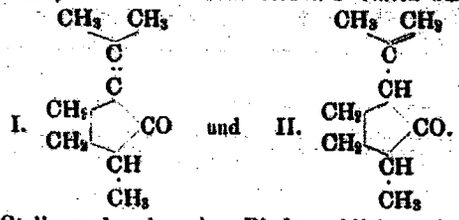
0.1978 g Sbst.: 14.7 ccm N (21°, 748 mm).

$C_9H_{15}NO_2$. Ber. C 63.90, H 8.87, N 8.28.
Gef. » 63.57, » 8.80, » 8.49.

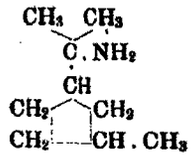
Aus diesen Ergebnissen der Untersuchung lassen sich einige Rückschlüsse auf die Constitution des Campherphorons selbst ziehen. Durch die Arbeiten von Königs und Eppens ist mit Gewissheit festgestellt worden, dass das Campherphoron ein Derivat des Cyclo-

[1]) Diese Berichte 31, 222.

pentans mit einer Methyl- und Propenyl-Gruppe in der Seitenkette ist. Nach Bredt[1]) wird dies in den beiden Formeln ausgedrückt:



Nur die Stellung der doppelten Bindung blieb noch aufzuklären. Da nun Campherphoron mit Hydroxylamin ein wahres Hydroxylaminderivat und kein Oxim liefert, so ist festgestellt, dass sich die doppelte Bindung in α-β-Stellung zum Carbonyl, und nicht, wie in Formel II, in β-γ-Stellung befinden kann. Zum Schluss machen wir noch darauf aufmerksam, dass die Formeln der von Kerp seinerzeit hergestellten Derivate des Camphoronhydroxylamins einiger Revision bedürfen, so hat das durch Reduction erhaltene Amin nunmehr die Constitution



u. s. w.

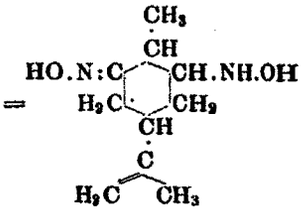
---

206. C. Harries und F. Mayrhofer: Ueber das Oxaminocarvoxim und seine Ueberführung in Dihydrocarvyldiamin.

(Eingegangen am 1. Mai.)

In einer kurzen Abhandlung[2]), »Oxydation des Oxaminocarvoxims« betitelt, ist bereits eine Beschreibung der Bereitungsweise des Oxaminocarvoxims gegeben.

Oxaminocarvoxim, $C_{10}H_{18}N_2O_2$ =



Besser wird diese Verbindung nach folgendem Verfahren in reinem Zustand erhalten: 100 g Carvol werden mit einer aus 92.66 g

[1]) Ann. d. Chem. 289, 9; s. a. Semmler, diese Berichte 25, 3520.

[2]) Diese Berichte 31, 1810.

Hydroxylaminchlorhydrat und 30.6 g Natrium gewonnenen methylalkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin in zusammen 1300 ccm Methylalkohol 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenem Gefäss stehen gelassen. Darauf wird der Methylalkohol im Vacuum bei 40° Heizbadtemperatur möglichst vollständig abdestillirt. Der lichtgelbe, syrupöse Rückstand wird in 750 ccm absolutem Aether aufgenommen, filtrirt und hierzu eine Auflösung von 50.8 g wasserfreier Oxalsäure in 500 ccm absolutem Aether gegeben. Fast momentan erstarrt die ganze Masse zu einem weissen Krystallbrei. Die Ausbeute an diesem Oxalat beträgt ca. 170 g. Zur weiteren Verarbeitung empfiehlt es sich nicht, dasselbe zu trocknen, weil es dann schwer löslich wird. Man nimmt es vielmehr im feuchten Zustande in $1^1/_2$ L Wasser von höchstens 40° auf und salzt die Base mit 1 kg Kaliumcarbonat aus. Dieselbe wird mit Aether ausgeschüttelt und hinterbleibt nach dem Verdunsten desselben als lichtgelber Syrup (Ausbeute ca. 100—110 g), der *dann in kaltem Wasser schwer löslich* wird; 1 g wird von 20 ccm bei Siedehitze aufgenommen. Bei der Darstellung des Oxaminoxims aus dem Oxalat hat man besonders darauf zu achten, dass das Oxalat in wässriger Lösung nicht zu *stark erwärmt wird*, da sich dasselbe sonst in Carvoxim und Hydroxylamin unter Bildung anderer unerfreulicher Syrupe zersetzt. Wird das unter den angegebenen Cautelen bereitete lichtgelbe Product im Vacuumexsiccator getrocknet, so erstarrt es allmählich im Verlauf von einigen Tagen ganz und gar zu einer weissen, aus undeutlich ausgebildeten, verfilzten Nädelchen oder Drusen bestehenden harten Krystallmasse. An der Luft wird dieselbe schnell schmierig. Der Schmelzpunkt liegt etwas undeutlich bei 60—65°, ein anderes Präparat gab den Schmp. 83—84°, wurde aber nur einmal erhalten. Es ist in Benzol, Alkohol, Aether leicht löslich und wird von verdünnten Säuren und Alkalien spielend aufgenommen. Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte stark reducirt. Die Analyse zeigt, dass ein reines Product vorliegt.

0.1915 g Sbst.: 0.4244 g CO_2 und 0.1562 g H_2O.

0.2168 g Sbst.: 27.2 ccm N (21.5°, 759.5 mm).

$C_{10}H_{18}N_2O_2$. Ber. C 60.66, H 9.09, N 14.14.
Gef. » 60.44, » 9.06, » 14.31.

In geringer Menge ist das Oxaminoxim unter vermindertem Druck unzersetzt destillirbar. In grösseren Quantitäten siedet es unter 6—7 mm Druck bei 190°, einige Tropfen gehen unzersetzt über und dann kocht die ganze Masse explosionsartig auf, indem sie ein schwarzes, colophoniumartiges Pech hinterlässt.

Pikrat und Oxalat sind bereits früher beschrieben worden. Das Chlorhydrat wird als weisse, hygroskopische Masse erhalten durch

Sättigen einer ätherischen Lösung der Base mit Salzsäuregas in der Kälte.

Dibenzoyloxaminocarvoxim, $C_{10}H_{16}N_2O_2(CO\,C_6H_5)_2$, gewinnt man nach der Schotten-Baumann'schen Methode als weisses, undeutlich krystallinisches Pulver, welches mit Petroläther gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt — 1 g löst sich in 20 ccm bei Siedehitze — bei 171—172° schmilzt.

0.2184 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.5572 g CO_2, 0.1174 g H_2O.
0.1604 g Sbst.: 9.9 ccm N (19°, 766.7 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O_4$. Ber. C 70.93, H 6.40, N 6.89.
Gef. » 71.21, » 6.11, » 7.20.

Diphenylcyanatverbindung, $C_{10}H_{16}N_2O_2(CO.NH.C_6H_5)_2$. Durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen Base und Phenylcyanat in absolutem Aether nach Goldschmidt erhalten; krystallisirt in warzenförmigen Drusen, welche, aus Petroläther oder Ligroïn gereinigt, bei 96—97° schmelzen, indem sie schon bei 80° zu sintern anfangen.

0.1674 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.4064 g CO_2 und 0.0989 g H_2O.
0.1343 g Sbst.: 15.5 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{24}H_{28}N_4O_4$. Ber. C 66.05, H 6.42, N 12.84.
Gef. » 66.21, » 6.56, » 13.19.

Die Phenylsenfölverbindung krystallisirt aus Methylalkohol in langen, prächtigen Nadeln vom Schmp. 142—143°.

Oxydationsversuche mit dem Oxaminooxim.

Nachdem wir die Eigenschaften des wahren Oxaminocarvoxims kennen gelernt hatten, lag es nahe, das Dihydroxylaminderivat, welches O. Wallach und Schrader[1]) früher in den Händen gehabt haben, damit zu vergleichen. Die genannten Forscher berichten darüber, »wenn die ätheralkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Carvoxims verdampft wird, hinterbleibt ein dicker Syrup, der beim Aufbewahren zäher wird und eventuell nach monatelangem Stehen erhärtet. In diesem Stadium mit kaltem Aether übergossen, wird die Masse von diesem Lösungsmittel nur noch theilweise leicht gelöst. Es bleibt ein weisser Rückstand, der, mit sehr viel heissem Aether aufgenommen, bei langsamem Verdunsten desselben krystallinisch herauskommt. Beim Umkrystallisiren wurde ein zwischen 170—173° schmelzendes Product erhalten; durch fortgesetztes Umkrystallisiren konnte der Schmelzpunkt auf 174—175° erhöht werden«.

Folgende Analysen werden dafür angegeben.

$C_{10}H_{18}N_2O_2$. Ber. C 60.56, H 9.11.
Gef. I. » 61.87, II. 61.97, III. 60.39, I. » 8.94, II. 9.08, III. 8.74.
N 14.17.
IV. » 14.04, V. 14.65.

[1]) Ann. d. Chem. 279, 368.

Analyse III und IV stammen von dem bei 174—175° schmelzenden Product.

Wie man sieht, stimmen diese Analysen mit Ausnahme derjenigen des Stickstoffs weder unter einander noch gut mit den für $C_{10}H_{18}N_2O_3$ berechneten Werthen überein. Ausserdem steht die Angabe im Widerspruch mit unseren Erfahrungen, dass das Oxaminoxim in Aether schwer löslich ist und sich dadurch isoliren lässt.

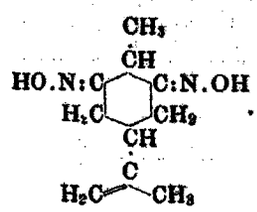
Wir glauben nun die Verbindungen, welche Wallach und Schrader in den Händen gehabt haben, für das Gemisch von Körpern erklären zu können, welches durch Oxydation des Oxaminocarvoxims durch den Sauerstoff der Luft entsteht und dessen schon früher (Diese Berichte 51, 1810) Erwähnung geschehen ist. Dasselbe kann durch Waschen mit Aether gereinigt werden, wie Wallach und Schrader angegeben haben. Während der gelbe Syrup beim Stehen an der Luft sich bräunt und langsam oxydirt, aber selbst nach längerer Zeit (vier bis sechs Wochen) noch Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt, wird die ätherische Lösung schon beim Stehen im nicht verschlossenen Gefäss in kurzer Zeit, nach 14 Tagen in beträchtlicher Menge, in das Oxydationsgemisch verwandelt. Beschleunigen kann man dies, wenn man durch die Lösung Luft hindurchsaugt.

10 g Oxaminoxim wurden in 500 g Aether gelöst und in der beschriebenen Weise behandelt. Nach vier Tagen konnten 6.3 g Oxydationsproduct durch Waschen mit Aether isolirt werden, welches zwischen 150—170° schmilzt. Der Rückstand bestand aus einem dunkelgefärbten, fadenziehenden Oele, welches Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt.

Dies Verfahren haben wir auch im Grossen angewandt und bessere Ausbeuten erhalten, als wenn wir nach der früheren Methode, Erhitzen der wässrigen Lösung des Oxaminoxims mit gelbem Quecksilberoxyd, arbeiteten.

Seinerzeit ist angegeben worden, dass das bei der Oxydation erhaltene Product ein Gemisch von mindestens zwei Körpern ist. Löst man die Rohsubstanz in absolutem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten schöne Krystalle ab, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus dem gleichen Lösungsmittel constant unter Zersetzung bei 193—194° bei schnellem Erhitzen, bei langsamem Erwärmen bei 188° schmelzen. 1 g der schräg abgeschnittenen Prismen wird von ca. 15—16 ccm siedendem Alkohol aufgenommen. Sie lösen sich leicht in verdünnten Alkalien und Säuren und reduciren beim Erwärmen stark Fehling'sche Flüssigkeit. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird alles Hydroxylamin abgespalten und das Diketon, welches früher beschrieben wurde, vom Schmelzpunkt 194°, gebildet. In diesem Oxydationspro-

duct vom Schmp. 193—194°, liegt das wahre Dioxim der folgenden Formel vor:



0.1914 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4805 g CO_2, 0.1405 g H_2O.
0.2028 g Sbst.: 25.4 g N (23.5°, 760 mm).

$C_{10}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 61.22, H 8.16, N 14.29.
Gef. » 61.34, » 8.15, » 14.26.

Dibenzoylkörper des Dioxims, $C_{10}H_{14}(N.O_2C.C_6H_5)_2$.

Nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren dargestellt; schmilzt, aus Benzol und Petroläther umkrystallisirt, bei 118—120° unter Zersetzung.

0.1486 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.3871 g CO_2, 0.0798 g H_2O.
$C_{24}H_{24}N_2O_4$. Ber. C 71.28, H 5.94.
Gef. » 71.05, » 5.96.

Aus der Mutterlauge des Dioxims vom Schmp. 194° erhält man einen anderen Körper, der undeutlich bei 153—155° schmilzt. Derselbe, früher als Hauptproduct der Oxydation beschrieben, besitzt nach der Stickstoffbestimmung ebenfalls die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}N_2O_2$. Die Stickstoffbestimmungen sind aber hier nicht allein entscheidend; die Kohlenwasserstoffanalysen ergaben etwas abweichende Resultate, welche anzeigen, dass dieser Körper nicht isomer mit dem anderen ist. Da die Verbindung nur in geringerer Quantität, wie nachträglich festgestellt wurde, auftritt, wurde sie nicht weiter untersucht. Hinzuzufügen ist noch, dass sie beim Erwärmen ebenfalls Fehling'sche Lösung reducirt.

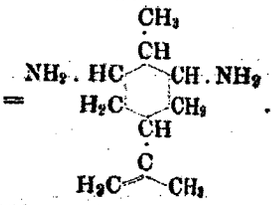
Wir haben noch eine ganze Reihe von Oxydationsversuchen mit dem Oxaminooxim angestellt:

Alkalische Ferricyankalilösung, berechnete Mengen chromsaures Kalium und Schwefelsäure, geben ebenfalls das Dioximgemisch, aber bedeutend unreiner, als nach dem oben mitgetheilten Verfahren; Fehling'sche Lösung in der Kälte führt zu einer kupferhaltigen Substanz. Interessant ist das Verhalten von Permanganat. 5 g Oxaminooxim wurden in der gerade genügenden Menge Natronlauge gelöst und dazu 2.65 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser unter guter Kühlung gegeben. Nach dem Abfiltriren des Braunsteins wurde das weingelbe Filtrat mit 50-procentiger Essigsäure genau neutralisirt, wobei sich das Oxydationsproduct abschied. Dasselbe war Carvoxim vom Schmp.

71°. Durch Permanganat wird also die Hydroxylamingruppe einfach eliminirt. Die Oxydation mit Quecksilberoxyd ist früher beschrieben worden.

Reduction des Oxaminocarvoxims.

Dihydrocarvyldiamin, $C_{10}H_{20}N_2$ =



20 g Oxaminocarvoxim werden in 700 ccm Alkohol gelöst und hierin 56 g Natrium eingetragen. Die Base wird mit Wasserdampf abgetrieben, die alkoholisch-wässrigen Filtrate genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und eingedampft. Aus dem Sulfat wird das Diamin mit starker Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleiben 11.5 g eines dicken Oeles, welches zur Entfernung einer ge-

Das Chloroplatinat ist sehr leicht löslich in Wasser und undeutlich krystallinisch. Das Chloroaurat krystallisirt in etwas weniger löslichen, langen Nadeln.

Das Pikrat wird durch Zusammengeben einer ätherischen Lösung der Base mit einer solchen von Pikrinsäure in Aether-Alkohol gewonnen. Das gelbe Pulver wird von Alkohol leicht aufgenommen und durch heisses Wasser zersetzt, es beginnt bei 229° zu verkohlen und schäumt auf bei 250°.

0.2069 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.3215 g CO_2, 0.0817 g H_2O.

0.1207 g Sbst.: 18.6 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{22}H_{16}N_8O_{14}$. Ber. C 42.17, H 4.15, N 17.89.
Gef. » 42.37, » 4.88, » 17.71.

Die Dibenzoylverbindung, nach der Schotten-Baumann-schen Methode dargestellt, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, ein weisses Pulver vom Schmp. 275—276°.

0.1532 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4294 g CO_2, 0.105 g H_2O.

0.1902 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{21}H_{28}N_2O_2$. Ber. C 76.59, H 7.44, N 7.44.
Gef. » 76.44, » 7.61, » 7.67.

Als Nebenproduct beobachteten wir einen bei 123° schmelzenden Körper.

Diphenyldihydrocarvyldiamindiharnstoff, $C_{10}H_{16}(NH.CO.NH.C_6H_5)_2$.

Durch Zusammengeben berechneter Mengen Base und Phenylcyanat (2 Mol.-Gew.) in absolut-ätherischer Lösung gewonnen. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Präparat schmilzt bei 214—216°.

0.1898 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.4921 g CO_2, 0.1300 g H_2O.

0.1433 g Sbst.: 16.9 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{24}H_{30}N_4O_2$. Ber. C 70.93, H 7.38, N 13.79.
Gef. » 70.71, » 7.61, » 13.56.

Diphenyldihydrocarvyldiamindithioharnstoff, $C_{10}H_{16}(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$.

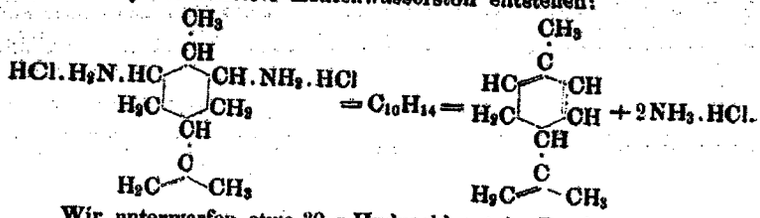
Durch Zusammengeben berechneter Mengen Base und Phenylsenföl (2 Mol.-Gew.) in Methylalkohol erhalten und mit Aether gewaschen, schmilzt der Thioharnstoff bei 179—180°; er ist schwer löslich in Alkohol und Benzol.

0.1628 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.3919 g CO_2, 0.1039 g H_2O.

0.1716 g Sbst.: 18.9 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{24}H_{30}N_4S_2$. Ber. C 65.75, H 6.84, N 12.76.
Gef. » 65.66, » 7.62, » 12.65.

Bei der trocknen Destillation des Hydrochlorates sollte ein dem Cymol isomerer Kohlenwasserstoff entstehen:



Wir unterwarfen etwa 30 g Hydrochlorat in Portionen je 5 g der trocknen Destillation. Dieselbe verläuft anscheinend ganz glatt, indem weisser Salmiak als Rückstand verbleibt und ein gelbliches Oel übergeht. Dasselbe, ca. 8 g, mit verdünnten Säuren durchgeschüttelt und getrocknet, sott bei ca. 170—175°, entfärbte Brom und Permanganatlösung, bestand aber zum grösseren Theil aus Cymol. Wallach[1]) hat bei der gleichen Destillation des Dihydrocarvylaminchlorhydrates Terpinen, $C_{10}H_{16}$, und ebenfalls Cymol erhalten. Wir haben vorläufig die Untersuchung dieses interessanten Kohlenwasserstoffes, weil das Ausgangsmaterial in grösseren Mengen schwer zu beschaffen ist, aufgeben müssen.

H. Goldschmidt[2]) hat gefunden, dass bei der Reduction des Carvoxims mit Zinkstaub und Essigsäure zwei isomere Carvylamine entstehen, welche er durch die verschiedene Löslichkeit der Nitrate trennen konnte. Auch bei der Reduction des Oxamincarvoxims mit Natrium und Alkohol entsteht ein isomeres Basengemisch, welches man mittels der Nitrate scheiden kann. Das Diamin, welches sich als Hauptproduct bildet, ist oben beschrieben worden; über das beigemengte Isomere werden wir in Kürze berichten.

207. A. Wohl und L. Neuberg: Ueber die Darstellung des Acroleïns.

[Mittheilung aus dem I. Berliner chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. April.)

Vor einiger Zeit hat A. Wohl die Synthese des *r*-Glycerinaldehydes vom Acroleïn aus beschrieben. Die Fortführung dieser Untersuchung, insbesondere die Versuche zur Spaltung des Glycerinaldehydes in seine stereoisomeren Componenten, erforderten grosse Mengen des Ausgangsmaterials, und es erschien deshalb wünschenswerth, ein bequemeres und ergiebigeres Darstellungsverfahren für Acroleïn aus-

[1]) Ann. d. Chem. 275, 125. [2]) Diese Berichte 30, 2069.

zuarbeiten, als das gebräuchliche, durch Wasserabspaltung aus dem Glycerin mittels Kaliumbisulfat. Die letztgenannte Substanz hat als Entwässerungsmittel den Nachtheil, dass die darin enthaltene freie Schwefelsäure als Oxydationsmittel zerstörend auf die organische Substanz einwirkt. Ferner wird auch durch die in grossen Mengen entwickelte schweflige Säure, die in's Destillat übergeht, die Reindarstellung des Acroleïns erheblich erschwert. Beides schien vermeidbar durch Verwendung von Borsäureanhydrid an Stelle des Bisulfates.

Es wurden 40 g Glycerin mit 15.2 g gepulvertem Borsäureanhydrid gut gemischt und aus einer Metallretorte rasch destillirt. Neben Wasser ging ein gelbbraunes Oel über, aus dem durch mehrfache Destillation und Trocknen mittels Chlorcalcium 12.5 g = 51.8 pCt. der Theorie an noch etwas gelblichem, sonst aber reinem Acroleïn erhalten wurde. Die Destillation verläuft unter den angegebenen Bedingungen ohne wesentliches Steigen der Masse, während bei anderen Mengenverhältnissen auf Glycerin berechnet eine kleinere Ausbeute erhalten wird und lästiges Schäumen auftritt, das durch Beimischen von Sand oder Eisenspähnen nicht zu beseitigen ist.

Weitere Versuche zeigten, dass statt des Anhydrids mit wesentlich gleichem Erfolge auch die weit wohlfeilere Borsäure benutzt werden kann. $^1/_2$ kg Glycerin und $^1/_3$ kg Borsäure (kryst.) werden in einer Metallretorte[1]) von ca. 3 L Inhalt zunächst bei geöffnetem Deckel erhitzt, so lange Wasserdämpfe entweichen und bis sich die Masse zu schwärzen beginnt[2]). Dabei entweicht mit den Wasserdämpfen etwas Glycerin und Borsäure, aber kein Acroleïn, da zur Zersetzung der intermediär entstehenden Borsäureglycerinverbindung sehr viel höhere Temperatur erforderlich ist. Nach dem Erkalten wird die Retorte geschlossen und zur Erhöhung der Heizwirkung mit einem Schornstein aus Asbestpappe umgeben, mit dem Kühler verbunden und mittels zweier Zehnbrenner erhitzt. So lässt sich die Destillation in etwa $^3/_4$ Stunden beendigen und liefert 154 g Acroleïn = 50.5 pCt. der Theorie[3]).

---

[1]) Am besten aus Gusseisen, möglichst dünnwandig gegossen; z. B. ein gewöhnlicher Papin'scher Topf, dessen Deckel durch eine dünne, in die Rille eingeklopfte Asbestschnur angedichtet wird.

[2]) Die Schmelze aus Glycerin und Borsäure lässt sich in verschlossenen Gefässen aufbewahren und jederzeit mit der angegebenen Ausbeute auf Acroleïn verarbeiten.

[3]) Der Retorteninhalt bildet, wenn die Destillation zu Ende geführt ist, eine spröde, schwarze, wie Retortenkohle aussehende Masse, die sich leicht von den Wänden ablöst und durch Auskochen mit Wasser eine beträchtliche Menge Borsäure zurückliefert. Aber auch abgesehen von diesem Umstande stellt sich der Preis der Rohmaterialien pro 1 kg Acroleïn nur auf 3—4 Mk., wenn Rohglycerin zur Destillation verwendet wird.

Ist die Temperatur nicht hoch genug und die Destillation zu langsam, so setzt sich übergehende Borsäure leicht im Kühler fest und führt zu lästigen Verstopfungen. Zum Auffangen des Destillates dient zweckmässig ein Blechkessel, wie er im Laboratorium für die Entwickelung von Wasserdampf gebräuchlich ist. Derselbe wird mit Kältemischung umgeben und durch einen fast bis zum Boden reichenden Vorstoss mit dem Kühler verbunden. An dem seitlich ansitzenden Blechröhrchen wird mittels Gummischlauch ein Glasrohr befestigt, das bis in die Schornsteinöffnung des Abzuges reicht. So wird jede Belästigung durch den Geruch des Acroleïns vermieden. Das Destillat wird zur Reinigung einmal für sich und zweimal über Chlorcalcium destillirt.

Berichtigungen.

Jahrg. 32, Heft 6, S. 849, Z. 10 v. u. lies: 1,4-Di-*o*-Nitranilin-pentan statt 1,4-Di-Nitranilin-*o*-pentan.

» 32, » 6, » 849, » 14 v. u. » 1,4-Di-*o*-Toluidin-pentan statt 1,4-Di-Toluidin-*o*-pentan.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.